

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901782159A1

Publication Date

20110510

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

MESCOLA PER BATTISTRADA

## DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"MESCOLA PER BATTISTRADA"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: DI RONZA Raffaele, PRIVITERA Davide

\* \* \*

La presente invenzione è relativa ad una mescola per battistrada.

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

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

Come è noto, una parte della ricerca nel campo dei pneumatici è concentrata all'ottenimento di battistrada che presentino sempre migliori prestazioni in termini di tenuta sul bagnato, resistenza al rotolamento e resistenza all'usura.

Mentre risulta possibile migliorare le tre caratteristiche sopra riportate indipendentemente l'una dall'altra, maggiori difficoltà si riscontrano nell'ottenere

un miglioramento contemporaneo di tutte e tre le caratteristiche senza, quindi, che il miglioramento di una porti ad un peggioramento di una o di tutte e due le altre.

A tale riguardo, da tempo è noto l'utilizzo della silice come carica rinforzante nelle mescole per battistrada. La silice viene utilizzata in sostituzione parziale o totale del nero di carbonio. La scelta di utilizzo della silice è dettata dai vantaggi in termini di resistenza al rotolamento e di tenuta sul bagnato che comporta.

La silice viene utilizzata in combinazione con i leganti silanici, i quali legandosi ai gruppi silanolici inibiscono la formazione di legami idrogeno tra particelle di silice ed, al tempo stesso, aggraffano chimicamente la silice alla base polimerica.

Una classe molto interessante di leganti silanici è quella dei trialcossimercaptoalchil-silani, soprattutto per merito dei vantaggi che offrono relativamente sia alla riduzione della resistenza al rotolamento sia alla riduzione della emissione di sostanze volatili.

In particolare, il composto di formula I è quello che offre i maggiori vantaggi.



in cui:

$\text{R}^1$  è  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , e

$\text{R}^2$  è  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$

Era sentita l'esigenza di poter disporre di una mescola in grado di realizzare un battistrada che presentasse, rispetto all'arte nota, un contemporaneo miglioramento delle prestazioni relative alla tenuta sul bagnato, resistenza al rotolamento e resistenza all'usura.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente realizzato una mescola per battistrada tale da soddisfare l'esigenza sopra riportata.

Oggetto della presente invenzione è una mescola per battistrada comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile, agenti di vulcanizzazione, silice ed un agente legante silanico; la detta mescola essendo caratterizzata dal fatto che la detta silice ha un area superficiale compresa tra 170 e 230 m<sup>2</sup>/g ed il detto agente legante silanico è un mercaptosilano di formula I



in cui:

$l$  è un numero intero compreso tra 1 e 6

$\text{R}^1$  è  $-\text{O}(\text{CH}_2)_g\text{CH}_3$ ,

$\text{R}^2$  è  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,

$g$  è un numero intero compreso tra 0 e 5

$m$  è un numero intero compreso tra 2 e 8, e

$n$  è un numero intero compreso tra 3 e 20

Preferibilmente,  $l$  è 3

Preferibilmente,  $g$  è 1,  $m$  è 5 e  $n$  è 12.

Preferibilmente, la mescola per battistrada comprende da 40 a 130 phr della detta silice e da 4 a 18 phr del detto legante silanico.

Preferibilmente, la base polimerica comprende una prima gomma SBR avente un contenuto di stirene compreso tra 25-45% e un contenuto di vinile compreso tra 20-70% ed è composta da un 20-40% di una prima frazione a peso molecolare medio compreso tra  $50-100 \times 10^3$  e presentante una distribuzione del peso molecolare  $\leq 1,5$ , e da un 80-60% di una seconda frazione a peso molecolare medio compreso tra  $800-1500 \times 10^3$  e presentante una distribuzione del peso molecolare  $\leq 3,0$ .

Preferibilmente, la mescola per battistrada comprende da 20 a 60 phr della detta prima gomma SBR.

Preferibilmente, la mescola per battistrada comprende da 20 al 80 phr di una seconda gomma SBR. Ancora più preferibilmente la seconda gomma SBR comprende da 20 a 60 phr di S-SBR presentante un peso molecolare medio compreso tra  $800-1500 \times 10^3$  e da 20 a 60 phr di E-SBR presentante un peso molecolare medio compreso tra  $500-900 \times 10^3$ .

Di seguito sono riportati degli esempi a scopo esplicativo e non limitativo per una migliore comprensione della presente invenzione.

La dicitura S-SBR sta ad indicare una gomma stirene-butadiene ottenuta in soluzione, mentre la dicitura E-SBR sta

ad indicare una gomma stirene-butadiene ottenuta in emulsione.

#### ESEMPI

Sono state realizzate due mescole di confronto (A e B) e tre mescole secondo i dettami della presente invenzione (C, D e E). Ognuna delle mescole è stata successivamente sottoposta a test per la valutazione delle caratteristiche relative alla tenuta sul bagnato, alla resistenza al rotolamento e alla resistenza all'usura.

Le mescole descritte negli esempi vengono ottenute 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 il sistema di vulcanizzazione 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 cinque mescole in phr.

TABELLA I

	A	B	C	D	E
S-SBR*	80	80	80	60	40
E-SBR*	20	20	20	20	20
S-SBR**	--	--	--	20	20
SILICE 1	78	--	--	--	--
SILICE 2	--	85	85	85	85
SILANO 1	7,8	8,5	--	--	--
SILANO 2	--	--	8,5	8,5	8,5
OLIO	7,5	7,5	7,5	7,,5	7,5
ZINCO	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

S-SBR\* e E-SBR\* hanno un peso molecolare medio compreso rispettivamente tra  $800-1500 \times 10^3$  e tra  $500-900 \times 10^3$ ; in particolare S-SBR\* ha un contenuto di stirene compreso tra 10

al 45% e un contenuto di vinile compreso tra 20 e 70%, mentre E-SBR\* ha un contenuto di stirene compreso tra 20 al 45%.

S-SBR\*\* è una gomma avente un contenuto di stirene compreso tra 25-45% e un contenuto di vinile compreso tra 20-70% ed è composta da

- un 20-40% di una prima frazione a peso molecolare medio compreso tra  $50-100 \times 10^3$  e presentante una distribuzione del peso molecolare  $\leq 1,5$ , e

- un 80-60% di una seconda frazione a peso molecolare medio compreso tra  $800-1500 \times 10^3$  e presentante una distribuzione del peso molecolare  $\leq 3,0$ .

SILICE 1 è commercializzata con il nome VN3 dalla società EVONIK e presenta un area superficiale  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ .

SILICE 2 è commercializzata con il nome MP200 dalla società RHODIA e presenta un area superficiale  $210 \text{ m}^2/\text{g}$  e aggregati di 55 nm di diametro.

SILANO 1 è un agente legante silanico commercializzato con il nome SI75 dalla società DEGUSSA.

SILANO 2 è il mercaptosilano di formula I sopra riportata.

Come sopra preannunciato, le mescole A-E sono state sottoposte ad una serie di test per poterne valutare la tenuta sul bagnato, la resistenza al rotolamento e la resistenza all'usura.

In particolare, sono stati misurati i valori di  $E'$  a  $30^\circ\text{C}$  e di  $\text{TanD}$  a differenti temperature in accordo con la



norma ASTM D5992, e la resistenza all'abrasione in accordo con la norma DIN 53 516.

Come è noto ad un tecnico del ramo, i valori di TanD sono indicativi alla tenuta sul bagnato e alla resistenza al rotolamento.

Per una più immediata evidenza dei vantaggi apportati dalle mescole della presente invenzione, i valori di tenuta sul bagnato, resistenza al rotolamento e resistenza all'usura sono stati indicizzati sulla base dei risultati ottenuti dalla mescola A

In Tabella II sono riportati i risultati dei test effettuati.

TABELLA II

	A	B	C	D	E
E' a 30°C	16,1	16,1	12,0	14,2	16,1
TanD a 0°C	0,711	0,711	0,700	0,733	0,748
TanD a 30°C	0,434	0,420	0,363	0,380	0,375
TanD a 60°C	0,292	0,272	0,192	0,181	0,172
Tenuta sul bagnato	100	100	98	101	103
Resistenza al rotolamento	100	103	115	116	117
Resistenza all'abrasione	100	110	105	110	115

Come è possibile evidenziare dai dati di Tabella II, le mescole oggetto della presente invenzione garantiscono un maggior miglioramento complessivo delle tre caratteristiche rispetto a quanto mostrato dalle mescole A

e B di confronto in cui manca l'utilizzo della Silice ad elevata area superficiale in combinazione con il mercaptosilano di formula I.

Le mescole D e E rappresentano una preferita forma di realizzazione della presente invenzione. Nelle mescole D e E unitamente all'utilizzo combinato della Silice ad elevata area superficiale in combinazione con il mercaptosilano di formula I, viene utilizzata una particolare gomma S-SBR contenente una frazione a basso peso molecolare e una frazione a alto peso molecolare. In questo modo le mescole D e E riescono ad ottenere un ancora più marcato miglioramento di tutte e tre le caratteristiche contemporaneamente.

## RIVENDICAZIONI

1. Mescola per battistrada comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile, agenti di vulcanizzazione, silice ed un agente legante silanico; la detta mescola essendo caratterizzata dal fatto che la detta silice ha un area superficiale compresa tra 170 e 230 m<sup>2</sup>/g ed il detto agente legante silanico è un mercaptosilano di formula I



in cui:

l è un numero intero compreso tra 1 e 6

R<sup>1</sup> è -O(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>CH<sub>3</sub>,

R<sup>2</sup> è -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>,

g è un numero intero compreso tra 0 e 5

m è un numero intero compreso tra 2 e 8, e

n è un numero intero compreso tra 3 e 20

2. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che l è 3, g è 1, m è 5 e n è 12.

3. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzata dal fatto di comprendere da 40 a 130 phr della detta silice e da 4 a 18 phr del detto legante silanico.

4. Mescola per battistrada secondo delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che la base polimerica comprende una prima gomma SBR avente un contenuto di stirene compreso tra 25-45% e un contenuto di vinile compreso tra 20-

70%; la detta prima gomma SBR essendo composta da un 20-40% di una prima frazione a peso molecolare medio compreso tra  $50-100 \times 10^3$  e presentante una distribuzione del peso molecolare  $\leq 1,5$ , e da un 80-60% di una seconda frazione a peso molecolare medio compreso tra  $800-1500 \times 10^3$  e presentante una distribuzione del peso molecolare  $\leq 3,0$ .

5. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 4, caratterizzata dal fatto di comprendere da 20 a 60 phr della detta prima gomma SBR.

6. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto di comprendere da 20 a 80 phr di una seconda gomma SBR.

7. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto che la detta seconda gomma SBR comprende da 20 a 60 phr di S-SBR presentante un peso molecolare medio compreso tra  $800-1500 \times 10^3$  e da 20 a 60 phr di E-SBR presentante un peso molecolare medio compreso tra  $500-900 \times 10^3$ .

8. Battistrada realizzato mediante una mescola secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni.

9. Pneumatico comprendente un battistrada secondo la rivendicazione 8.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

**Elena CERBARO**

## CLAIMS

1) A tread mix comprising a cross-linkable unsaturated-chain polymer base; curing agents; silica; a silane bonding agent; said mix being characterized in that said silica has a surface area of 170 to 230 m<sup>2</sup>/g, and said silane bonding agent is of formula I



where :

l is an integer number from 1 to 6

R<sup>1</sup> is -O(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>CH<sub>3</sub>,

R<sup>2</sup> is -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>,

g is an integer number from 0 to 5,

m is an integer number from 2 to 8, and

n is an integer number from 3 to 20.

2) A tread mix as claimed in Claim 1, characterized in that l is 3, g is 1, m is 5 and n is 12.

3) A tread mix as claimed in Claim 1 or 2, characterized by comprising 40 to 130 phr of said silica and 4 to 18 phr of said silane bonding agent.

4) A tread mix as claimed in one of the foregoing claims, characterized in that said cross-linkable unsaturated-chain polymer base comprises a first SBR rubber having a styrene content of 25-45% and a vinyl content of 20-70%; said first SBR rubber comprising 20-40% of a first fraction featuring number-average MW in the range 50-

100x10<sup>3</sup> and a MW distribution  $\leq 1.5$  and 80-60% of a second fraction featuring number-average MW in the range 800-1500x10<sup>3</sup> and a MW distribution  $\leq 3.0$ .

5) A tread mix as claimed in Claim 4, characterized by comprising 20 to 60 phr of said first SBR rubber.

6) A tread mix as claimed in Claim 5, characterized by comprising 20 to 80 phr of a second SBR rubber.

7) A tread mix as claimed in Claim 6, characterized in that said second SBR rubber comprises 20 to 60 phr of S-SBR featuring number-average MW in the range 800-1500x10<sup>3</sup> and 20 to 60 phr of E-SBR featuring number-average MW in the range 500-900x10<sup>3</sup>.

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

9) A tyre comprising a tread as claimed in Claim 8.