

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901784801A1

Publication Date

20110518

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

MESCOLA PER PNEUMATICI CON MIGLIORATA RESISTENZA AL  
ROTOLAMENTO.

## DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"MESCOLA PER PNEUMATICI CON MIGLIORATA RESISTENZA AL ROTOLAMENTO"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

con sede: 10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: DI RONZA Raffaele, BOTTI Francesco

\*\*\*

La presente invenzione è relativa ad una mescola per pneumatici con migliorata resistenza al rotolamento.

In particolare la presente invenzione si riferisce ad una mescola per un componente strutturale del pneumatico quale TREAD UNDERLAYER, TREAD BASE o BEADFILLER.

Con il termine di "base polimerica a catena insatura reticolabile" si intende indicare un qualsiasi polimero non reticolato naturale o sintetico, in grado di assumere tutte le caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche tipiche degli elastomeri in seguito a reticolazione (vulcanizzazione) con sistemi a base di zolfo.

Con il termine "agenti di vulcanizzazione" si intende indicare quei composti quali lo zolfo e l'accelerante atti a provocare la reticolazione della base polimerica.

Con il termine "composto donatore di metilene" si

intende un composto in grado di funzionare come reticolante tramite ponti di metilene in presenza di un composto "accettore di metilene".

Come è noto, nella industria dei pneumatici è fortemente sentita l'esigenza di disporre di mescole le cui composizioni siano tali da realizzare componenti del pneumatico in grado di presentare una isteresi sempre più bassa e, quindi, una sempre migliore resistenza al rotolamento, senza per questo compromettere altre caratteristiche quali ad esempio la necessaria rigidità, i cui effetti si ripercuotono nelle prestazioni di handling del pneumatico.

Una procedura spesso utilizzata per intervenire sulle caratteristiche dei singoli componenti riguarda la quantità e la tipologia di nero di carbonio che vengono utilizzate nelle rispettive mescole.

Il nero di carbonio è stato indicizzato secondo la normativa ASTM D1765 in funzione della sua area superficiale.

In base alla distinzione relativa all'area superficiale secondo la suddetta norma ASTM D1765, il nero di carbonio è indicato con le sigle N1, N2, N3, N5 e N6. In particolare, N1 indica un area superficiale compresa tra 121 e 150 m<sup>2</sup>/g; N2 indica un area superficiale compresa tra 100 e 120 m<sup>2</sup>/g; N3 indica un area superficiale compresa tra

70 e 99 m<sup>2</sup>/g; N4 indica un area superficiale compresa tra 40 e 49 m<sup>2</sup>/g; N5 indica un area superficiale compresa tra 33 e 39 m<sup>2</sup>/g.

Come è noto ad un tecnico del settore, l'utilizzo di un nero di carbonio ad elevata area superficiale migliora le caratteristiche relative alla rigidità, mentre aumenta l'indice di isteresi peggiorando, così, la resistenza al rotolamento. Differentemente, l'utilizzo di un nero di carbonio a bassa area superficiale diminuisce l'indice di isteresi migliorando la resistenza al rotolamento, mentre peggiora le caratteristiche relative alla rigidità.

Una prassi comune per ottenere una miscela che possa in qualche modo soddisfare sia l'esigenza di una buona resistenza al rotolamento sia di una buona handling, è quella di utilizzare un nero di carbonio a caratteristiche intermedie (N3), oppure quella di combinare due neri di carbonio indicizzati in maniera differente per ottenere un bilanciamento degli effetti relativi alle caratteristiche legate alla rigidità e alla isteresi. Entrambe queste soluzioni, nonostante consentano di non compromettere né le caratteristiche legate all'isteresi né le caratteristiche legate alla rigidità, tuttavia non consentono di ottenerne valori particolarmente interessanti.

Il brevetto EP1677944 descrive l'utilizzo di una resina fenolica come composto "accettore di metilene" in

combinazione con un composto "donatore di metilene" allo scopo di impartire alla mescola migliori proprietà in termini di rigidità e di isteresi.

È stata inaspettatamente e sorprendentemente trovata dalla Richiedente una soluzione per poter impartire al componente del pneumatico miglioramenti relativi alla resistenza al rotolamento senza per questo compromettere le necessarie caratteristiche di rigidità.

Oggetto della presente invenzione è una mescola per un componente strutturale di un pneumatico comprendente una base polimerica reticolabile, degli agenti di vulcanizzazione e da 20 a 100 phr di una carica rinforzante; la detta mescola essendo caratterizzata dal fatto di comprendere da 2 a 16 phr di un composto accettore di metilene in combinazione con un composto "donatore di metilene" e dal fatto che la detta carica rinforzante è costituita da una miscela composta da 20 a 80% in peso di nero di carbonio indicizzato come N1 o N2 e dal 80 al 20% in peso di nero di carbonio indicizzato come N5 o N6.

Preferibilmente, la carica rinforzante è costituita da una miscela composta da 20 a 80% in peso di nero di carbonio indicizzato come N1 e dal 80 al 20% in peso di nero di carbonio indicizzato come N6.

Preferibilmente, il composto accettore di metilene è una resina fenolo-formaldeide.

Preferibilmente, la base polimerica è composta da 40 a 80 phr di NR e da 20 a 60 phr di BR

Preferibilmente, il composto donatore di metilene è esametossi-metil-melanina.

Preferibilmente, la mescola oggetto della presente invenzione trova una preferita applicazione nella realizzazione di BEAD FILLER, TREAD BASE e TREAD UNDERLAYER.

BEAD FILLER è la dicitura inglese internazionalmente riconosciuta che indica il materiale polimerico di riempimento del tallone; TREAD BASE è la dicitura inglese internazionalmente riconosciuta che indica uno strato radialmente interno della fascia di battistrada; TREAD UNDERLAYER è la dicitura inglese internazionalmente riconosciuta che indica uno sottostrato di battistrada alloggiato tra la fascia di battistrada e la cintura di battistrada.

Di seguito sono presentati degli esempi a scopo illustrativo e non limitativo per una migliore comprensione dell'invenzione.

#### ESEMPI

Sono state preparate quattro mescole di confronto (Conf.1-Conf.4) e cinque mescole dell'invenzione (A-E). Le mescole di confronto comprendono rispettivamente il solo nero di carbonio N3, la combinazione del nero di carbonio N1 con il nero di carbonio N6 senza composto accettore di

metilene, la combinazione nero di carbonio N1 con composto accettore di metilene e la combinazione nero di carbonio N6 con composto accettore di metilene.

Le mescole dell'invenzione comprendono la miscela dei neri di carbonio secondo l'invenzione in combinazione con la resina fenolica.

- preparazione delle mescole -

(1a fase di impasto)

In un miscelatore con rotori tangenziali e di volume interno compreso tra 230 e 270 litri sono stati caricati prima dell'inizio della miscelazione, la base polimerica reticolabile ed una parte del nero di carbonio (tra il 50 e il 75% del totale utilizzato nella mescola) raggiungendo, così, un fattore di riempimento compreso tra 66-72%.

Il miscelatore è stato azionato ad una velocità compresa tra 40-60 giri/minuto, e la miscela formatasi è stata scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 140-160°C.

(2a fase di impasto)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase è stata aggiunta la rimanente parte del nero di carbonio ed il composto accettore di metilene quando richiesto. Il miscelatore è stato azionato ad una velocità compresa tra 40-60 giri/minuto e, successivamente, la miscela è stata scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra

130-150°C.

(3a fase di impasto)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase sono stati aggiunti gli agenti di vulcanizzazione ed eventualmente il composto donatore di metilene raggiungendo un fattore di riempimento compreso tra 63-67%.

Il miscelatore è stato azionato ad una velocità compresa tra 20-40 giri/minuto, e la miscela formatasi è stata scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 100-110°C.

In Tabella I sono riportate le composizioni in phr delle quattro mescole di confronto.

TABELLA I

	Conf.1	Conf.2	Conf.3	Conf.4
NR	70			
BR	30			
N3	40	--	--	--
N1	--	20	40	--
N6	--	20	--	40
COMPOSTO ACCETTORE DI METILENE	--	--	8	8
COMPOSTO DONATORE DI METILENE	--	--	2,65	2,65
ZOLFO	3,5			
ACCELERANTE	1			

NR è la gomma naturale; BR è il polibutadiene; il composto accettore di metilene è la fenolo-formaldeide; il composto donatore di metilene è esametossimetilmelanina; l'accelerante è TBBS.

Le mescole così realizzate sono state vulcanizzate e

sottoposte a test secondo la norma ASTM D5992 per la misura del modulo elastico  $E'$  (30°C) e di TanD (30°C).

In Tabella II sono riportati i risultati indicizzati alla mescola Conf.1.

TABELLA II

	Conf.1	Conf.2	Conf.3	Conf.4
$E'$ a 30°C	100	92	283	120
TanD a 30°C	100	92	121	99

In Tabella III sono riportate le composizioni in phr delle cinque mescole secondo la presente invenzione.

TABELLA III

	A	B	C	D	E
NR	70				
BR	30				
N1	10	20	--	20	--
N2	--	--	20	--	20
N5	--	--	--	15	15
N6	15	15	15	--	--
COMPOSTO ACCETTORE DI METILENE	8				
COMPOSTO DONATORE DI METILENE	2,65				
ZOLFO	3,5				
ACCELERANTE	1				

Le specifiche dei composti sono le medesime riportate per la Tabella I.

In Tabella IV sono riportati i risultati delle misure di modulo elastico  $E'$  (30°C) e di TanD (30°C) secondo le modalità sopra riportate per la Tabella II.

TABELLA IV

	A	B	C	D	E
$E'$ a 30°C	100	210	180	240	220
TanD a 30°C	77	90	85	100	92

Come appare evidente da un confronto dei valori riportati in Tabella II e in Tabella IV, le mescole oggetto della presente invenzione presentano il vantaggio di riuscire a migliorare le caratteristiche relative alla resistenza al rotolamento senza compromettere le caratteristiche relative alla rigidità e viceversa.

Infatti, dai valori riportati in Tabella II si nota come utilizzando il nero di carbonio ad area superficiale intermedia (Conf.1) oppure la combinazione di neri di carbonio senza resina polimerica (Conf.2) non è possibile migliorare in maniera consistente né la rigidità né l'isteresi. Diversamente, se si utilizzano singolarmente i neri di carbonio ad alta o bassa area superficiale con resina polimerica (Conf. 3 e Conf. 4), è possibile migliorare rispettivamente la rigidità e l'isteresi, ma si peggiora troppo l'altra grandezza considerata.

In altre parole, con le mescole oggetto della presente invenzione è possibile scegliere se si preferisce privilegiare la resistenza al rotolamento o la rigidità senza per questo compromettere l'altra caratteristica.

## RIVENDICAZIONI

1. Mescola per un componente strutturale di un pneumatico comprendente una base polimerica reticolabile, degli agenti di vulcanizzazione e da 20 a 100 phr di una carica rinforzante; la detta mescola essendo caratterizzata dal fatto di comprendere un composto accettore di metilene in combinazione con un composto donatore di metilene e dal fatto che la detta carica rinforzante è costituita da una miscela composta da 20 a 80% in peso di nero di carbonio indicizzato come N1 o N2 e dal 80 al 20% in peso di nero di carbonio indicizzato come N5 o N6.

2. Mescola secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che la detta mescola comprende da 2 a 16 phr del detto composto accettore di metilene.

3. Mescola secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzata dal fatto che la detta carica rinforzante è costituita da una miscela composta da 20 a 80% in peso di nero di carbonio indicizzato come N1 e dal 80 al 20% in peso di nero di carbonio indicizzato come N6.

4. Mescola secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che il composto accettore di metilene è una resina fenolo-formaldeide.

5. Mescola secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che il composto donatore di metilene è esametossimetilmelanina.

6. Mescola secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che la base polimerica è composta da 40 a 80 phr di NR e da 20 a 60 phr di BR.

7. TREAD UNDERLAYER caratterizzato dal fatto di essere realizzato con una mescola secondo una delle rivendicazioni precedenti.

8. TREAD BASE caratterizzato dal fatto di essere realizzato con una mescola secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6.

9. BEAD FILLER caratterizzato dal fatto di essere realizzato con una mescola secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6.

10. Pneumatico caratterizzato dal fatto di comprendere un componente strutturale secondo una delle rivendicazioni da 7 a 9.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

**Elena CERBARO**

## CLAIMS

1. A rubber mix for a structural element of a tyre and comprising a cross-linkable unsaturated-chain polymer base, curing agents and 20 to 100 phr of a filler; said rubber mix being characterized by comprising a methylene acceptor compound together with a methylene donor compound and in that said filler comprises a blend made of 20 to 80% by weight of a Carbon Black classified as N1 or N2 and 80 to 20% by weight of Carbon Black classified as N5 or N6.
2. A rubber mix as claimed in Claim 1, characterized in that said rubber mix comprises 2 to 16 phr of said methylene acceptor compound.
3. A rubber mix as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that said filler comprises a blend made of 20 to 80% by weight of a Carbon Black classified as N1 and 80 to 20% by weight of Carbon Black classified as N6.
4. A rubber mix as claimed in one of the foregoing Claims, characterized in that said methylene acceptor compound is phenol-formaldehyde resin.
5. A rubber mix as claimed in one of the foregoing Claims, characterized in that said methylene donor compound is hexamethoxymethylmelamine.
6. A rubber mix as claimed in one of the foregoing Claims, characterized in that said cross-linkable unsaturated-chain polymer base comprises 40 to 80 phr of NR and 20 to 60 phr

of BR.

7. A tread underlayer characterized by being made of a rubber mix as claimed in one of the foregoing Claims.

8. A tread base characterized by being made of a rubber mix as claimed in one of the Claims 1 to 6.

9. A bead filler characterized by being made of a rubber mix as claimed in one of the Claims 1 to 6.

10. A tyre characterized by comprising a structural component as claimed in one of the Claims 7 to 9.