

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901845991A1

Publication Date

20111207

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

MESCOLA PER BATTISTRADA PER PNEUMATICI INVERNALI.

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"MESCOLA PER BATTISTRADA PER PNEUMATICI INVERNALI"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: CANTONETTI Veronica, DI RONZA Raffaele

La presente invenzione è relativa ad una mescola di battistrada per pneumatici invernali.

Come è noto, i pneumatici invernali devono soddisfare i requisiti di sicurezza relativi alle loro prestazioni di aderenza alla strada in condizioni invernali, ossia in condizioni di presenza di ghiaccio e neve, senza per questo compromettere altri requisiti quali ad esempio la tenuta sul bagnato, la resistenza all'abrasione e le prestazioni sull'asciutto.

Per determinate mescole, è da tempo noto sostituire il nero di carbonio con la silice, la quale comporta vantaggi soprattutto in termini di resistenza al rotolamento e di tenuta sul bagnato.

La silice viene utilizzata in combinazione con i leganti silanici, i quali legandosi ai gruppi silanolici della silice inibiscono la formazione di legami idrogeno

tra particelle di silice ed, al tempo stesso, aggraffano chimicamente la silice alla base polimerica.

Uno dei problemi che i produttori di pneumatici invernali hanno dovuto affrontare è relativo al difficile bilanciamento tra aderenza sul bagnato ed accettabili prestazioni su neve e ghiaccio. Ad esempio, una delle soluzioni per migliorare l'aderenza sul bagnato consiste nell'aumentare il contenuto di silice nella mescola del battistrada. Una tale soluzione, nonostante consenta di aumentare sensibilmente la tenuta sul bagnato, tuttavia è risultata compromettere le prestazioni del pneumatico su ghiaccio e neve a causa di una mescola di battistrada troppo rigida.

Scopo della presente invenzione è quello di realizzare una mescola per battistrada la cui composizione sia tale da garantire al contempo elevate prestazioni relativamente all'aderenza sul bagnato, all'aderenza su ghiaccio e neve, all'aderenza sull'asciutto e alla resistenza all'abrasione.

Oggetto della presente invenzione è una mescola per battistrada comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile; detta mescola essendo caratterizzata dal fatto che detta base polimerica a catena insatura reticolabile comprende una frazione a basso peso molecolare con peso molecolare compreso tra 50.000 e 100.000, una frazione liquida con peso molecolare compreso tra 10.000 e

100.000 e una frazione ad alto peso molecolare con peso molecolare compreso tra 200.000 e 1.500.000.

Secondo una preferita forma di realizzazione la base polimerica è composta da un polimero S-SBR e da un polimero BR, e preferibilmente la frazione ad alto peso molecolare è una miscela del polimero S-SBR e del polimero BR.

Secondo una preferita forma di realizzazione la base polimerica comprende una miscela polimerica composta da un polimero S-SBR e da un polimero BR liquido; detto polimero S-SBR comprendendo dal 10 al 50% in peso di una frazione a basso PM con peso molecolare compreso tra 50.000 e 100.000 e dal 50 al 90% in peso di una frazione ad alto PM con peso molecolare compreso tra 800.000 e 1500.000; il polimero BR liquido comprendendo dal 10 al 90% in peso di una frazione a basso PM con peso molecolare compreso tra 10.000 e 100.000 e dal 10 al 90% in peso di una frazione a alto PM con peso molecolare compreso tra 300.000 e 600.000.

Secondo una preferita forma di realizzazione, detta miscela polimerica è composta in parti da 60 a 80 % del polimero S-SBR e da 20 a 40 % del polimero BR liquido.

Secondo una preferita forma di realizzazione, il polimero S-SBR comprende dal 20 al 40% in peso della frazione a basso PM e il polimero BR liquido comprende dal 40 al 60% in peso della frazione a basso PM.

Secondo una preferita forma di realizzazione, il

polimero S-SBR ha un contenuto in stirene compreso tra 20 e 30% in peso e un contenuto in vinile compreso tra 10 e 50% in peso, e il polimero BR liquido ha un contenuto di conformazione cis maggiore o uguale del 90% in peso.

Secondo una preferita forma di realizzazione, detta base polimerica comprende almeno 50 phr di detta miscela polimerica.

Secondo una preferita forma di realizzazione la miscela per battistrada comprende almeno 2 phr di plasticizzante estereo, preferibilmente ottil-oleato.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un battistrada realizzato con la miscela come sopra definita ed un pneumatico realizzato con tale battistrada.

Gli esempi che seguono servono a scopo illustrativo e non limitativo per una migliore comprensione dell'invenzione.

ESEMPI

Sono state preparate tre mescole secondo la presente invenzione (A, B, C) e tre mescole di confronto (D, E, F). Ognuna di queste mescole è stata successivamente sottoposta a test per la valutazione della aderenza sul bagnato, dell'aderenza su ghiaccio/neve, della resistenza all'abrasione e della aderenza sull'asciutto.

Le mescole A - F sono state preparate secondo la procedura sotto riportata:

- 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, la Silice, il legante silanico e l'olio, raggiungendo 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)

La miscela ottenuta dalla precedente fase è stata nuovamente lavorata in miscelatore azionato ad una velocità compresa tra 40-60 giri/minuto e, successivamente, scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 130-150°C.

(3a fase di impasto)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase è stato aggiunto lo zolfo 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 delle mescole A-F preparate come sopra riportato.

Tabella I

	A	B	C	D	E	F
SBR	--	35	25	70	70	35
Nd-BR	--	--	--	30	--	30
BR Liquido	30	30	30	--	30	--
S-SBR	70	35	45	--	--	35
Silice VN2	100	100	100	100	100	100
SI75	10	10	10	10	10	10
CB (N134)	10	10	10	10	10	10
T-DAE Olio	30	30	15	30	30	30
Ottill-oleato	--	--	15	--	--	--
Zolfo	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

Il polimero S-SBR utilizzato negli esempi comprende 75% in peso di una frazione a peso molecolare compreso tra 800.000 e 1.500.000 e 25% in peso di una frazione a peso molecolare compreso tra 50.000 e 100.000, mentre il BR liquido utilizzato negli esempi comprende 50% in peso di frazione a peso molecolare compreso tra 300.000 e 600.000 e 50% in peso di frazione a peso molecolare compreso tra 10.000 e 100.00.

Le mescole A-C si riferiscono a mescole dell'invenzione e comprendenti, quindi, una miscela polimerica composta da S-SBR e BR liquido come sopra definiti. La mescola C costituisce una ulteriore perfezionamento in quanto prevede l'utilizzo di un plasticizzante estereo la cui presenza è in grado di impartire miglioramenti in termini di aderenza sul bagnato e di aderenza su ghiaccio e neve.

La mescola D è una mescola di confronto in quanto rappresenta una mescola attualmente utilizzata per i battistrada invernali, mentre le mescole E e F rappresentano mescole di confronto in quanto comprendono o il solo BR liquido (mescola E) o il solo S-SBR (mescola F). In questo modo, si dimostra che i vantaggi ottenuti dalle mescole secondo la presente invenzione derivano esclusivamente da una sinergia dei due specifici polimeri.

- prove di prestazioni -

Le mescole A - F sopra preparate sono state sottoposte a prove di dinamicità secondo la norma ASTM D5992 e prove di usura sulla base di DIN abrader secondo la norma ASTM 5963.

Come è noto ad un tecnico del ramo, i valori di TanD a 0°C, di E' a -20°C e di E' a 30°C sono indicativi rispettivamente dell'indice di aderenza sul bagnato, dell'indice di aderenza in condizioni di ghiaccio e neve e dell'indice di aderenza sull'asciutto.

In tabella II sono riportati i risultati delle prove effettuate i cui valori sono stati indicizzati in base alla mescola D che, come sopra riportato, rappresenta una mescola standard attualmente utilizzata per la realizzazione di battistrada invernali.

Tabella II

	A	B	C	D	E	F
TanD a 0°C	108	108	110	100	108	100

E' a -20°C	105	105	110	100	105	100
E' a 30°C	98	98	100	100	98	100
Resistenza all'usura	110	100	100	100	80	120

Come risulta dai valori indicizzati riportati in tabella II, le mescole A - C oggetto della presente invenzione sono quelle che garantiscono i migliori valori delle quattro grandezze prese in considerazione. In particolare, si evidenzia come la mescola C, comprendendo l'ottil-oleato in qualità plasticizzante estereo, rappresenti un ulteriore miglioramento della presente invenzione per quel che riguarda l'indice di aderenza sul bagnato e l'indice di aderenza in condizioni di ghiaccio e neve. Altri esempi di plasticizzanti esterei che possono essere utilizzati nella presente invenzione sono compresi tra gli esteri derivati dagli acidi grassi aventi almeno 6 atomi di carbonio.

Inoltre, la mescola B dimostra come la presente invenzione riesca a raggiungere lo scopo prefissato anche quando la miscela polimerica composta da S-SBR e BR liquido costituisce solo parte della base polimerica totale, potendo così utilizzare anche polimeri meno costosi con gli ovvi vantaggi di carattere economico che ne derivano.

RIVENDICAZIONI

1. Mescola per battistrada comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile; detta mescola essendo caratterizzata dal fatto che detta base polimerica a catena insatura reticolabile comprende una frazione a basso peso molecolare con peso molecolare compreso tra 50.000 e 100.000, una frazione liquida con peso molecolare compreso tra 10.000 e 100.000 e una frazione ad alto peso molecolare con peso molecolare compreso tra 200.000 e 1.500.000.

2. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che la detta base polimerica è composta da un polimero S-SBR e da un polimero BR.

3. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la detta frazione ad alto peso molecolare è una miscela del polimero S-SBR e del polimero BR.

4. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta catena insatura reticolabile comprende una miscela polimerica composta da un polimero S-SBR e da un polimero BR liquido; detto polimero S-SBR comprendendo dal 10 al 50% in peso di una frazione a basso PM con peso molecolare compreso tra 50.000 e 100.000 e dal 50 al 90% in peso di una frazione ad alto PM con peso molecolare compreso tra 800.000 e 1500.000; il

polimero BR liquido comprendendo dal 10 al 90% in peso di una frazione a basso PM con peso molecolare compreso tra 10.000 e 100.000 e dal 10 al 90% in peso di una frazione a alto PM con peso molecolare compreso tra 300.000 e 600.000.

5. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 4, caratterizzata dal fatto che detta miscela polimerica è composta in parti da 60 a 80 % del polimero S-SBR e da 20 a 40 % del polimero BR liquido.

6. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto che il polimero S-SBR comprende dal 20 al 40% in peso della frazione a basso PM e il polimero BR liquido comprende dal 40 al 60% in peso della frazione a basso PM.

7. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto che il polimero S-SBR ha un contenuto in stirene compreso tra 20 e 30% in peso e un contenuto in vinile compreso tra 10 e 50% in peso, e il polimero BR liquido ha un contenuto di conformazione cis maggiore o uguale del 90% in peso.

8. Mescola per battistrada secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che detta base polimerica comprende almeno 50 phr di detta miscela polimerica.

9. Mescola per battistrada secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di

comprendere almeno 2 phr di plasticizzante estereo.

10. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto che il plasticizzante estereo è derivato da acidi grassi aventi almeno sei atomi di carbonio.

11. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che il plasticizzante estereo è ottil-oleato.

12. Mescola per battistrada secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere silice e un legante silanico.

13. Battistrada realizzato con una mescola secondo una delle rivendicazioni precedenti.

14. Pneumatico comprendente un battistrada secondo la rivendicazione 13.

15. Pneumatico secondo la rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto di essere un pneumatico invernale.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Elena CERBARO

CLAIMS

1) A tyre tread mix comprising a cross-linkable, unsaturated-chain polymer base said mix being characterized in that said cross-linkable, unsaturated-chain polymer base comprises a low-molecular-weight fraction with a molecular weight of 50,000 to 100,000, a liquid fraction with a molecular weight of 10,000 to 100,000 and a high-molecular-weight fraction with a molecular weight of 300,000 to 1,500,000.

2) A tyre tread mix as claimed in Claim 1, characterized in that said polymer base is composed of an S-SBR polymer and a liquid BR polymer.

3) A tyre tread mix as claimed in Claim 2, characterized in that said high-molecular-weight fraction is a mixture of said S-SBR polymer and said liquid BR polymer.

4) A tyre tread mix as claimed in Claim 3, characterized in that said polymer base comprises a polymer mix composed of an S-SBR polymer and a liquid BR polymer; said S-SBR polymer comprising 10 to 50% by weight of a low-molecular-weight fraction with a molecular weight of 50,000 to 100,000, and 50 to 90% by weight of a high-molecular-weight fraction with a molecular weight of 800,000 to 1500,000; the liquid BR polymer comprising 10 to 90% by weight of a low-molecular-weight fraction with a molecular

weight of 10,000 to 100,000, and 10 to 90% by weight of a high-molecular-weight fraction with a molecular weight of 300,000 to 600,000.

5) A tread mix as claimed in Claim 4, characterized in that said polymer mix is composed of 60 to 80% of the S-SBR polymer, and 20 to 40% of the liquid BR polymer.

6) A tread mix as claimed in Claim 5, characterized in that the S-SBR polymer comprises 20 to 40% by weight of the low-molecular-weight fraction, and the liquid BR polymer comprises 40 to 60% by weight of the low-molecular-weight fraction.

7) A tread mix as claimed in Claim 6, characterized in that the S-SBR polymer has a 20 to 30% by weight styrene content, and a 10 to 50% by weight vinyl content; and the liquid BR polymer has a cis content of 90% by weight or more.

8) A tread mix as claimed in any one of the foregoing Claims, characterized in that said polymer base comprises at least 50 phr of said polymer mix.

9) A tread mix as claimed in any one of the foregoing Claims, characterized by comprising at least 2 phr of ester plasticizer.

10) A tread mix as claimed in Claim 9, characterized in that the ester plasticizer is derived from fatty acids having at least six carbon atoms.

11) A tread mix as claimed in Claim 7, characterized in that the ester plasticizer is octyl-oleate.

12) A tread mix as claimed in any one of the foregoing Claims, characterized by comprising Silica and Silane bonding agent.

13) A tread made from a mix as claimed in one of the foregoing Claims.

14) A tyre comprising a tread as claimed in Claim 9.

15) A tyre as claimed in Claim 14, characterized by being a winter tyre.