



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	102000900898196
Data Deposito	22/12/2000
Data Pubblicazione	22/06/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Titolo

METODO PER LA PREPARAZIONE DI MESCOLE DI GOMMA VULCANIZZABILE CONTENENTI UNA ELEVATA QUANTITA' DI GOMMA NATURALE.

DESCRIZIONE

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: PONTECORVO Mauro, SHEPPARD Glyn Egerton

La presente invenzione è relativa ad un metodo per la preparazione di mescole di gomma vulcanizzabile contenenti una quantità relativamente elevata di gomma naturale.

I prodotti in gomma destinati ad operare sotto un carico relativamente elevato, come ad esempio i pneumatici per veicoli stradali pesanti ed alcuni nastri trasportatori, devono essere preparati a partire da una base polimerica reticolabile comprendente un relativamente elevato contenuto di gomma naturale (superiore o uguale al 40% in peso del totale della base polimerica).

La gomma naturale, come è noto, presenta delle caratteristiche di resistenza meccanica notevolmente superiori a quelle di qualsiasi gomma sintetica, ma, allo stesso tempo, comporta una serie di problemi di processabilità derivanti dalla sua elevata viscosità,

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

la quale è una conseguenza dell'elevato peso molecolare delle catene idrocarburiche che costituiscono la gomma naturale. A causa della alta viscosità della gomma naturale, la preparazione di mescole che la comprendono in percentuali elevate necessita di operazioni di "scissione" delle catene idrocarburiche allo scopo di ridurre la viscosità e, quindi, di rendere possibile la processabilità della mescola stessa. In particolare, la mescola comprendente la base polimerica ed altri ingredienti viene sottoposta a miscelazione all'interno di un miscelatore chiuso i cui rotori vengono azionati indifferentemente sia a velocità costante sia a velocità variabile

Durante la miscelazione della mescola, la scissione delle molecole di poliisoprene avviene sia per via meccanica, sia, come è noto da tempo, per via chimica. La scissione per via meccanica, nel seguito indicata con il termine di "scissione meccanica" avviene mediante l'azione dei rotori del miscelatore sui componenti della mescola, mentre la scissione per via chimica avviene mediante un processo ossidativo e verrà indicata, nel seguito con il termine di "scissione ossidativa". La scissione ossidativa è provocata dall'ossigeno presente nel miscelatore e viene innescata quando la mescola in preparazione

raggiunge temperature superiori a 80°C circa. In particolare, la scissione ossidativa delle catene avviene in corrispondenza dei doppi legami delle catene stesse mediante un meccanismo di tipo radicalico.

Un ulteriore inconveniente che la gomma naturale presenta riguarda la tendenza dei prodotti finali con essa confezionati a subire, in particolar modo se sottoposti a temperature elevate, fenomeni degradativi in misura nettamente maggiore di quanto non facciano i prodotti finali confezionati a partire da gomme sintetiche. Per ovviare a tale inconveniente, nella preparazione delle mescole di gomma vulcanizzabile ricche di gomma naturale è necessario l'aggiunta di agenti antidegradanti, i quali evitano la degradazione nel tempo dei prodotti finali.

Secondo la tecnica nota, la preparazione della mescola avviene sostanzialmente in almeno tre fasi di miscelazione: una prima fase detta "di impasto", nella quale alla gomma naturale vengono aggiunti i diversi ingredienti necessari alla preparazione della mescola con l'esclusione degli agenti vulcanizzanti; una seconda fase detta di "rimpasto", nella quale la mescola proveniente dalla prima fase viene sottoposta ad una nuova miscelazione senza l'aggiunta di alcun ingrediente; ed una terza fase detta "finale", nella

quale alla mescola proveniente dalla seconda fase vengono aggiunti gli agenti vulcanizzanti.

Come si evince da quanto sopra riportato, gli agenti antidegradanti vengono aggiunti, unitamente ad altri ingredienti quali i riempitivi rinforzanti, alla base polimerica nella fase di impasto. Tale scelta è motivata in quanto si desidera sia assicurare una corretta dispersione degli agenti antidegradanti all'interno della mescola sottoponendoli a più fasi di miscelazione, sia favorire l'assorbimento degli agenti antidegradanti liquefatti da parte dei riempitivi rinforzanti, onde evitare fenomeni di "scivolamento". I fenomeni di scivolamento provocati dalla liquefazione degli agenti antidegradanti a basso punto di fusione possono provocare una ridotta presa della mescola da parte dei rotori del miscelatore e, quindi, possono essere causa di una ridotta efficienza del miscelatore stesso.

L'aggiunta degli agenti antidegradanti nella fase di impasto comporta, tuttavia, una serie di inconvenienti derivanti dalla elevata viscosità sia della mescola in preparazione, sia della mescola risultante. Tale fenomeno sembra derivare dall'effetto inibitore che gli agenti antidegradanti esercitano sul processo di scissione ossidativa delle catene di

poliisoprene della gomma naturale, e si traduce, quindi, in un impedimento a che si verifichi uno dei due processi responsabili della scissione delle catene idrocarburiche e, di conseguenza, del desiderato abbassamento della viscosità della mescola.

Una elevata viscosità della mescola in preparazione comporta la necessità effettuare delle fasi di miscelazione aggiuntive senza l'aggiunta di ingredienti ed intervallate da fasi di raffreddamento. Risulta evidente come tutto ciò si traduca in un aumento dei tempi di preparazione della mescola e di conseguenza in un problema di produttività.

Allo stesso modo, una elevata viscosità della mescola finita comporta problemi di surriscaldamento in alcune operazioni successive alla preparazione della mescola stessa quali, ad esempio, operazioni di calandratura e/o di estrusione. In particolare, un surriscaldamento della mescola durante una operazione di calandratura comporta la migrazione verso l'esterno di alcuni componenti della mescola stessa quali, ad esempio, lo zolfo. Una simile migrazione è in grado di compromettere la finitura della superficie esterna dello strato di mescola interessato e, quindi, la capacità di un simile strato di aderire ad altri strati nella realizzazione di prodotti multistrato.

JORIO Paolo
iscrizione Albo nr 294/BMJ

Il surriscaldamento della mescola durante una operazione di estrusione ha, invece, come effetto una irregolarità di forma del pezzo estruso.

Scopo della presente invenzione è quello di realizzare un metodo per la preparazione di mescole di gomma vulcanizzante comprendenti un'elevata quantità di gomma naturale, il quale sia in grado di ottimizzarne la produttività migliorando, allo stesso tempo, la processabilità della mescola, ossia mantenendo i valori di viscosità della mescola stessa entro limiti accettabili.

Secondo la presente invenzione viene fornito un metodo per la preparazione di una mescola di gomma vulcanizzabile contenente una percentuale relativamente elevata di gomma naturale, il metodo prevedendo l'utilizzo di agenti antidegradanti e comprendendo almeno una fase di impasto priva di agenti vulcanizzanti, ed una fase finale di miscelazione successiva alla detta fase di impasto, nella quale vi è l'aggiunta dei detti agenti vulcanizzanti; ed essendo caratterizzato dal fatto che i detti agenti antidegradanti vengono addizionati alla detta mescola nella detta fase finale di miscelazione unitamente ai detti agenti vulcanizzanti.

Il metodo sopra definito è vantaggiosamente

impiegato nella preparazione di mescole destinate alla produzione di pneumatici per veicoli stradali industriali, e/o per nastri trasportatori.

Preferibilmente il metodo sopra definito prevede che la gomma naturale sia presente nella detta mescola in una quantità compresa tra 40 e 100 parti in peso per 100 parti di base polimerica.

Preferibilmente il metodo sopra definito prevede che, qualora si verificassero dei fenomeni di "scivolamento", dell'ossido di zinco venga aggiunto alla mescola unitamente agli agenti antidegradanti.

Preferibilmente l'ossido di zinco viene utilizzato in una quantità compresa tra 0,3 e 10 parti in peso per 100 parti di base polimerica reticolante.

Preferibilmente il metodo sopra definito prevede che gli agenti antidegradanti vengano utilizzati in una quantità compresa tra 0,3 e 2,5 parti in peso per 100 parti di base polimerica reticolante.

Ulteriori caratteristiche della presente invenzione risulteranno dalla descrizione che segue di alcuni esempi illustrativi e non limitativi di preparazione di mescole di gomma vulcanizzabile contenenti percentuali relativamente elevate di gomma naturale.

ESEMPI

In tutti gli esempi con il termine miscelatore si farà riferimento ad un miscelatore chiuso tipo Banbury modello Pomini Farrel da 1.6 litri.

Negli esempi riportati di seguito vengono confrontate tre mescole di gomma vulcanizzabile contenenti silice, una delle quali (mescola A) è stata preparata con il metodo oggetto dell'invenzione, nel quale gli agenti antidegradanti vengono aggiunti esclusivamente alla mescola nella fase finale di miscelazione ed unitamente agli agenti vulcanizzanti, mentre le altre (mescola B e C) sono state preparate aggiungendo gli agenti antiossidanti anche nella fase di impasto come previsto dal metodo convenzionale.

Le preferite basi polimeriche a catena insatura reticolabile sono polimeri o copolimeri a catena insatura ottenuti per polimerizzazione di dieni coniugati e/o monomeri vinilici alifatici o aromatici.

Più preferibilmente, le basi polimeriche sono scelte nel gruppo costituito da gomma naturale, 1,4-cis poliisoprene, copolimeri isoprene-isobutene, polibutadiene, copolimero stirene-polibutadiene, stirene-butadiene, ottenuti sia in soluzione che in emulsione. Tali basi polimeriche possono essere utilizzate individualmente o in miscele tra loro in

accordo con le caratteristiche che si desidera impartire al prodotto finito.

La quantità di nero di carbonio utilizzata è compresa tra 80 e 0 parti in peso per 100 parti di base polimerica.

Come può risultare ovvio ad un tecnico del ramo, la velocità con la quale viene azionato il miscelatore (giri/minuto) e le temperature rilevate durante la preparazione della mescola risultano dipendenti dalle particolari condizioni della lavorazione, ed in special modo dal volume interno del miscelatore utilizzato.

Esempio 1 - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile A -

(1a fase di impasto)

In un miscelatore sono stati caricati prima dell'inizio della miscelazione 871,43 g di NR, 347,53 g di nero di Carbonio, 26,06 g di ossido di zinco, e 4,34 g di acido stearico.

Le caratteristiche degli ingredienti usati sono state le seguenti:

- NR = tipo TC10 (Standard Malesian Rubber).
- Nero di carbonio = tipo N330 (CABOT)
- Acido stearico = acido stearico per l'uso in gomma
- Ossido di zinco = tipo OSSIDO DI ZINCO SIGGILLO

VERDE (ZINOX SRL)

Il miscelatore è stato azionato ad una velocità di 70 giri/minuto, per un tempo pari a 225 secondi, ed a tali condizioni la mescola alla fine di questa fase di miscelazione presentava una temperatura pari a 145°C.

(2a fase di impasto)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase sono stati aggiunti 160,31 g di nero di carbonio del tipo sopra definito. Il miscelatore è stato azionato ad una velocità di 70 giri/minuto, per un tempo pari a 125 secondi ed a tali condizioni la mescola alla fine di questa fase di miscelazione presentava una temperatura pari a 125°C.

(fase di rimpasto)

La mescola ottenuta dalla seconda fase di impasto è stata sottoposta ad una miscelazione senza l'aggiunta di alcun ingrediente. La miscelazione è stata effettuata ad una velocità del rotore pari a 70 giri/minuto e per un tempo pari a 110 secondi, ed a tali condizioni la mescola alla fine di questa fase di miscelazione presentava una temperatura pari a 120°C.

(fase finale)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase di miscelazione sono stati aggiunti 23,26 g di ossido di zinco, 23,25 g di zolfo, 5,81 g di olio, 6,2 g di

JORIO Paolo
Albo nr 294/BMI
iscrizione

accelerante, 7,75 g di antidegradante*, e 7,75 g di antidegradante**.

L'ossido di zinco aggiunto in questa fase è del tipo sopra definito, mentre le caratteristiche degli ingredienti usati sono state le seguenti:

- Zolfo= tipo GROUND SULPHUR (SOLVAY BARIUM STRONZIUM GMBH)
- Olio = tipo ESAR 90DEN (AGIP PETROLI)
- Accelerante = tipo PERKACIT TBBS (FLEXSYS)
- Antidegradante* = tipo TMQ (FLEXSYS)
- Antidegradante** = tipo 6PPD (FLEXSYS)

La miscelazione è stata effettuata ad una velocità del rotore pari a 40 giri/minuto e per un tempo pari a 60 secondi, ed a tali condizioni la mescola alla fine di questa fase di miscelazione presentava una temperatura pari a 100°C.

In questo modo sono stati ottenuti 1344 g circa di una mescola A, la cui composizione in parti in peso è riportata in tabella I.

TABELLA I

BR	100,0
Nero di carbonio	60,0
Ossido di zinco	6,0
Acido stearico	0,5
Antidegradante*	1,0
Antidegradante**	1,0
Accelerante	0,8
Zolfo	3,0
Olio	0,75

* * *

Negli esempi 2 e 3 le caratteristiche degli ingredienti usati e le condizioni di miscelazione (velocità del rotore e tempo di miscelazione) per ognuna delle fasi di miscelazione sono le stesse riportate nell'esempio 1.

Esempio 2 - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile B -

(1a fase di impasto)

In un miscelatore sono stati caricati prima dell'inizio della miscelazione 865,48 g di NR, 345,16 g di nero di Carbonio, 26,06 g di ossido di zinco, 4,31 g di acido stearico, e 8,63 g di antidegradante*.

(2a fase di impasto)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase sono stati aggiunti 159,3 g di nero di carbonio.

(fase di rimpasto)

La mescola ottenuta dalla seconda fase di impasto è stata sottoposta ad una miscelazione senza l'aggiunta di alcun ingrediente.

(fase finale)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase di miscelazione sono stati aggiunti 23,26 g di ossido di zinco, 23,25 g di zolfo, 5,81 g di olio, e 7,75 g di antidegradante**.

JORIO Paolo
iscrizione Albo nr 294/BM

In questo modo sono stati ottenuti 1344 g circa di una mescola B la cui composizione in parti in peso è uguale a quella della mescola A.

* * *

Esempio 3 - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile C -

(1a fase di impasto)

In un miscelatore sono stati caricati prima dell'inizio della miscelazione 865,02 g di NR, 344,97 g di nero di Carbonio, 25,87 g di ossido di zinco, 4,31 g di acido stearico, e 8,62 g di antidegradante**.

(2a fase di impasto)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase sono stati aggiunti 159,22 g di nero di carbonio.

(fase di rimpasto)

La mescola ottenuta dalla seconda fase di impasto è stata sottoposta ad una miscelazione senza l'aggiunta di alcun ingrediente.

(fase finale)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase di miscelazione sono stati aggiunti 23,26 g di ossido di zinco, 23,25 g di zolfo, 5,81 g di olio, 7,75 g di antidegradante*.

In questo modo sono stati ottenuti 1344 g circa di una mescola B la cui composizione in parti in peso è

uguale a quella della mescola A.

* * *

Esempio 4 - risultati delle prove di laboratorio
su campioni ottenuti dalle mescole A e B e C -

Da ciascuna delle mescole degli esempi da 1 a 3 sono stati prelevati dei campioni, i quali sono stati sottoposti ad una serie di test allo scopo di determinare per ciascuna mescola i valori di alcuni parametri particolarmente significativi.

I parametri considerati sono stati i seguenti:

- la viscosità Mooney a 130°C espressa in minuti, sono state misurate in accordo con la norma ASTM D1646;
- i valori di proprietà fisiche (allungamento a rottura EB%, tensione a rottura TB, valori di modulo M100% / M200% / M300% / M400% / M500%) sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D412C.
- la durezza viene espressa in SHORE A.

Nella seguente Tabella IV sono riportati i risultati dei test effettuati.

TABELLA IV

MESCOLA	A	B	C
ML1'+4' a 130°C (Unità Mooney)			
1a fase di miscelazione	64	70	67
3a fase di miscelazione	74	88	84
4a fase di miscelazione	64	66	68
TB (MPa)	23,4	24,4	21,9
EB(%) (MPa)	365	391	343
M50% (MPa)	2,1	2,1	2,1
M100% (MPa)	4,4	4,3	4,2
M200% (MPa)	11,6	11,1	11,4

M300% (MPa)		19,2	18,6	19,1
DUREZZA	A freddo	67	66	67
	A caldo	65	64	65

Come è possibile rilevare dalla tabella IV sopra riportata, la mescola realizzata in accordo con il metodo dell'invenzione presenta, in riferimento agli esempi di confronto, una minore viscosità in ognuna delle fasi di miscelazione. La assenza di agenti antiossidanti nella prima fase di miscelazione favorisce come previsto una rottura delle catene polimeriche della gomma naturale senza compromettere le caratteristiche finali della mescola. Infatti, i rimanenti parametri riportati dalla TABELLA IV, non presentano variazioni sostanziali rispetto agli esempi di confronto.

In particolare, va evidenziato che una minore viscosità della mescola finita si traduce in un aumento di produttività. Infatti, le operazioni successive alla preparazione della mescola possono essere effettuate più velocemente, in quanto la mescola finita presenta durante tali lavorazioni un riscaldamento minore rispetto alle mescole ottenute con i procedimenti dell'arte nota.

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

1. Metodo per la preparazione di una mescola di gomma vulcanizzabile contenente una percentuale relativamente elevata di gomma naturale, il metodo prevedendo l'utilizzo di agenti antidegradanti e comprendendo almeno una fase di impasto priva di agenti vulcanizzanti, ed una fase finale di miscelazione successiva alla detta fase di impasto, nella quale vi è l'aggiunta dei detti agenti vulcanizzanti; ed essendo caratterizzato dal fatto che i detti agenti antidegradanti vengono addizionati alla detta mescola nella detta fase finale di miscelazione unitamente ai detti agenti vulcanizzanti.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui la gomma naturale è presente nella detta mescola in una quantità compresa tra 40 e 100 parti in peso per 100 parti di base polimerica.

3. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui dell'ossido di zinco viene aggiunto alla mescola unitamente agli agenti antiossidanti.

4. Metodo secondo la rivendicazione 3, in cui l'ossido di zinco viene utilizzato in una quantità compresa tra 0,3 e 10 parti in peso per 100 parti di base polimerica reticolante.

5. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni

precedenti, in cui gli agenti antiossidanti vengono utilizzati in una quantità compresa tra 0,3 e 2,5 parti in peso per 100 parti di base polimerica reticolante.

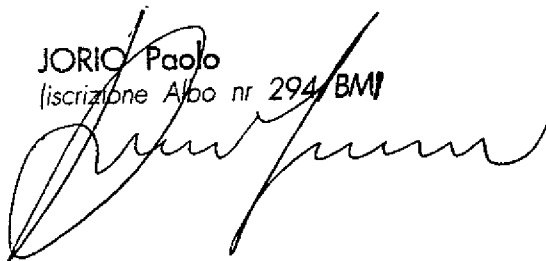
6. Pneumatico per veicoli stradali industriali caratterizzato dal fatto di essere preparato dal metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

7. Nastro trasportatore caratterizzato dal fatto di essere preparato dal metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

p.i.: BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE

S.P.A.

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BMI)



JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BMI)