

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000023213
Data Deposito	08/09/2021
Data Pubblicazione	08/03/2023

Classifiche IPC

Titolo

Pneumatico per ruote di veicoli

DESCRIZIONE

Della Domanda di Brevetto per Invenzione Industriale dal Titolo:

“Pneumatico per ruote di veicoli”

5 a nome : PIRELLI TYRE S.p.A., società di nazionalità italiana con sede
in Milano

Mandatari : vedasi lettera di incarico

* * * * *

CAMPO DELL'INVENZIONE

10 La presente invenzione riguarda pneumatici invernali migliorati che
presentano ottime prestazioni di aderenza e di frenata in ogni condizione di
utilizzo, ed al contempo ottime prestazioni di resistenza all'usura, garantendo
una maggiore durata della vita dello pneumatico.

ARTE NOTA

15 Nel settore industriale degli pneumatici, la ricerca persegue l'obiettivo di
aumentare la sicurezza della guida insieme all'aumento delle prestazioni
complessive. Al contempo l'utilizzatore finale dello pneumatico desidera che
la durata dello pneumatico sia la più lunga possibile, mantenendo prestazioni
ottimali per tutta la vita dello pneumatico.

20 Nel settore degli pneumatici invernali, sono ampiamente utilizzate mescole
di battistrada che comprendono una miscela di elastomeri, in particolare
copolimeri di stirene-butadiene (SBR), polimeri di isoprene (IR), ed
eventualmente polimeri di butadiene (BR) con elevato contenuto di agenti di
rinforzo, in particolare di silice, e di resine e/o oli plasticizzanti e/o polimeri
liquidi.

25 Le pubblicazioni di domande di brevetto internazionale numero
WO2020243308A1, WO2019131389A1, WO2019131395A1,
WO2019131397A1, WO2019131405A1, WO2017046771A1,
WO2014067826A1, WO2010009850A1 descrivono mescole di battistrada per
pneumatici invernali con le suddette caratteristiche.

30 Le mescole di battistrada realizzate secondo gli insegnamenti dell'arte nota
rivendicano buone caratteristiche di aderenza e di frenata nelle condizioni
tipiche di utilizzo di uno pneumatico invernale (ghiaccio e neve), ma anche su
bagnato ed asciutto.

RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

La Richiedente ha osservato che le mescole di battistrada per pneumatico invernale note nell'arte hanno una resistenza all'usura relativamente bassa, che comporta come conseguenza un consumo relativamente elevato del battistrada, in particolare in condizioni di guida su strade asciutte ed a
5 temperature superiori ai 5°-10°C.

La Richiedente ha quindi affrontato il problema di migliorare la resistenza all'usura delle mescole di battistrada per pneumatico invernale mantenendo al contempo buone caratteristiche di aderenza in tutte le condizioni.

La Richiedente ha pensato che la bassa resistenza all'usura potesse essere
10 dovuta alla presenza di una miscela di svariati elastomeri (SBR, IR, BR) e/o all'elevata quantità di cariche di rinforzo e/o alla presenza dei plastificanti, che poteva causare una cattiva distribuzione del pacchetto di vulcanizzazione all'interno della mescola e di conseguenza una non uniformità della mescola vulcanizzata.

15 Partendo da questa ipotesi, la Richiedente ha avviato una sperimentazione per comprendere come avrebbe potuto migliorare l'uniformità della mescola vulcanizzata.

La Richiedente ha dapprima pensato di utilizzare una mescola elastomerica comprendente un solo elastomero in modo da evitare le difficoltà della
20 mescolazione di due o più elastomeri, nei quali gli altri componenti, ed in particolare il pacchetto di vulcanizzazione, presentano diverse solubilità, causando pertanto una distribuzione non uniforme della densità di reticolazione. I risultati di tale sperimentazione non sono però stati incoraggianti.

25 La Richiedente ha quindi pensato di migliorare la distribuzione del pacchetto di vulcanizzazione, in particolare utilizzando componenti in grado di solubilizzarsi meglio ed in modo più uniforme nella mescola elastomerica.

Dopo un'estensiva sperimentazione la Richiedente ha sorprendentemente trovato che l'uso di un particolare sale organico di zinco era in grado di
30 migliorare la resistenza all'usura mantenendo sostanzialmente inalterate le prestazioni di aderenza e tenuta in tutte le condizioni di guida quando utilizzato con mescole comprendenti due o più elastomeri.

Inoltre, e del tutto inaspettatamente, la Richiedente ha anche osservato che
35 l'uso del suddetto sale organico di zinco con una mescola elastomerica comprendente un solo elastomero, in particolare gomma stirene-butadiene,

non solo era in grado di migliorare la resistenza all'usura, ma anche di fornire una maggiore aderenza sulla neve ed una ridotta resistenza al rotolamento, con conseguente riduzione del consumo di carburante e dell'impatto ambientale.

5 La presente invenzione riguarda quindi uno pneumatico per ruote di veicoli comprendente:

- una struttura di carcassa, avente bordi laterali opposti associati a rispettive strutture di tallone;

- eventualmente una struttura di cintura applicata in posizione
10 radialmente esterna rispetto a detta struttura di carcassa;

- una fascia battistrada applicata in una posizione radialmente esterna rispetto a detta struttura di carcassa e/o di cintura;

caratterizzato dal fatto che detta fascia battistrada comprende una mescola elastomerica vulcanizzata ottenuta mediante vulcanizzazione di una mescola
15 elastomerica vulcanizzabile realizzata per mescolazione di una composizione elastomerica, in cui detta composizione elastomerica comprende

- (i) 100 phr di una composizione di polimeri elastomerici che comprende, preferibilmente consiste di:

- a. almeno un polimero stirene-butadiene (SBR) in quantità
20 compresa da 70 a 100 phr, e

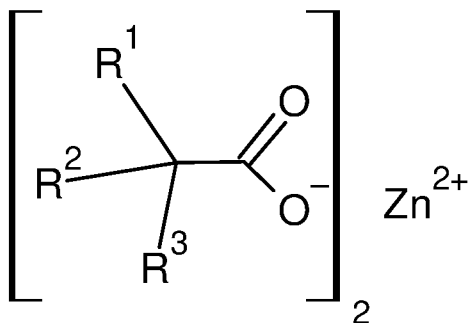
- b. facoltativamente, da 0 a 30 phr di almeno un polimero elastomerico scelto nel gruppo che consiste di polimero isoprenico (IR) e polimero butadienico (BR),

- (ii) da 50 a 100 phr di una miscela di resine e/o oli plasticizzanti,

- (iii) almeno una carica di rinforzo in quantità compresa da 50 a 130 phr,

- (iv) almeno un agente di vulcanizzazione in quantità compresa da 0,1 a 12 phr, e

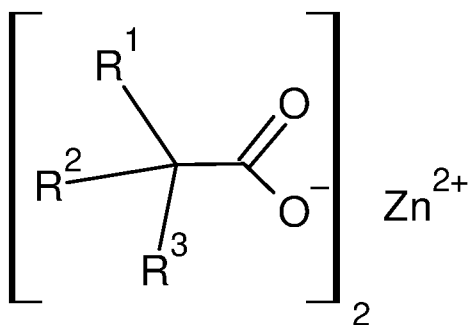
- (v) da 0,1 a 5 phr di un sale organico di zinco avente la seguente formula di struttura:



dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 , uguali o diversi tra loro, sono un atomo di idrogeno o una catena alchilica lineare o ramificata comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio, e dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 comprendono complessivamente da 8 a 10 atomi di carbonio.

In un secondo aspetto, la presente invenzione riguarda inoltre una miscela elastomerica vulcanizzabile realizzata per mescolazione di una composizione elastomerica, in cui detta composizione elastomerica comprende

- (i) 100 phr di una composizione di polimeri elastomerici che comprende, preferibilmente consiste di:
 - a. almeno un polimero stirene-butadiene (SBR) in quantità compresa da 70 a 100 phr, e
 - b. facoltativamente, da 0 a 30 phr di almeno un polimero elastomerico scelto nel gruppo che consiste di polimero isoprenico (IR) e polimero butadienico (BR),
- (ii) da 50 a 100 phr di una miscela di resine e/o oli plasticizzanti,
- (iii) almeno una carica di rinforzo in quantità compresa da 50 a 130 phr,
- (iv) almeno un agente di vulcanizzazione in quantità compresa da 0,1 a 12 phr, e
- (v) da 0,1 a 5 phr di un sale organico di zinco avente la seguente formula di struttura:



dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 , uguali o diversi tra loro, sono un atomo di idrogeno o una catena alchilica lineare o ramificata comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio, e dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 comprendono complessivamente da 8 a 10 atomi di carbonio.

5 DEFINIZIONI

Con il termine “composizione elastomerica” si intende una composizione, comprendente almeno un polimero elastomerico dienico e uno o più additivi, che per mescolazione ed eventuale riscaldamento fornisce una mescola elastomerica idonea all’uso in pneumatici e loro componenti.

10 I componenti della composizione elastomerica non vengono generalmente introdotti nel mescolatore simultaneamente ma tipicamente aggiunti in sequenza. In particolare, gli additivi di vulcanizzazione, quali l’agente di vulcanizzazione ed eventualmente gli acceleranti e i ritardanti, vengono solitamente aggiunti in una fase a valle rispetto alla incorporazione e
15 lavorazione di tutti gli altri componenti.

Nella mescola elastomerica vulcanizzabile, i singoli componenti della composizione elastomerica possono essere alterati o non più tracciabili individualmente in quanto modificati, completamente o in parte, per effetto dell’interazione con gli altri componenti, del calore e/o della lavorazione
20 meccanica. Con il termine “composizione elastomerica” qui si intende includere tutti i componenti che vengono usati nella preparazione della mescola elastomerica, indipendentemente dal fatto che essi siano effettivamente presenti simultaneamente, che siano introdotti sequenzialmente o che siano poi tracciabili nella mescola elastomerica o nello
25 pneumatico finali.

Con il termine “polimero elastomerico” si intende un polimero naturale o sintetico che, dopo vulcanizzazione, può essere stirato ripetutamente a temperatura ambiente ad almeno il doppio della sua lunghezza originale e dopo rimozione del carico di trazione ritorna sostanzialmente immediatamente
30 e con forza alla sua lunghezza approssimativamente originale (secondo le definizioni della norma ASTM D1566-11 Standard terminology relating to Rubber).

Con il termine “polimero dienico” si intende un polimero o copolimero che deriva dalla polimerizzazione di uno o più monomeri diversi, tra i quali almeno
35 uno di essi è un diene coniugato (diolefina coniugata).

Con il termine “mescola elastomerica” si intende la miscela ottenibile per mescolazione ed eventuale riscaldamento di almeno un polimero elastomerico con almeno uno degli additivi comunemente impiegati nella preparazione di mescole per pneumatici.

- 5 Con il termine “mescola elastomerica vulcanizzabile” si intende la miscela elastomerica pronta per la vulcanizzazione, ottenibile per incorporazione in una mescola elastomerica di tutti gli additivi inclusi quelli di vulcanizzazione.

Con il termine “mescola elastomerica vulcanizzata” si intende il materiale ottenibile per vulcanizzazione di una mescola elastomerica vulcanizzabile.

- 10 Con il termine “crudo o cruda” si intende un materiale, una mescola, una composizione, un componente o uno pneumatico non ancora vulcanizzati.

Con il termine “vulcanizzazione” si intende la reazione di reticolazione in una gomma naturale o sintetica indotta da un agente reticolante tipicamente a base zolfo.

- 15 Con il termine “agente di vulcanizzazione” si intende un composto capace di trasformare la gomma naturale o sintetica in materiale elastico e resistente grazie alla formazione di un reticolo tridimensionale di legami inter- and intra-molecolari. Tipici agenti vulcanizzanti sono composti a base di zolfo quale ad esempio zolfo elementare, zolfo polimerico, agenti donatori di zolfo come
20 bis[(trialcossilil)propil]polisolfuri, i tiurami, le ditiodimorfoline e il caprolattame-disolfuro.

- Con il termine “accelerante la vulcanizzazione” si intende un composto in grado di diminuire la durata del processo di vulcanizzazione e/o la temperatura di esercizio, come ad esempio, le sulfenammidi, i tiazoli, i ditiofosfati, i
25 ditiocarbammati, le guanidine, oltre a donatori di zolfo come i tiurami.

Con il termine “attivante la vulcanizzazione” si intende un composto in grado di facilitare ulteriormente la vulcanizzazione, facendola avvenire in tempi e possibilmente a temperature minori. Un esempio di attivante è il sistema acido stearico - ossido di zinco.

- 30 Con il termine “ritardante la vulcanizzazione” si intende un composto in grado di ritardare l’inizio della reazione di vulcanizzazione e/o sopprimere reazioni secondarie indesiderate, ad esempio la N-(cicloesiltio) ftalimide (CTP).

Con il termine “pacchetto di vulcanizzazione” si intende l’agente di vulcanizzazione e uno o più additivi di vulcanizzazione scelti tra attivanti, acceleranti e ritardanti la vulcanizzazione.

5 Con il termine “carica di rinforzo” si intende un materiale di rinforzo tipicamente impiegato nel settore per migliorare le proprietà meccaniche delle gomme da pneumatico, scelta preferibilmente tra nero di carbonio, silice convenzionale, quale la silice da sabbia precipitata con acidi forti, preferibilmente amorfa, terra di diatomee, carbonato di calcio, biossido di titanio, talco, allumina, alluminosilicati, caolino, fibre di silicati e loro miscele.

10 Con il termine “carica bianca” si intende un materiale di rinforzo convenzionale impiegato nel settore scelto tra silice e silicati convenzionali, quali sepiolite, paligorskite anche nota come attapulgite, montmorillonite, alloisite e similari, eventualmente modificate per trattamento acido e/o derivatizzate. Tipicamente le cariche bianche presentano gruppi idrossilici
15 superficiali.

Con il termine “fase di mescolazione (1)”, si intende la fase del processo di preparazione della mescola elastomerica nella quale per mescolazione ed eventualmente riscaldamento possono essere incorporati uno o più additivi, tranne il vulcanizzante che viene alimentato in fase (2). La fase di
20 mescolazione (1) è anche detta “fase non produttiva”. Nella preparazione di una mescola vi possono essere più fasi di mescolazione “non produttive” che potranno essere indicate con 1a, 1b, etc.

Con il termine “fase di mescolazione (2)”, si intende la fase successiva del processo di preparazione della mescola elastomerica nella quale l’agente di
25 vulcanizzazione ed, eventualmente, gli altri additivi del pacchetto di vulcanizzazione vengono introdotti nella mescola elastomerica ottenuta dalla fase (1), e mescolati nel materiale, a temperatura controllata, generalmente ad una temperatura di mescola inferiore a 120°C, così da fornire la mescola elastomerica vulcanizzabile. La fase di mescolazione (2) è anche detta “fase
30 produttiva”.

Ai fini della presente descrizione e delle rivendicazioni che seguono, il termine “phr” (acronimo di parti per cento parti di gomma o dall’Inglese parts per hundreds of rubber) indica le parti in peso di un dato componente di
35 mescola elastomerica per 100 parti in peso del polimero elastomerico, considerato al netto di eventuali oli di estensione.

Ove non altrimenti indicato, tutte le percentuali sono espresse come percentuali in peso.

La composizione elastomerica utilizzata nel battistrada di pneumatico secondo la presente invenzione comprende 100 phr di una composizione di polimeri elastomerici che comprende, preferibilmente consiste di almeno un polimero stirene-butadiene (SBR) in quantità compresa da 70 a 100 phr, e facoltativamente da 0 a 30 phr di almeno un polimero elastomerico scelto nel gruppo che consiste di polimero isoprenico (IR) e polimero butadienico (BR).

Nel presente contesto per polimero stirene-butadiene (SBR) si intende un copolimero comprendente unità monomeriche di stirene e butadiene, con una percentuale in peso di stirene preferibilmente compresa tra 10% e 55%, più preferibilmente da 20% a 45%, e una percentuale in peso di vinile (rispetto al butadiene) preferibilmente compresa tra 10% e 70%, più preferibilmente tra 15% e 65%.

Il polimero stirene-butadiene può contenere, oltre alle unità di stirene e alle unità di butadiene, una piccola quantità, ad esempio, pari o inferiore al 5% in peso, di unità monomeriche aggiuntive quali isoprene, dimetilbutadiene, pentadiene, metilstirene, etilstirene, divinilbenzene e diisopropenilbenzene.

Preferibilmente, il polimero stirene-butadiene è un polimero random.

Preferibilmente, il polimero stirene-butadiene può avere un peso molecolare medio ponderale compreso tra 100.000 e 2.000.000 g/mol, preferibilmente tra 150.000 e 1.000.000, più preferibilmente tra 200.000 e 600.000 g/mol.

Il polimero stirene-butadiene può essere preparato secondo tecniche note, ad esempio come descritto in US2019062535, in US2019062529 o nel brevetto US4547560.

Vantaggiosamente, il polimero stirene-butadiene (SBR) ha una temperatura di transizione vetrosa (T_g) compresa tra -45°C e -15°C , preferibilmente compresa tra -40°C e -20°C .

La temperatura di transizione vetrosa T_g dei polimeri elastomerici può essere vantaggiosamente misurata utilizzando un calorimetro differenziale a scansione (DSC) secondo metodi ben noti agli esperti del settore (ISO 22768 "Gomma, grezza - Determinazione della temperatura di transizione vetrosa mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC)").

In una realizzazione, il polimero stirene-butadiene è preparato per polimerizzazione in soluzione (S-SBR).

5 Tipicamente la sintesi in soluzione fornisce polimeri con una distribuzione del peso molecolare stretta, meno ramificazioni in catena, peso molecolare più elevato e contenuto di cis-1,4-polibutadiene superiore rispetto ai polimeri ottenibili in emulsione.

In un'altra realizzazione, il polimero stirene-butadiene è preparato per polimerizzazione in emulsione (E-SBR).

10 Il polimero stirene-butadiene può essere un polimero funzionalizzato, come ad esempio gli SBR funzionalizzati descritti in US2019062535 (par. 9 – 13), in US2019062529 (par.19 – 22) in WO2017/211876A1 (componente a) o in WO2015/086039A1.

15 Il gruppo funzionale può essere introdotto nel polimero stirene-butadiene mediante processi noti nell'arte come, ad esempio, durante la produzione del polimero stirene-butadiene mediante copolimerizzazione con almeno un corrispondente monomero funzionalizzato contenente almeno una insaturazione etilenica; oppure mediante successiva modifica del polimero stirene-butadiene mediante innesto di almeno un monomero funzionalizzato in presenza di un iniziatore di radicali liberi (ad esempio, un perossido organico).

20 Alternativamente, la funzionalizzazione può essere introdotta mediante reazione con agenti di terminazione o agenti di accoppiamento adatti. In particolare, i polimeri stirene-butadiene ottenuti mediante polimerizzazione anionica in presenza di un iniziatore organometallico (in particolare un iniziatore organolitio) possono essere funzionalizzati facendo reagire i gruppi
25 organometallici residui derivati dall'iniziatore con agenti terminanti o agenti di accoppiamento adatti come, ad esempio, ammine, ammidi, immine, carbodiimmidi, alogenuri di alchil stagno, benzofenoni sostituiti, alcossisilani, arilossisilani, alchilditioli, alchilditiolsilani, carbossialchiltioli, carbossialchiltiolsilani, e tioglicoli.

30 Esempi utili di agenti terminanti o agenti di accoppiamento sono noti nell'arte e descritti, per esempio nei brevetti EP2408626, EP2271682, EP3049447A1, EP2283046A1, EP2895515A1, WO2015/086039A1 e WO2017/211876A1.

35 Esempi commerciali di polimeri SBR utili nella presente invenzione sono i polimeri Tufdene E581 e E680 di Ashai-Kasei (Giappone), SPRINTAN

SLR4602, SLR3402 e SLR4630 di Trinseo (Germania), BUNA SL-4518, BUNA SE 1502 e BUNA CB 22 di Arlanxeo (Germania), Europrene NEOCIS BR 60, Europrene 5543T, Europrene 1739 e Intol 1789 di Versalis (Italia), HP 755 di Japan Synthetic Rubber Co. (Giappone), e NIPOL NS 522 di Zeon Co.

5 (Giappone).

Nel presente contesto per polimero isoprenico o gomma isoprenica (IR) si intende un elastomero sintetico o naturale ottenuto per addizione 1,4-cis dell'isoprene. Preferibilmente il polimero isoprenico è una gomma naturale (NR). I polimeri isoprenici e le gomme naturali sono ben noti agli esperti nel settore pneumatici. Il polimero isoprenico può essere facoltativamente funzionalizzato con i medesimi agenti di terminazione o accoppiamento descritti in precedenza.

Vantaggiosamente, il polimero isoprenico ha una Tg compresa tra -80°C e -50°C, preferibilmente compresa tra -70°C e -60°C.

15 Esempio commerciale di polimero isoprenico idoneo è SIR20 di Aneka Bumi Pratama o STR 20 di Thaiteck Rubber.

Nel presente contesto per polimero butadienico (BR), si intende un polimero che deriva dalla polimerizzazione dell'1,3-butadiene, eventualmente in presenza di altre diolefine coniugate in cui l'1,3-butadiene è presente in quantità non inferiore al 50%, in peso rispetto al peso complessivo del polimero.

Esempi di polimeri di butadiene comunemente utilizzati nel settore sono polimeri di butadiene con un elevato contenuto di doppi legami 1,4-cis, polimeri di butadiene ad elevato contenuto di unità viniliche, polimeri di butadiene metallocene, e copolimeri di 1,3-butadiene/acrilonitrile.

Vantaggiosamente, il polimero di butadiene ha una Tg compresa tra -30°C e -105°C, preferibilmente compresa tra -50°C e -100°C.

Esempi di polimeri di butadiene (BR) sono il polimero Europrene Neocis® BR40) – (Versalis), SKD NHEODIMIO (Nizhnekamskneftechim Export), e BUNA CB 29 MES (Lanxess).

La composizione elastomerica utilizzata per la realizzazione del battistrada di pneumatico secondo la presente invenzione comprende inoltre da 50 a 100 phr di una miscela di resine e/o oli plasticizzanti.

Preferibilmente, le resine hanno un peso molecolare medio ponderale (M_w) compreso tra 200 e 5.000 g/mol, preferibilmente tra 400 e 4.000 g/mol.

Il peso molecolare medio ponderale (M_w) delle resine può essere misurato secondo tecniche note nel settore, come, ad esempio, mediante SEC (Size-Exclusion Chromatography) in accordo con la metodica ASTM D6579-11 “Standard Practice for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Hydrocarbon, Rosin and Terpene Resins by Size-Exclusion Chromatography”.

Le resine sono preferibilmente resine non reattive, ossia un polimero non reticolabile, preferibilmente scelte nel gruppo che comprende le resine idrocarburiche, le resine fenoliche, le resine naturali e loro miscele.

La resina idrocarburica può essere alifatica, aromatica o loro combinazioni, intendendo che il polimero base della resina può essere formato da monomeri alifatici e/o aromatici.

La resina idrocarburica può essere naturale (ad esempio vegetale) o sintetica o derivata dal petrolio.

Preferibilmente, la resina idrocarburica è scelta tra omo e copolimeri del butadiene, omo o copolimeri del ciclopentadiene (CPD), del dicitopentadiene (DCPD), omo o copolimeri del terpene, omo o copolimeri della frazione C5 e loro miscele, preferibilmente copolimeri di DCPD/aromatici vinilici, di DCPD/terpeni, di DCPD/frazione C5, di terpeni/aromatici vinilici, di frazioni C5/aromatici vinilici, e loro combinazioni.

Esempi di monomeri aromatici vinilici comprendono stirene, alfa-metilstirene, orto-, meta-, para-metilstirene, vinil-toluene, para-terbutilstirene, metossi-stireni, cloro-stireni, vinil-mesitilene, divinil-benzeni, vinil-naftaleni, monomeri vinil aromatici derivati da frazione C8-C10, in particolare da C9.

Preferibilmente, la resina idrocarburica è scelta tra le resine derivate da cumarone-indene, stirene-indene, stirene-alchilstirene, e le resine alifatiche.

Esempi specifici di resine idrocarburiche commercialmente disponibili sono le resine NOVARES, da RUTGERS CHEMICAL GmbH (come per esempio le resine Novares TL90 e TT30), la resina UNILENE A 100 da Braskem, la resina Sylvares SA 85 da Arizona Chemical, le resine Kristalex F 85 e Piccotac 1100 da Eastman, la resina Escorez® 1102 da ExxonMobil, la resina Pliolite S-6H da Omnova Solution, e la resina Quintone A 100 da Zeon Chemicals.

La resina fenolica è scelta tra le resine a base alchilfenolo-formaldeide, resine alchilfenolo modificate con colofonia, resine a base alchilfenolo-acetilene, resine alchilfenolo modificate e resine a base terpene-fenolo.

5 Esempi specifici di resine fenoliche commercialmente disponibili che possono essere utilizzate nella presente invenzione sono: OFF APM (da Sinolegend) RESINA SP-1068 (da SI GROUP Inc.) (resina octilfenolo-formaldeide); DUREZ 32333 (da Sumitomo Bakelite) (resina terbutilfenolo-formaldeide); KORESIN (da BASF Company) (resina p-t-butilfenolo-acetilene); SYLVARES TP 115 (da Arizona Chemicals) (resina terpen-
10 fenolica).

Le resine naturali possono essere a base terpene o colofonia.

Le resine a base terpene sono preferibilmente omo o copolimeri dell'alfa-pinene, del beta-pinene, del limonene, di monomeri vinil aromatici (stirene) e/o di monomeri aromatici (fenolo).

15 Esempi di resine naturali commerciali a base terpenica sono: Piccolyte F90 e Piccolyte F105, da PINOVA; Dercolyte A 115, Dercolyte TS105 e Dercolyte M 115, da DRT.

Con il termine di colofonia, si indicano comunemente una miscela di acidi organici isomeri (acidi rosinici) caratterizzati da una struttura comune,
20 comprendente tre anelli C6 fusi, dei doppi legami in numero e posizioni diverse e da un singolo gruppo carbossilico, dove il componente principale è l'acido abietico ($C_{20}H_{30}O_2$) ed i suoi derivati diidroabietico ($C_{20}H_{32}O_2$) e deidroabietico ($C_{20}H_{28}O_2$).

Esempi di resine a base colofonia sono commercializzate da DRT con la
25 denominazione Hydrogral G e Dertoline P 105, e da Eastman con la denominazione Staybelite, in particolare Staybelite Ester 3-E.

Preferibilmente, le resine hanno una temperatura di transizione vetrosa (T_g) compresa tra -70°C e 150°C .

L'olio plasticizzante può provenire, in tutto o in parte, dalle composizioni
30 commerciali del polimero elastomerico (SBR, IR o BR), dove funge da diluente (extender).

Con il termine "olio plasticizzante" si intende un olio di processo derivato dal petrolio o un olio minerale o un olio di origine vegetale o un olio di origine sintetica o loro combinazioni.

Preferibilmente, l'olio plasticizzante presenta una o più delle seguenti caratteristiche:

un peso molecolare medio ponderale ($\overline{M}_w$) non superiore a 600 g/mol, oppure, se della classe dei RAE, un peso molecolare medio ponderale
5 compreso tra 400 e 10000 g/mol, e/o

una temperatura di transizione vetrosa (T_g) inferiore a -30°C.

Preferibilmente, l'olio plasticizzante è un olio di processo derivato dal petrolio scelto tra le paraffine (idrocarburi saturi), i nafteni, i policicli aromatici e loro miscele.

10 Esempi di oli di processo derivati dal petrolio idonei sono gli oli aromatici, paraffinici, naftenici quali i MES (Mild Extract Solvated), i DAE (Distillate Aromatic Extract), i TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract), i TRAE (Treated Residual Aromatic Extract), i RAE (Residual Aromatic Extract) noti nel settore.

15 Con il termine RAE si intende una miscela complessa di idrocarburi prevalentemente policicli aromatici ottenuta estraendo con solventi il residuo della distillazione del petrolio grezzo (CAS N. 64742-10-5).

Preferibilmente, l'olio plasticizzante è un olio di processo derivato dal petrolio a basso contenuto di aromatici, scelto ad esempio tra i TDAE, i TRAE,
20 i MES, gli oli paraffinici o naftenici.

Esempi di oli plastificanti idonei sono gli oli derivati dal petrolio: NYTEX 4700 commercializzato da Nynas, EXTENSOIL 1471 commercializzato da Repsol, VIVATEC 500 commercializzato da H&R; e gli oli vegetali: RADIA 6132 commercializzato da Oleon, Agripure AP 18 e Agripure AP 75
25 commercializzati da Cargill.

Preferibilmente, l'olio plasticizzante è un olio di origine naturale o sintetica derivato dall'esterificazione del glicerolo con acidi grassi, comprendente trigliceridi, digliceridi, monogliceridi della glicerina o loro miscele.

Preferibilmente, questi oli hanno una temperatura di transizione vetrosa
30 (T_g) inferiore a -70°C.

Esempi di oli vegetali idonei sono olio di girasole, di soia, di lino, di colza, di ricino e di cotone.

Preferibilmente, l'olio plasticizzante è un olio di sintesi scelto tra gli esteri alchilici o arilici dell'acido ftalico o dell'acido fosforico. Preferibilmente, questi esteri hanno una temperatura di transizione vetrosa (T_g) inferiore a -70°C .

Questi oli possono essere utilizzati da soli o in miscela.

- 5 Vantaggiosamente, la composizione elastomerica tipicamente comprende almeno una carica di rinforzo che può essere scelta tra quelle comunemente utilizzate per prodotti manufatti vulcanizzati, in particolare per gli pneumatici, come per esempio: nero di carbonio, silice e silicati, allumina, carbonato di calcio, o loro miscele. Nero di carbonio, silice e loro miscele sono
10 particolarmente preferiti.

Preferibilmente, detta carica di rinforzo può essere presente nella composizione elastomerica in una quantità da 50 phr a 150 phr, più preferibilmente da 70 phr a 130 phr.

- 15 Secondo una forma di realizzazione preferita, detta carica di rinforzo di nero di carbonio può essere scelta tra quelle aventi un'area superficiale non inferiore a $20 \text{ m}^2/\text{g}$ (determinata dal STSA - Area superficiale di spessore statistico - secondo ISO 18852:2005).

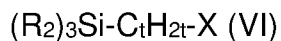
Secondo una forma di realizzazione preferita, detta carica di rinforzo di silice può essere, per esempio silice precipitata.

- 20 Le cariche di rinforzo di silice che possono essere usate vantaggiosamente nella presente invenzione hanno preferibilmente un'area superficiale BET da circa $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $400 \text{ m}^2/\text{g}$, più preferibilmente da circa $100 \text{ m}^2/\text{g}$ a circa $250 \text{ m}^2/\text{g}$, ancora più preferibilmente da circa $120 \text{ m}^2/\text{g}$ a circa $220 \text{ m}^2/\text{g}$. Il pH di detta carica di rinforzo di silice è, generalmente, da circa 5,5 a circa 7,
25 preferibilmente da circa 5,5 a circa 6,8.

- Esempi di cariche di rinforzo di silice che possono essere usate nella presente invenzione e sono disponibili in commercio sono i prodotti noti con i nomi di Hi-Sil® 190, Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 233, Hi-Sil® 243, disponibili da PPG Industries (Pittsburgh, Pa.); o i prodotti conosciuti con i nomi di Ultrasil® VN2,
30 Ultrasil® VN3, Ultrasil® 7000 da Evonik; o i prodotti noti con i nomi di Zeosil® 1165MP e 1115MP da Solvay.

Vantaggiosamente, la composizione elastomerica comprende almeno un agente di accoppiamento silano in grado di interagire con la carica di rinforzo e legarla al polimero elastomerico durante la vulcanizzazione.

Gli agenti di accoppiamento che sono preferibilmente utilizzati sono quelli a base di silano che possono essere identificati, ad esempio, dalla seguente formula strutturale (VI):



- 5 in cui i gruppi R_2 , che possono essere uguali o diversi tra loro, sono selezionati tra: gruppi alchile, alcossi o arilossi o da atomi di alogeno, alla condizione che almeno uno dei gruppi R_2 sia un gruppo alcossi o arilossi; t è un numero intero tra 1 e 6 compresi; X è un gruppo selezionato tra nitroso, mercapto, ammino, epossido, vinile, imide, cloro, $-(S)_uC_tH_{2t}-Si-(R_2)_3$ o $-S-$
10 COR_2 , in cui u e t sono interi da 1 a 6, estremi inclusi, e i gruppi R_2 sono definiti come riportato sopra.

Agenti di accoppiamento che sono particolarmente preferiti sono: bis(3-trietossisililpropil) tetrasolfuro e bis(3-trietossisililpropil) disolfuro. Detti agenti di accoppiamento possono essere usati come tali o in un'adatta miscela con
15 una carica inerte (per esempio nero di carbonio) in modo da facilitare la loro incorporazione nella composizione elastomerica.

Preferibilmente, l'agente di accoppiamento è aggiunto alla composizione elastomerica in quantità compresa da 1 a 20 % in peso, più preferibilmente da 5 a 15 % in peso, e ancora più preferibilmente da 6 a 10 % in peso rispetto al
20 peso di silice.

La composizione elastomerica di cui sopra può essere vulcanizzata secondo le tecniche note, in particolare con sistemi di vulcanizzazione a base di zolfo, utilizzati comunemente per i polimeri elastomerici. A tal fine, nella composizione, dopo una o più fasi di lavorazione termomeccanica, un agente
25 di vulcanizzazione a base di zolfo è incorporato insieme agli acceleranti e/o ritardanti di vulcanizzazione. Nella fase di lavorazione finale, la temperatura è generalmente mantenuta al di sotto di 120°C e preferibilmente sotto 100°C, così da evitare qualsiasi fenomeno non desiderato di pre-vulcanizzazione.

L'agente di vulcanizzazione utilizzato in modo più vantaggioso è lo zolfo o
30 molecole contenenti zolfo (donatori di zolfo), con attivanti, acceleranti e ritardanti di vulcanizzazione, che sono noti agli esperti nella tecnica.

Detto agente di vulcanizzazione è impiegato nella composizione elastomerica in una quantità da 0,1 phr a 12 phr, preferibilmente da 0,5 phr a 10 phr, più preferibilmente da 1 phr a 5 phr.

Detti attivanti di vulcanizzazione sono impiegati preferibilmente nella composizione elastomerica in una quantità da circa 0,5 phr a circa 10 phr, più preferibilmente da 1 phr a 5 phr.

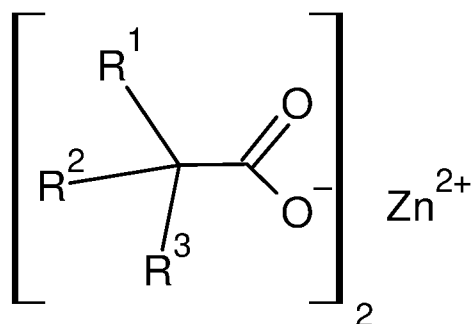
5 Acceleranti che sono comunemente usati possono essere scelti tra: ditiocarbammati, guanidine, tiourea, tiazoli, sulfenammidi, tiourami, ammine, xantati, o loro miscele.

Detti acceleranti di vulcanizzazione sono impiegati preferibilmente nella composizione elastomerica in una quantità da circa 0,5 phr a circa 10 phr, più preferibilmente da 1 phr a 5 phr.

10 I ritardanti di vulcanizzazione che sono utilizzati comunemente possono essere selezionati, ad esempio, tra: urea, N-cicloesil-2-benzotiazolil solfenammide, N-cicloesil-ftalimide, N-cicloesiltioftalimide, N-Nitrosodifenilammina o loro miscele.

15 Detti ritardanti di vulcanizzazione sono eventualmente impiegati nella composizione elastomerica in una quantità inferiore a 1 phr, più preferibilmente inferiore a 0,5 phr e, ancor più preferibilmente, da circa 0,1 phr a circa 0,3 phr.

20 Secondo la presente invenzione, la composizione elastomerica comprende da 0,1 a 5 phr di un sale organico di zinco avente la seguente formula di struttura:



dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 , uguali o diversi tra loro, sono un atomo di idrogeno o una catena alchilica lineare o ramificata comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio, e dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 comprendono complessivamente da 8 a 10 atomi di carbonio.

25 Vantaggiosamente, i gruppi R^1 , R^2 e R^3 , uguali o diversi tra loro, sono idrogeno o una catena alchilica lineare o ramificata ciascuna comprendente da 1 a 8

atomi di carbonio, e dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 comprendono complessivamente 8 atomi di carbonio.

Preferibilmente, una delle catene alchiliche rappresentate dai gruppi R^1 , R^2 e R^3 , comprende da 2 a 6 atomi di carbonio, e le altre due catene alchiliche rappresentate dai gruppi R^1 , R^2 e R^3 comprendono da 1 a 3 atomi di carbonio.

Alternativamente, R^1 rappresenta una catena alchilica lineare o ramificata comprendente 8 atomi di carbonio e R^2 e R^3 sono un atomo di idrogeno.

Vantaggiosamente, detto sale organico di zinco è scelto nel gruppo che comprende i sali di zinco di acido 2,2-dimetil-octanoico, acido 2-metil-2-etil-eptanoico, acido 2-metil-2-isopropil-esanoico, acido 2,4-dimetil-2-isopropil-pentanoico, acido 2,2,3,5-tetrametil-esanoico, acido 2,2-dietil-esanoico, acido 4-metil-2,2-dietil-pentanoico, acido 2-etil-2-isopropil-pentanoico, 2,2-isopropil-butirrico, acido 3,3,5,5-tetrametil-esanoico, acido 7,7-dimetil-esanoico, e loro miscele.

Preferibilmente, la composizione elastomerica comprende da 0,5 a 4 phr, vantaggiosamente da 1 a 3 phr di detto sale organico di zinco.

Detto sale organico di zinco agisce da attivante della vulcanizzazione distribuendosi uniformemente nella miscela elastomerica e promuovendo una vulcanizzazione uniforme ed una distribuzione uniforme della densità di reticolazione.

Un esempio di prodotto commerciale idoneo di detto sale organico di zinco è distribuito da Aldrich con il nome generico di neodecanoato di zinco.

La composizione elastomerica può comprendere altri additivi comunemente utilizzati sulla base dell'applicazione specifica per cui la composizione sarà utilizzata. Per esempio, possono essere aggiunti alla composizione elastomerica: antiossidante, agenti anti-invecchiamento, adesivi, antiozonanti (in particolare del tipo p-fenilendiammina), cere, fibre (per esempio pasta Kevlar®), o loro miscele.

La miscela elastomerica vulcanizzabile risultante dalla composizione elastomerica e dall'aggiunta degli additivi di cui sopra può essere preparata mescolando insieme i componenti di base elastomerici insieme agli altri additivi facoltativamente presenti, secondo le tecniche note nella tecnica. Le fasi di miscelazione possono essere eseguite, ad esempio, utilizzando un miscelatore aperto del tipo a mescolatore aperto o un miscelatore interno del tipo con rotori tangenziali (Banbury) o con rotori compenetranti (Intermix), o in

miscelatori continui del tipo Ko-Kneader (Buss), o del tipo a doppia elica co-rotante o contro-rotante.

DISEGNI

La Figura 1 mostra schematicamente in semi-sezione uno pneumatico per
5 ruote per veicoli secondo la presente invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione sarà illustrata in ulteriore dettaglio per mezzo di una
forma di realizzazione illustrativa con riferimento alla figura 1 allegata, dove
"a" indica una direzione assiale e "r" indica una direzione radiale. Per
10 semplicità, la figura 1 mostra soltanto una parte dello pneumatico, la parte
restante non rappresentata essendo identica e disposta in modo simmetrico
rispetto alla direzione radiale "r".

Con il numero di riferimento 100 è indicato in figura 1 uno pneumatico per
ruote di veicoli, il quale comprende generalmente una struttura di carcassa
15 101 presentante lembi terminali rispettivamente opposti impegnati a rispettive
strutture anulari di ancoraggio 102, denominate cerchietti, eventualmente
associate ad un riempimento di tallone 104. La zona dello pneumatico
comprendente il cerchietto 102 ed il riempimento 104 forma una struttura di
tallone 103 destinata all'ancoraggio dello pneumatico su un corrispondente
20 cerchio di montaggio, non illustrato. Ciascuna struttura di tallone 103 è
associata alla struttura di carcassa mediante ripiegamento all'indietro dei bordi
laterali opposti dell'almeno uno strato di carcassa 101 attorno al cerchietto 102
in modo da formare i cosiddetti risvolti della carcassa 101a come illustrato nella
Figura 1.

25 Alla struttura di carcassa 101 è eventualmente associata una struttura di
cintura 106 comprendente uno o più strati di cintura 106a, 106b collocati in
sovrapposizione radiale l'uno rispetto l'altro e rispetto struttura di carcassa
101, aventi cordicelle di rinforzo tipicamente metalliche. Tali cordicelle di
rinforzo possono avere orientamento incrociato rispetto ad una direzione di
30 sviluppo circonferenziale dello pneumatico 100. Per direzione
"circonferenziale" si intende una direzione genericamente rivolta secondo la
direzione di rotazione dello pneumatico, o comunque poco inclinata rispetto
alla direzione di rotazione dello pneumatico.

La struttura di cintura 106 comprende inoltre almeno uno strato di rinforzo
35 radialmente esterno 106c rispetto agli strati di cintura 106a, 106b. Lo strato di

rinforzo radialmente esterno 106c comprende cordicelle tessili o metalliche, disposte secondo un angolo sostanzialmente nullo rispetto alla direzione di sviluppo circonferenziale dello pneumatico ed immerse nel materiale elastomerico. Preferibilmente, le cordicelle sono disposte sostanzialmente
5 parallele e affiancate a formare una pluralità di spire. Tali spire sono sostanzialmente orientate secondo la direzione circonferenziale (tipicamente con un angolo tra 0° e 5°), tale direzione essendo usualmente detta “a zero gradi” con riferimento alla sua giacitura rispetto al piano equatoriale X-X dello pneumatico. Per “piano equatoriale” dello pneumatico si intende un piano
10 perpendicolare all’asse di rotazione dello pneumatico e che suddivide in due parti simmetricamente uguali lo pneumatico.

In posizione radialmente esterna alla struttura di carcassa 101 e/o se presente (come nel caso illustrato) alla struttura di cintura 106 è applicata una fascia battistrada 109 in mescola elastomerica vulcanizzata ottenuta per
15 vulcanizzazione della mescola elastomerica vulcanizzabile secondo la presente invenzione.

In posizione radialmente esterna, la fascia battistrada 109 ha una porzione di rotolamento 109a destinata a giungere a contatto con il suolo. Scanalature circonferenziali, che sono collegate da intagli trasversali (non rappresentati
20 nella Figura 1) in modo da definire una pluralità di tasselli di varie forme e dimensioni distribuiti nella porzione di rotolamento 109a, sono generalmente realizzate in questa porzione 109a, che per semplicità nella Figura 1 è rappresentata liscia.

Per ottimizzare le performance del battistrada, la fascia battistrada può
25 essere realizzata in una struttura a due strati.

Tale struttura a due strati comprende lo strato o porzione di rotolamento 109a (detta cap) e un sottostrato 111 (detta base) realizzando la cosiddetta struttura cap-and-base. E’ così possibile utilizzare un materiale elastomerico in grado di fornire una bassa resistenza al rotolamento per il cap 109a ed al
30 contempo alta resistenza ad usura ed alla formazione di cricche mentre il materiale elastomerico del sottostrato 111 può essere particolarmente rivolto ad una bassa isteresi per cooperare a ridurre la resistenza al rotolamento. Uno o entrambi gli strati della struttura cap-and-base possono essere realizzati con una mescola elastomerica vulcanizzata ottenuta per vulcanizzazione della
35 mescola elastomerica vulcanizzabile secondo la presente invenzione. Il

sottostrato 111 in mescola elastomerica vulcanizzata può essere disposto fra la struttura di cintura 106 e la porzione di rotolamento 109a.

5 Sulle superfici laterali della struttura di carcassa 101, rispettivi fianchi 108 in mescola elastomerica vulcanizzata, ciascuno estendendosi da uno dei bordi laterali della fascia battistrada 109 fino in corrispondenza della rispettiva struttura di tallone 103, sono inoltre applicati in posizione assialmente esterna a detta strutture di carcassa 101.

10 Una striscia costituita da mescola elastomerica 110, comunemente nota come "mini-fianco", in mescola elastomerica vulcanizzata può eventualmente essere presente nella zona di collegamento fra i fianchi 108 e la fascia battistrada 109, questo mini-fianco essendo generalmente ottenuto mediante co-estrusione con la fascia battistrada 109 e consentendo un miglioramento dell'interazione meccanica fra la fascia battistrada 109 e i fianchi 108. Preferibilmente la porzione di estremità del fianco 108 copre direttamente il
15 bordo laterale della fascia battistrada 109.

In alcune forme di realizzazione specifiche, quale quella qui illustrata e descritta, la rigidità del tallone 103 può essere migliorata prevedendo nel tallone dello pneumatico uno strato di rinforzo 120 generalmente noto come "flipper".

20 Il flipper 120 è avvolto attorno al rispettivo cerchietto 102 e al riempimento di tallone 104 in modo da circondarli almeno parzialmente. Il flipper 120 è disposto fra lo strato di carcassa 101 e la struttura di tallone 103. Solitamente, il flipper 120 è in contatto con lo strato di carcassa 101 e detta struttura di tallone 103. Il flipper 120 tipicamente comprende una pluralità di corde
25 metalliche o tessili inglobate in una mescola elastomerica vulcanizzata.

In alcune forme di realizzazione specifiche, quale quella qui illustrata e descritta, la struttura di tallone 103 può inoltre comprendere un ulteriore strato di protezione 121 che è generalmente noto con il termine di "chafer", o striscia di protezione, e che ha la funzione di aumentare rigidità ed integrità della
30 struttura di tallone 103.

Il chafer 121 solitamente comprende una pluralità di corde inglobate in una mescola elastomerica vulcanizzata; tali corde sono generalmente realizzate in materiale tessile (ad esempio aramide o rayon), o in materiale metallico (ad esempio corde di acciaio).

Eventualmente una striscia antiabrasiva 105 è disposta in modo da avvolgere la struttura di tallone 103 lungo le zone assialmente interna ed esterna e radialmente interna della struttura di tallone 103, interponendosi così tra quest'ultima ed il cerchio della ruota quando lo pneumatico 100 è montato sul cerchio.

Una superficie radialmente interna dello pneumatico 100 è inoltre preferibilmente internamente rivestita da uno strato di materiale elastomerico sostanzialmente impermeabile all'aria o cosiddetto liner 112.

Secondo una forma di realizzazione non mostrata, lo pneumatico può essere uno pneumatico per ruote di motociclo. Il profilo della sezione retta dello pneumatico per motociclo (non illustrato) presenta un'elevata curvatura trasversale in quanto deve garantire una sufficiente area d'impronta in tutte le condizioni di inclinazione del motociclo. La curvatura trasversale è definita dal valore del rapporto fra la distanza f del colmo del battistrada dalla linea passante per le estremità lateralmente opposte del battistrada stesso, misurata sul piano equatoriale dello pneumatico, e la larghezza C definita dalla distanza fra le estremità lateralmente opposte del battistrada stesso. Con pneumatico ad elevata curvatura trasversale si indica uno pneumatico il cui rapporto di curvatura trasversale (f/C) sia almeno 0,20.

Il confezionamento dello pneumatico 100 come sopra descritto, viene attuato tramite assemblaggio di rispettivi semilavorati su un tamburo di formatura, non illustrato, ad opera di almeno un dispositivo di assemblaggio.

Sul tamburo di formatura viene costruita e/o assemblata almeno una parte dei componenti destinati a formare la struttura di carcassa 101 dello pneumatico 100. Più in particolare, il tamburo di formatura si presta a ricevere dapprima l'eventuale liner 112, e successivamente la tela di carcassa 101. Successivamente, dispositivi non illustrati impegnano coassialmente attorno a ciascuno dei lembi terminali una delle strutture anulari di ancoraggio 102, posizionano un manicotto esterno comprendente la struttura di cintura 106 e la fascia battistrada 109 in posizione coassialmente centrata attorno al manicotto cilindrico di carcassa e conformano il manicotto di carcassa secondo una configurazione toroidale tramite una dilatazione radiale della tela di carcassa 101, in modo da determinarne l'applicazione contro una superficie radialmente interna del manicotto esterno.

Successivamente al confezionamento dello pneumatico crudo 100, viene eseguito un trattamento di stampaggio e vulcanizzazione finalizzato a

determinare la stabilizzazione strutturale dello pneumatico 100 tramite vulcanizzazione delle mescole elastomeriche nonché ad imprimere sulla fascia battistrada 109 un desiderato disegno battistrada e ad imprimere in corrispondenza dei fianchi 108 eventuali segni grafici distintivi.

- 5 La presente invenzione sarà illustrata ulteriormente di seguito per mezzo di un certo numero di esempi preparativi, che sono forniti a scopi puramente indicativi e senza alcuna limitazione della presente invenzione.

ESEMPI

Metodi di analisi

- 10 Analisi reometrica MDR: l'analisi è stata effettuata secondo la metodica ISO 6502, con un reometro Alpha Technologies modello MDR2000, a 170°C e per 30 minuti.

- La frequenza di oscillazione applicata era di 1,66Hz con un'ampiezza di oscillazione di $\pm 0,5^\circ$. Si è misurato il tempo necessario per raggiungere
15 rispettivamente il 30% (T30), il 60% (T60) e il 90% (T90) della coppia massima MH. Sono stati inoltre misurati i valori di coppia massima MH e di coppia minima ML.

Durezza IRHD: la durezza IRHD (23°C) è stata misurata sulle mescole vulcanizzate secondo la ISO 48:2007.

- 20 Proprietà di deformazione da sforzo: le proprietà meccaniche statiche sono state misurate secondo la ISO 37:2005, su provini ad anello (O-ring). La forza è stata valutata a diversi allungamenti (50%, 100% e 300%, rispettivamente, CA05, CA1 e CA3). Sono stati misurati anche il CR (carico a rottura) e AR (allungamento a rottura).

- 25 Analisi Meccanica Dinamica MTS (Dynamic Mechanical Analysis): le proprietà meccaniche dinamiche sono state misurate usando un dispositivo dinamico Instron nel funzionamento a compressione e trazione con il seguente metodo. Un campione delle composizioni elastomeriche vulcanizzate di forma cilindrica (altezza = 25 mm; diametro = 14 mm), precarico in compressione
30 fino al 25% di deformazione longitudinale rispetto alla lunghezza iniziale e mantenuto alla temperatura prestabilita (23°C) durante la prova, è stato sottoposto ad una tensione dinamica sinusoidale di ampiezza $\pm 3,5\%$ rispetto alla lunghezza del precarico, ad una frequenza di 10Hz.

Le proprietà meccaniche dinamiche sono espresse in termini di valori di modulo elastico dinamico (E') e Tan delta (fattore di perdita). Il valore Tan delta è stato calcolato come rapporto fra il modulo dinamico viscoso (E'') ed il modulo dinamico elastico (E').

- 5 Resistenza all'usura: la resistenza all'usura è stata valutata secondo la prova con macchina di Grosch LAT 100. Il provino è una ruota solida realizzata con la mescola vulcanizzata da testare, che viene fatta scorrere sotto carico su un disco di abrasione rotante con un angolo di slittamento rispetto alla direzione di rotazione.
- 10 Ai campioni testati è stato quindi attribuito un indice di resistenza all'usura relativo pari al rapporto tra la resistenza all'usura misurata per il campione in esame rispetto al campione di riferimento. Maggiore era il valore di questo indice, migliore era la resistenza all'usura del campione in prova.

Esempio 1

- 15 Preparazione di mescole elastomeriche per battistrada di pneumatico invernale

La composizione delle mescole elastomeriche A-D per battistrada di pneumatico invernale è illustrata nella seguente Tabella 1. Tutti i valori sono espressi in phr.

20

TABELLA 1

	Mescola A Riferimento	Mescola C Confronto	Mescola B Invenzione	Mescola D Invenzione
S-SBR	85,00	100,00	85,00	100,00
NR	15,00	-	15,00	-
Nero di carbonio	10,00	10,00	10,00	10,00
Silice	116,00	116,00	116,00	116,00
TESPT	8,00	8,00	8,00	8,00
Resina	38,00	38,00	38,00	38,00
Olio	34,00	34,00	34,00	34,00
ZnO	2,00	2,00	-	-
Sale di zinco	-	-	2,00	2,00

TBzTD	1,00	1,00	1,00	1,00
CBS	2,50	2,50	2,50	2,50
Zolfo	1,50	1,50	1,50	1,50

NR: gomma naturale (Standard Thai Rubber STR 20 - Thaiteck Rubber);

S-SBR: gomma stirene-butadiene funzionalizzata comprendente 15% in peso di stirene e 30% in peso di vinile rispetto al contenuto di butadiene, prodotta mediante polimerizzazione anionica in soluzione utilizzando un iniziatore organo-litio, SLR 3402 da Trinseo;

Nero di carbonio: N234 da Cabot Corporation;

Silice: ZEOSIL® 1165 MP, grado standard con superficie di circa 175 m²/g da Solvay;

TESPT : bis[3-(trietossisilil)propil] tetrasolfuro JH-S69 da ChemSpec Ltd.;

10 Olio: MES (Mild Extract Solvated) CLEMATIS MS da ENI;

Resina : Resina alfa-metilstirenica (IMPERA P2504; EASTMAN; Tr 105°C);

Sale di zinco : Zinco bis-neodecanoate (Valikat 1910 di Umicore)

ZnO : Ossido di Zn standard da A-Esse;

TBzTD : tetrabenziltiurame disolfuro (Perkacit® TBZTD);

15 CBS : N-cicloesilbenzotiazolo-2-sulfenammide RUBENAMID C EG/C da GENERAL QUIMICA

Zolfo : Zolfo insolubile 67%, Solfotecnica

Valutazione delle prestazioni delle mescole elastomeriche A-D

20 A partire dalle composizioni elastomeriche mostrate in Tabella 1, sono state preparate le corrispondenti mescole elastomeriche secondo il seguente processo.

La mescolazione dei componenti è stata condotta in due fasi utilizzando un mescolatore interno (Banbury, Intermix o Brabender).

25 Nella prima fase di mescolazione (1) sono stati introdotti tutti gli ingredienti ad eccezione dei vulcanizzanti e degli acceleranti. La mescolazione è stata protratta per un tempo massimo di 5 minuti, raggiungendo una temperatura di approssimativamente 145°C. Successivamente, nella seconda fase di mescolazione (2), condotta sempre utilizzando un mescolatore interno, sono
30 stati aggiunti i vulcanizzanti e gli acceleranti, e la mescolazione è stata protratta per circa 4 minuti mantenendo la temperatura al di sotto dei 100°C.

Le mescole sono poi state scaricate. Dopo raffreddamento e almeno 12 ore dalla preparazione, alcuni campioni delle mescole sono stati vulcanizzati in pressa a 170°C per 10 min a dare i provini utili alle caratterizzazioni meccaniche.

5 Prove di laboratorio

Le caratteristiche di ciascuna mescola elastomerica A-D sono state valutate come descritto in precedenza nella sezione “metodi di analisi” e i risultati sono stati riepilogati nella seguente Tabella 2.

TABELLA 2

	Mescola A Riferimento	Mescola C Confronto	Mescola B Invenzione	Mescola D Invenzione
Durezza IRHD	67,3	69,5	65,4	69,4
Resistenza all'usura (% rispetto al riferimento)	100	97	112	121
MDR				
ML	2,6	3,0	3,7	4,6
MH	15,3	15,5	13	15,0
T30	2,52	2,52	2,14	2,05
T60	3,25	3,26	2,54	2,47
T90	5,4	5,5	3,5	3,5
Proprietà statiche				
Ca05	1,05	1,09	1,00	1,17
Ca1	1,54	1,62	1,47	1,70
Ca3	6,5	7,0	6,1	6,9
AR	16,8	17,1	15,7	15,8
CR	643	611	613	573
Proprietà dinamiche				
E' 10Hz / 23°C	6,3	6,8	6,4	7,2

Tanδ 10Hz / 23°C	0,283	0,277	0,296	0,289
------------------	-------	-------	-------	-------

I risultati della Tabella 2 hanno mostrato che la mescola di confronto, realizzata con un singolo polimero elastomerico non comportava vantaggi in termini di resistenza all'usura, mentre al contrario le mescole dell'invenzione comprendente zinco bis-neodecanoate mostravano un significativo incremento, sorprendentemente maggiore con la mescola D realizzata con un singolo polimero elastomerico.

Prove di guida

Sono stati prodotti pneumatici invernali per autovettura con fascia battistrada preparata per vulcanizzazione delle composizioni elastomeriche A-D, e sottoposti a prove di guida.

Tutti gli pneumatici avevano misura 225/45 R17, con cerchione 6.0J e pressione di 2,2 bar per i pneumatici anteriori e di 2 bar per i posteriori. Le prove sono state effettuate equipaggiando una autovettura Volkswagen Golf per le prove su neve e una Fiat Punto per le altre prove.

Sono state effettuate prove di frenata su fondo stradale asciutto e bagnato, e prove di trazione su strada coperta da neve.

La prova di frenata, sia in condizioni di asciutto che di bagnato, si svolge con pneumatici invernali che equipaggiano un veicolo dotato di sistema di antibloccaggio delle ruote (A.B.S.).

Questa prova di frenata è stata effettuata su un tratto di asfalto rettilineo, sia in condizioni di asciutto che di bagnato, rilevando lo spazio di arresto da una prefissata velocità iniziale, tipicamente 100 km/h nelle condizioni di asciutto e 80 km/h nelle condizioni di bagnato.

La prova di trazione su strada coperta da neve è stata effettuata sottoponendo il veicolo ad accelerazione da 0 a 35/40 km/h, in cui attraverso accelerometri viene rilevata la forza di trazione esercitata dallo pneumatico invernale sul manto stradale coperto da neve.

Sugli pneumatici campione si è provveduto ad effettuare misure di resistenza al rotolamento (RR) secondo le norme UNECE reg.117 Rev.4 annex 6 - ISO 28580:2018 (par. 4b (torque method) - Notification No. 2011-237 (Korea). Il coefficiente di resistenza al rotolamento era espresso in N/kN.

Agli pneumatici così testati è stato quindi attribuito un indice di resistenza al rotolamento relativo pari al rapporto tra la resistenza al rotolamento misurata per lo pneumatico in esame rispetto allo pneumatico di riferimento. Maggiore era il valore di questo indice, minore era la resistenza al rotolamento dello pneumatico in prova e quindi migliore la sua prestazione.

I risultati delle prove di guida sono riportati nella seguente Tabella 3, dove il giudizio è stato riparametrato ponendo pari a 100 il giudizio relativo allo pneumatico di riferimento invernale avente la composizione elastomerica A.

TABELLA 3

	Mescola A Riferimento	Mescola C Confronto	Mescola B Invenzione	Mescola D Invenzione
Frenata su asciutto	100	100	100	100
Frenata su bagnato	100	98	100	100
Trazione su neve	100	100	97	103
Resistenza al rotolamento	100	104	100	104

I risultati della Tabella 3 hanno dimostrato il mantenimento delle prestazioni degli pneumatici realizzati con la mescola B dell'invenzione, mostrando un sorprendente ed inaspettato incremento della prestazione relativa alla trazione su neve e della resistenza al rotolamento per gli pneumatici realizzati con la mescola D dell'invenzione rispetto alla mescola A di riferimento.

RIVENDICAZIONI

1. Pneumatico per ruote di veicoli comprendente:

- una struttura di carcassa, avente bordi laterali opposti associati a rispettive strutture di tallone;

5 - eventualmente una struttura di cintura applicata in posizione radialmente esterna rispetto a detta struttura di carcassa;

- una fascia battistrada applicata in una posizione radialmente esterna rispetto a detta struttura di carcassa e/o di cintura;

10 caratterizzato dal fatto che detta fascia battistrada comprende una mescola elastomerica vulcanizzata ottenuta mediante vulcanizzazione di una mescola elastomerica vulcanizzabile realizzata per mescolazione di una composizione elastomerica, in cui detta composizione elastomerica comprende

(i) 100 phr di una composizione di polimeri elastomerici che comprende, preferibilmente consiste di:

15 a. almeno un polimero stirene-butadiene (SBR) in quantità compresa da 70 a 100 phr, e

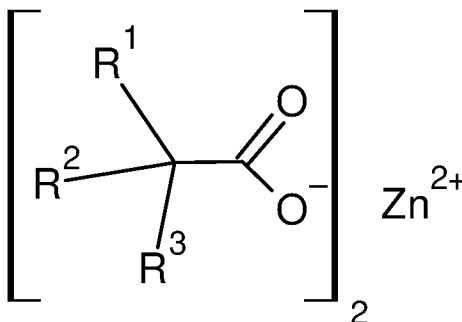
b. facoltativamente, da 0 a 30 phr di almeno un polimero elastomerico scelto nel gruppo che consiste di polimero isoprenico (IR) e polimero butadienico (BR),

20 (ii) da 50 a 100 phr di una miscela di resine e/o oli plasticizzanti,

(iii) almeno una carica di rinforzo in quantità compresa da 50 a 130 phr,

(iv) almeno un agente di vulcanizzazione in quantità compresa da 0,1 a 12 phr, e

25 (v) da 0,1 a 5 phr di un sale organico di zinco avente la seguente formula di struttura:



dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 , uguali o diversi tra loro, sono un atomo di idrogeno o una catena alchilica lineare o ramificata comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio, e dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 comprendono complessivamente da 8 a 10 atomi di carbonio.

5

2. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove detti gruppi R^1 , R^2 e R^3 , uguali o diversi tra loro, sono un atomo di idrogeno o una catena alchilica lineare o ramificata ciascuna comprendente da 1 a 8 atomi di carbonio, e dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 comprendono complessivamente 8 atomi di carbonio.

10

3. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove una delle catene alchiliche rappresentate da detti gruppi R^1 , R^2 e R^3 , comprende da 2 a 6 atomi di carbonio, e le altre due catene alchiliche rappresentate da detti gruppi R^1 , R^2 e R^3 comprendono da 1 a 3 atomi di carbonio.

15

4. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove R^1 rappresenta una catena alchilica lineare o ramificata comprendente 8 atomi di carbonio e R^2 e R^3 sono un atomo di idrogeno.

20

5. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove detto sale organico di zinco è scelto nel gruppo che comprende i sali di zinco di acido 2,2-dimetil-octanoico, acido 2-metil-2-etil-eptanoico, acido 2-metil-2-isopropil-esanoico, acido 2,4-dimetil-2-isopropil-pentanoico, acido 2,2,3,5-tetrametil-esanoico, acido 2,2-dietil-esanoico, acido 4-metil-2,2-dietil-pentanoico, acido 2-etil-2-isopropil-pentanoico, 2,2-isopropil-butirrico, acido 3,3,5,5-tetrametil-esanoico, acido 7,7-dimetil-esanoico, e loro miscela.

25

6. Pneumatico per ruote di veicoli secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5, dove detta composizione elastomerica comprende da 0,5 a 4 phr, preferibilmente da 1 a 3 phr di detto sale organico di zinco.

30

7. Pneumatico per ruote di veicoli secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6, dove detto polimero stirene-butadiene (SBR), eventualmente funzionalizzato con agenti di terminazione o accoppiamento, comprende unità monomeriche di stirene e butadiene, con una percentuale in peso di stirene compresa tra 10% e 55%,
5 preferibilmente da 20% a 45%, e una percentuale in peso di vinile (rispetto al butadiene) compresa tra 10% e 70%, preferibilmente tra 15% e 65%.

8. Pneumatico per ruote di veicoli secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6, dove detto polimero isoprenico (IR) è un elastomero sintetico o naturale
10 ottenuto per addizione 1,4-cis dell'isoprene, preferibilmente gomma naturale (NR), eventualmente funzionalizzata con agenti di terminazione o accoppiamento.

9. Pneumatico per ruote di veicoli secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1
15 a 6, dove detto polimero butadiene (BR) è un polimero che deriva dalla polimerizzazione dell'1,3-butadiene, eventualmente in presenza di altre diolefine coniugate, in cui l'1,3-butadiene è presente in quantità non inferiore al 50% in peso rispetto al peso complessivo del polimero.

20 10. Una miscela elastomerica vulcanizzabile realizzata per mescolazione di una composizione elastomerica, in cui detta composizione elastomerica comprende:

(i) 100 phr di una composizione di polimeri elastomerici che comprende, preferibilmente consiste di:

25 a. almeno un polimero stirene-butadiene (SBR) in quantità compresa da 70 a 100 phr, e

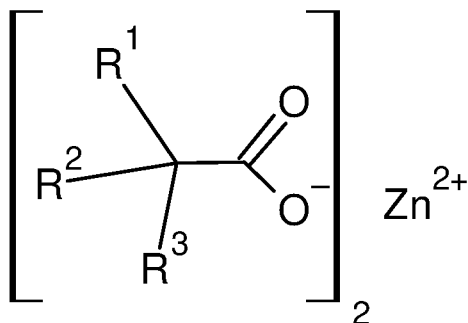
b. facoltativamente, da 0 a 30 phr di almeno un polimero elastomerico scelto nel gruppo che consiste di polimero isoprenico (IR) e polimero butadienico (BR),

30 (ii) da 50 a 100 phr di una miscela di resine e/o oli plastificanti,

(iii) almeno una carica di rinforzo in quantità compresa da 50 a 130 phr,

(iv) almeno un agente di vulcanizzazione in quantità compresa da 0,1 a 12 phr, e

(v) da 0,1 a 5 phr di un sale organico di zinco avente la seguente formula di struttura:



dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 , uguali o diversi tra loro, sono un atomo di idrogeno
5 o una catena alchilica lineare o ramificata comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio, e dove i gruppi R^1 , R^2 e R^3 comprendono complessivamente da 8 a 10 atomi di carbonio.

10

15

20

Fig. 1

