



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102000900864221
Data Deposito	21/07/2000
Data Pubblicazione	21/01/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	60	C		

Titolo

MESCOLA DI GOMMA VULCANIZZABILE CONTENENTE SILICE E FINALIZZATA ALLA PRODUZIONE DI FASCE DI BATTISTRADA PER PNEUMATICI.

D E S C R I Z I O N E

del brevetto per invenzione industriale
di BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE S.P.A.
di nazionalità italiana,
con sede a 00129 ROMA - VIA DEL FOSSO DEL SALCETO, 13/15
Inventori: MASSI Stefano, STRAFFI Paolo

*****10**2000A 000725

La presente invenzione è relativa ad un mescola
contenente silice finalizzata alla produzione di fasce
battistrada per pneumatici, in particolare per
pneumatici per vetture da trasporto passeggeri.

Qui e nel seguito:

- con il termine di "silice" si intende un agente
rinforzante a base di biossido di silicio;

- con il termine di "mescola contenente silice" si
intende una mescola contenente diversi agenti
rinforzanti, i quali comprendono sicuramente della
silice;

- con il termine di "allumina" si intende un agente
rinforzante a base di ossido di alluminio, idrossido di
alluminio e loro miscele;

- con il termine di "base polimerica a catena
insatura reticolabile" si intende un qualsiasi polimero
non reticolato naturale o sintetico in grado di assumere
tutte le caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/DM

tipicamente assunte dagli elastomeri in seguito a reticolazione (vulcanizzazione) con sistemi a base di zolfo; e

- con il termine "nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento" si intende un qualsiasi nero di carbonio presentante un determinato grado ASTM e modificato in modo tale da indurre, in una mescola ASTM D3186, una diminuzione in percentuale maggiore o uguale allo 8% del valore di TanD a 70°C rispetto al valore di TanD a 70°C riscontrato per la medesima mescola ASTM D3186 comprendente del nero di carbonio presentante il medesimo grado ASTM e privo di modificazioni, il quale sarà indicato con il termine "nero di carbonio standard"; la mescola ASTM D3186 considerata comprende come base polimerica EUROPRENE S1500 dell'ENICHEM Italia (100 phr), 50 phr di nero di carbonio e 0 phr di olio.

Nel campo della produzione di mescole per fasce battistrada di pneumatici, è noto di utilizzare cariche rinforzanti, in cui il nero di carbonio è stato sostituito parzialmente o totalmente con agenti rinforzanti di tipo inorganico quali gesso, talco, caolino, bentonite, biossido di titanio, silicati di vario tipo e, soprattutto, silice.

L'utilizzo della silice in sostituzione al nero di carbonio consente di ottenere dei notevoli miglioramenti

sia rispetto alla resistenza offerta al rotolamento, sia rispetto alla tenuta sul bagnato. Allo stesso tempo, tuttavia, si riscontra che le mescole contenenti silice presentano degli inconvenienti derivanti sia dalla loro scarsa resistenza all'abrasione, sia dalla loro elevata resistività elettrica. Ovviamente, tali inconvenienti sono maggiormente accentuati nelle mescole presentanti un elevato contenuto di silice, come ad esempio le mescole destinate alla produzione di fasce battistrada di pneumatici per vetture da trasporto passeggeri.

Come è noto, è importante che i pneumatici per veicoli presentino, unitamente alle caratteristiche relative alle prestazioni su strada, un valore di resistenza elettrica tale da consentire alle cariche elettrostatiche, che inevitabilmente si accumulano sul veicolo, di scaricarsi a terra evitando possibili incidenti ai passeggeri. Generalmente, il valore limite di resistenza ritenuto accettabile per un pneumatico è di 10^{10} Ohm.

Allo scopo di assicurare una bassa resistenza del pneumatico, sono note delle soluzioni che prevedono l'inserimento, nella porzione di battistrada del pneumatico, di uno o più elementi conduttori, ciascuno dei quali è generalmente costituito da una mescola conduttrice e presenta una superficie che definisce una

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/AM

porzione della superficie di rotolamento del battistrada. La presenza di tali elementi conduttori comporta una serie di inconvenienti dovuti sia ad una possibile usura irregolare del battistrada nel suo complesso, sia ad una particolare complessità di preparazione del battistrada che può, inoltre, costringere ad utilizzare dei mezzi di produzione differenti da quelli normalmente impiegati. Infatti, ad esempio, mentre per la produzione di un battistrada privo di tali elementi conduttori è normalmente previsto un estrusore con almeno una vite, un battistrada provvisto di tali elementi conduttori necessita, per la sua produzione, l'utilizzo di un estrusore con almeno due viti. Inoltre, un tale tipo di soluzione, nonostante consenta di ovviare all'inconveniente relativo alla alta resistenza elettrica, non risolve il problema inerente alla facilità di abrasione delle mescole contenenti silice.

Scopo della presente invenzione è di realizzare una mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice, finalizzata alla produzione di fasce battistrada, la quale, oltre ad impartire al pneumatico migliorate caratteristiche di resistenza al rotolamento e di tenuta sul bagnato, consenta di risolvere gli inconvenienti di resistenza all'abrasione e di scarsa conducibilità

CERBARO Elena
(Iscrizione Albo nr 426/EM)

propri delle mescole contenenti silice.

Secondo la presente invenzione viene realizzata un mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice finalizzata alla produzione di fasce battistrada per pneumatici, in particolare per pneumatici per vetture da trasporto passeggeri; la mescola comprendendo almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile ed un agente rinforzante, ed essendo caratterizzata dal fatto che il detto agente rinforzante comprende nero di carbonio, silice e allumina; il detto nero di carbonio essendo un nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento.

Preferibilmente il nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento presenta un contenuto in peso di silicio compreso tra 1% e 7% del peso totale del nero di carbonio.

Preferibilmente il nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento presenta un rapporto tra il numero di iodio calcolato con il metodo ASTM D1510 e l'assorbimento di azoto calcolato con il metodo ASTM D4820 maggiore di 1,15.

Preferibilmente, l'agente rinforzante comprende una quantità di allumina compresa tra 1 e 25 phr (parti in peso per cento parti di base polimerica), e più preferibilmente, tra 7 e 15 phr.

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMI

Preferibilmente, l'agente rinforzante comprende una quantità di nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento compresa tra 20 e 70 phr, ed una quantità di silice compresa tra 5 e 70 phr.

Preferibilmente, l'agente rinforzante è presente nella miscela di gomma vulcanizzabile in una quantità compresa tra 30 e 110 phr.

Ulteriori caratteristiche della presente invenzione appariranno chiare dalla descrizione che segue di esempi forniti a puro scopo illustrativo e non limitativo..

ESEMPI

Di seguito sono riportati quattro esempi, ognuno dei quali descrive una differente miscela. In particolare, l'esempio 1 descrive una miscela (A) realizzata secondo i dettami della presente invenzione, e gli esempi 2, 3 e 4 descrivono tre mescole (B, C e D) di confronto, di cui la miscela B comprende solo silice come agente rinforzante, la miscela C comprende silice e nero di carbonio standard in quantità tali da mantenere accettabili valori di resistività elettrica, e la miscela D utilizza, invece, il nero di carbonio a bassa resistenza di rotolamento con il fine di ottenere accettabili valori di resistenza al rotolamento mantenendo bassi i valori di resistività elettrica della miscela.

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/2011

Per una corretta interpretazione dei vantaggi presentati dalla citata mescola A, rispetto all'arte nota, le quattro mescole A-D sono state differenziate l'una rispetto alle altre esclusivamente per la composizione dell'agente rinforzante, mentre gli altri componenti risultano uguali in tutte e quattro le mescole sia per parti in peso, sia per tipologia.

Le mescole descritte negli esempi vengono ottenute secondo i processi comunemente utilizzati nel settore della preparazione di mescole per pneumatici.

Negli esempi:

- l'allumina presenta un valore di area superficiale compreso tra 40 e 150 m²/g. Tale valore viene ottenuto applicando il metodo ASTM D4820.
- il nero di carbonio presenta un valore di area superficiale compreso tra 50 e 170 m²/g. Tale valore viene ottenuto applicando il metodo ASTM D4820.
- il nero di carbonio presenta un valore di "struttura" compreso tra 50 e 170 DBP ml/100g. Tale valore è ottenuto impiegando il metodo ASTM D2414.
- la silice presenta un valore di area superficiale totale compreso tra 100 e 400 m²/g. Tale valore viene ottenuto applicando il metodo ASTM D1993.
- la silice presenta un valore di "area superficiale esterna" compreso tra 100 e 300 CTAB m²/g.

CERBARO Elena
(Iscrizione Albo nr 426/SM)

In questo caso il valore di "area superficiale esterna" è ottenuto applicando il metodo ISO/CD DAM2 5794-1.

- le basi polimeriche a catena insatura reticolabile preferite sono scelte nel gruppo costituito da gomma naturale, poliisoprene, polibutadiene, copolimeri isoprene-isobutene eventualmente alogenati, butadiene-acrilonitrile, stirene-butadiene e terpolimeri stirene-butadiene-isoprene ottenuti sia in soluzione che in emulsione, terpolimeri etilene-propilene-diene; tali basi polimeriche possono essere utilizzate individualmente o in miscele tra loro in accordo con le caratteristiche che si desidera impartire al prodotto finito.

ESEMPIO 1 - MESCOLA A

Secondo le metodologie note è stata preparata una mescola A secondo i dettami dell'invenzione e, quindi, presentante un agente rinforzante comprendente nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento, silice e allumina.

La composizione della mescola A è riportata nella TABELLA I, in cui le quantità dei componenti sono espressi in parti in peso per cento parti di base polimerica totale (phr).

CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BMI)

TABELLA I

Base polimerica	
SBR ¹	60 (82.5)*
SBR ²	40 (55)*
* phr del polimero addizionato ad olio	
Agente rinforzante	
Nero di carbonio ¹	--
Nero di carbonio ²	42
Silice	13
Allumina	12
Altri ingredienti	
Agente legante silanico	10% in peso della quantità di silice
Cera	1
Acido stearico	1
Olio aromatico	7
Ossido di zinco	2
Zolfo	2
Accelerante ¹	1.5
Accelerante ²	0.5
Accelerante ³	1
Antiossidante	1

Le caratteristiche degli ingredienti usati sono state le seguenti:

SBR¹ = copolimero stirene-butadiene del tipo EUROPRENE S1712 (ENICHEM - Italia)

SBR² = copolimero stirene-butadiene del tipo EUROPRENE S1721 (ENICHEM - Italia)

Silice = tipo ULTRASIL VN3 (DEGUSSA - Germania)

Nero di carbonio¹ = nero di carbonio standard del tipo N234, VULCAN 7 H (CABOT - Italia)

Nero di carbonio² = nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento del tipo CRX 2000 (CABOT - Italia); tale nero di carbonio è un nero di carbonio

CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)

tipo N234 (CABOT - Italia) modificato in maniera tale da ottenere una diminuzione in percentuale del TanD a 70°C ricavato dalla mescola ASTM D3186 precedentemente definita comprendente il nero di carbonio CRX 2000 pari al 11% rispetto alla medesima mescola comprendente il nero di carbonio N234 VULCAN 7 H.

Allumina = tipo ALLUMINIUM HYDROXIDE (SHOWA DENKO KK - Giappone)

Agente legante silanico = tipo Si 69 (DEGUSSA - Belgio)

Cera = tipo ANTIOZONANT WAX 6065 (SCHUMANN SASOL GMBH & CO KG - Germania)

Acido stearico = tipo INDUSTRENE R (UNICHEMA - Germania)

Olio aromatico = tipo ESAR 90DEN (AGIP PETROLI - Italia)

Ossido di zinco = tipo OSSIDO DI ZINCO SIGGILLO VERDE (ZINOX SRL - Italia)

Zolfo = tipo GROUND SULPHUR (SOLVAY BARIUM STRONZIUM GMBH - Germania).

Accelerante¹ = tipo PERKACIT TBBS (FLEXSYS - Belgio)

Accelerante² = tipo PERKACIT MBTS (FLEXSYS - Belgio);

Accelerante³ = tipo PERKACIT DPG (FLEXSYS - UK)

Antiossidante = tipo SANTOFLEX 6PPD (FLEXSYS -

Belgio)

ESEMPIO 2 - MESCOLA B

È stata preparata una mescola B comprendente una composizione dell'agente rinforzante riportata nella TABELLA II, in cui i valori dei componenti sono espressi in phr.

TABELLA II

Agente rinforzante	
Nero di carbonio ¹	--
Nero di carbonio ²	--
Silice	67
Allumina	--

ESEMPIO 3 - MESCOLA C

È stata preparata una mescola C, nella quale l'agente rinforzante comprende sia silice sia del nero di carbonio standard in quantità tali da ottenere valori di resistività elettrica accettabili.

La mescola C comprende una composizione dell'agente rinforzante riportata nella TABELLA III, in cui i valori dei componenti sono espressi in phr.

TABELLA III

Agente rinforzante	
Nero di carbonio ¹	32
Nero di carbonio ²	--
Silice	35
Allumina	--

ESEMPIO 4 - MESCOLA D

È stata preparata una mescola D, la quale presenta una composizione comprendente un contenuto di nero di

carbonio a bassa resistenza al rotolamento tale da avere sia bassi valori di resistività sia valori accettabili di resistenza al rotolamento.

La mescola D comprende una composizione dell'agente rinforzante riportata nella TABELLA IV, in cui i valori dei componenti sono espressi in phr.

TABELLA IV

Agente rinforzante	
Nero di carbonio ¹	--
Nero di carbonio ²	42
Silice	25
Allumina	--

ESEMPIO 6 - risultati delle prove di laboratorio su campioni ottenuti dalle mescole A, B, C e D

Da ciascuna delle mescole ottenute dagli esempi da 1 a 4 sono stati prelevati dei campioni, i quali sono stati sottoposti ad una serie di test allo scopo di determinare i valori di alcuni parametri particolarmente significativi per ciascuna mescola.

Nella seguente TABELLA V, per ogni campione sono stati riportati i risultati relativi ad ogni parametro.

I parametri considerati sono i seguenti:

- **il fattore di perdita [TanD]** è il rapporto tra la componente viscosa del modulo dinamico [G'' (MPa)] e la componente elastica del modulo dinamico [G' (MPa)], misurati in accordo con la norma ASTM D5992; in particolare, il valore di TanD a 70 °C è un parametro

proporzionale alla misura di resistenza al rotolamento;

- i valori in % di resistenza all'abrasione sono stati ottenuti in accordo con la norma ASTM D5963-97A;

- i valori relativi alla resistività elettrica sono stati ottenuti in accordo con la norma ASTM D991-89; e

- la tenuta sul bagnato viene valutata in base ai valori del British Pendulum (tecnica nota nel settore della produzione di pneumatici).

TABELLA V

MESCOLA	A	B	C	D
TanD a 70°C	0.160	0.150	0.190	0.165
BRITISH PENDOLUM (%)	106.8	100.0	97.1	96.8
RESISTIVITA' ELETTRICA (Ohm cm)	1×10^6	1×10^{16}	1×10^6	1×10^6
RESISTENZA ALL'ABRASIONE (%)	109	100	115	115

Come è possibile rilevare dalla TABELLA V, la combinazione delle tre cariche rinforzanti riesce a raggiungere lo scopo prefissato della presente invenzione. Infatti, la mescola A è la sola a presentare dei valori più che soddisfacenti sia per quel che riguarda la tenuta sul bagnato (British Pendulum) e la resistenza al rotolamento (TanD a 70°C), sia per quel che riguarda la resistività elettrica e la resistenza all'abrasione, riuscendo, così, ad eliminare gli inconvenienti propri delle mescole comprendenti silice senza per questo rinunciare ai vantaggi che le mescole comprendenti silice stesse offrono.

CERBARO Elend
(Iscrizione Albo nr 426/BM)

In particolare, analizzando i parametri relativi alle mescole di confronto si evidenzia che la mescola B presenta dei valori relativi sia alla resistività elettrica sia alla resistenza all'abrasione inaccettabili, mentre le mescole C e D, nonostante presentino migliori valori relativi alla resistività elettrica ed alla resistenza all'abrasione, tuttavia mostrano una tenuta sul bagnato significativamente inferiore.

CERBARO Elendi
(selezioni Albo ex 426/84M)

R I V E N D I C A Z I O N I

1.- Mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice finalizzata alla produzione di fasce battistrada per pneumatici, in particolare per pneumatici per vetture da trasporto passeggeri; la mescola comprendendo almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile ed un agente rinforzante, ed essendo caratterizzata dal fatto che il detto agente rinforzante comprende nero di carbonio, silice e allumina; il detto nero di carbonio essendo un nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento.

2.- Mescola secondo la rivendicazione 1, in cui il nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento presenta un contenuto in peso di silicio compreso tra 1% e 7% del peso totale del nero di carbonio.

3.- Mescola secondo la rivendicazione 1, in cui il nero di carbonio a bassa resistenza al rotolamento presenta un rapporto tra il numero di iodio e l'assorbimento di azoto maggiore di 1,15.

4.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il detto agente rinforzante comprende una quantità di allumina compresa tra 1 e 25 phr.

5.- Mescola secondo la rivendicazione 4, in cui il detto agente rinforzante comprende una quantità di

CERILARO Elend
[sicrizione Albo nr 426/BMI]

allumina compresa tra 7 e 15 phr.

6.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il detto agente rinforzante comprende una quantità di nero di carbonio compresa tra 20 e 70 phr, ed una quantità di silice compresa tra 5 e 70 phr.

7.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il detto agente rinforzante è presente nella detta mescola di gomma vulcanizzabile in una quantità compresa tra 30 e 110 phr.

8.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la detta allumina presenta valori di area superficiale compresa tra 40 e 150 m²/g.

9.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il detto nero di carbonio presenta valori di area superficiale compresa tra 50 e 170 m²/g e valori di struttura compresa tra 50 e 170 DBP ml/100g.

10.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la detta silice presenta valori di area superficiale totale compresa tra 100 e 400 m²/g e valori di area superficiale esterna compresa tra 100 e 300 CTAB m²/g.

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/041

11.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la detta base polimerica a catena insatura reticolabile è scelta nel gruppo costituito da gomma naturale, poliisoprene, polibutadiene, copolimeri isoprene-isobutene eventualmente alogenati, butadiene-acrilonitrile, stirene-butadiene e terpolimeri stirene-butadiene-isoprene, ottenuti sia in soluzione che in emulsione, terpolimeri etilene-propilene-diene; tali basi polimeriche possono essere utilizzate individualmente o in miscele tra loro.

12.- Battistrada caratterizzato dal fatto di essere realizzato tramite una mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

13.- Pneumatico per veicoli stradali per trasporto passeggeri, caratterizzato dal fatto di comprendere un battistrada secondo la rivendicazione 12.

p.i.: BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE
S.P.A.

Alvaro Elena
CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMI

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMI

