



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900377588
Data Deposito	01/07/1994
Data Pubblicazione	01/01/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	C		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	60	C		

Titolo

COMPOSIZIONI DI MESCOLE VULCANIZZABILI CON ZOLFO, BATTISTRADA REALIZZATO
CON TALI MESCOLE E PNEUMATICO COMPRENDENTE UN TALE BATTISTRADA

di brevetto per invenzione industriale

di BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE S.p.A.

di nazionalità italiana,

con sede a 00129 ROMA, Via Del Fosso del Salceto, 13/15

Inventore: PRIORI Angelo

La presente invenzione si riferisce a composizioni di mescole vulcanizzabili con zolfo utili per la produzione di battistrada per pneumatici con favorevoli valori di resistenza al rotolamento, trazione sul bagnato e resistenza all'usura. Più in particolare, la presente invenzione si riferisce a mescole comprendenti polimeri e copolimeri dienici stanno-organici (cosiddetti "tin-coupled" o "accoppiati con stagno") e silice o nerofumo o loro miscele in qualità di riempitivi (cariche) rinforzanti.

E' noto che l'obiettivo principale dell'industria dei pneumatici è quello di ottenere pneumatici aventi ben bilanciate proprietà relativamente a resistenza al rotolamento, trazione sul bagnato e resistenza ad usura del battistrada. Sfortunatamente, queste caratteristiche sono generalmente ottenute a discapito l'una dell'altra. Per esempio, è noto dal brevetto americano nr. US 5.147.939 che, migliorando le proprietà di resistenza al rotolamento, si sacrificano generalmente quelle di trazione sul bagnato e viceversa.

Questi inconvenienti possono essere superati in parte utilizzando polimeri a blocchi, come propone il succitato brevetto americano, ovvero addizionando alla mescola un polimero con Tg (temperatura di transizione vetrosa) alta quale, ad esempio, poliisoprene; tuttavia, tale addizione dà origine ad una mescola avente

PLEBANI Rinaldo
(brevetto Albo nr. 358)

due differenti temperature di transizione vetrosa, e rende complesse le operazioni di mescolamento.

È noto inoltre che, addizionando silice in grandi quantità in luogo del nerofumo, si consegue un miglioramento delle proprietà di trazione sul bagnato, ma a discapito di quelle di usura del battistrada. Tale inconveniente può essere superato, come insegna il brevetto nr. EP 0501227, usando un tipo speciale di silice al posto della ordinaria (convenzionale) silice precipitata normalmente disponibile in commercio.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire una composizione di mescola vulcanizzabile con zolfo, la quale sia priva degli inconvenienti sopra specificati e, in particolare, consenta la produzione di battistrada con migliori prestazioni in quanto a trazione sul bagnato e resistenza al rotolamento, senza che ciò vada a discapito della resistenza all'usura del battistrada o richieda l'uso di materiali speciali e/o ad alto costo, come il tipo speciale di silice descritto nella domanda di brevetto europeo sopra specificata.

Questo scopo viene raggiunto dal trovato, che si riferisce ad una composizione di mescola vulcanizzabile con zolfo, caratterizzata dal fatto di comprendere:

- (a) da circa 60 a 100 parti in peso di un polimero o copolimero dienico polimerizzato in soluzione contenente legami carbonio-stagno nella catena polimerica principale;
- (b) da 0 a 40 parti in peso di un polimero elastomerico scelto fra quelli del gruppo composto di 1,4-poliisoprene (1,4-IR), 3,4-poliisoprene (3,4-IR), polibutadiene (BR), gomma naturale (NR), gomma naturale epossidata (ENR), gomma butadiene-stirene (SBR), e miscele degli stessi;

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

(c) una carica comprendente un riempitivo scelto nel gruppo composto di silice, nerofumo e loro miscele; a condizione che, quando il riempitivo è nerofumo da solo, detto polimero elastomerico è poliisoprene ed il suo contenuto non è zero; e

(d) da 0 a 10 parti in peso, per cento parti in peso sul totale dei polimeri (a) e (b), di un agente di accoppiamento consistente in un silano, a condizione che, quando il riempitivo include silice, il contenuto in agente di accoppiamento non è zero.

In particolare, il copolimero stanno-organico (cioè contenente legami carbonio-stagno nella catena principale) preparato in soluzione è un copolimero stirene-butadiene con contenuto in stirene compreso tra il 5% ed il 40% in peso, temperatura di transizione vetrosa compresa tra 0°C e -80°C, ed una microstruttura-1,2 o contenuto in vinile compreso tra il 10% e l'80% in peso basato sul contenuto in butadiene. Preferibilmente, il contenuto totale in stirene corrisponde al 20% in peso e quello in vinile a circa il 60% in peso.

Un tale polimero o copolimero stanno-organico (qui di seguito definito anche come "accoppiato con stagno") ha dimostrato una sorprendente capacità di miscelarsi con silice e poliisoprene in presenza di agenti di accoppiamento silanici senza causare problemi di incompatibilità con il poliisoprene (come era invece noto in precedenza), consentendo un'ottima ed uniforme dispersione della silice nella miscela. Inoltre, la miscela così risultante possiede una sola temperatura di transizione vetrosa ed i battistrada con essa ottenuti, dopo curaggio (stagionatura) effettuato con i metodi tradizionali, dimostrano sorprendentemente di possedere valori estremamente buoni di trazione sul bagnato, e, simultaneamente, sia di resistenza al rotolamento che all'usura.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

Inoltre, il polimero o copolimero accoppiato con stagno dimostra di possedere anche la sorprendente capacità di venire miscelato con le comuni cariche a base di nerofumo e con poliisoprene, dando luogo a mescole vulcanizzabili che consentono di ottenere battistrada aventi eccellenti valori di trazione sul bagnato, resistenza al rotolamento ed all'usura del battistrada, anche se leggermente inferiori ai valori ottenibili per mezzo delle mescole contenenti silice e poliisoprene, ma, in ogni caso, superiori a quelli usuali delle mescole note, sia che queste comprendano o meno silice e/o poliisoprene quali componenti separati.

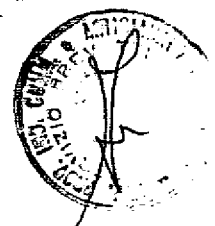
I polimeri o copolimeri dienici contenenti legami carbonio-stagno nella catena polimerica principale, utilizzati nella presente invenzione, sono descritti nel brevetto americano nr. US 4.397.994, il cui contenuto è qui incorporato per le parti necessarie per semplice riferimento.

Preferiti polimeri accoppiati con stagno utilizzati nella presente invenzione sono descritti in una domanda di brevetto americana, tuttora pendente, non ancora pubblicata alla data del deposito della presente domanda, e sono preparati accoppiando un polimero o copolimero dienico vivente per reazione delle sue estremità terminali alcalino o alcalino-terrose con un polialogenuro di stagno.

Il termine "polimero vivente" come impiegato sopra si riferisce a polimeri o copolimeri dienici preparati per polimerizzazione anionica di un monomero dienico o di una miscela di un monomero dienico e di un monomero idrocarburico vinilico aromatico utilizzando un iniziatore quale, ad esempio, un composto litio-organico. Il polimero così risultante contiene estremità terminali "viventi" (per esempio, terminali di litio), che possono essere sottoposte a reazioni di addizione e/o terminazione.

Questi polimeri o copolimeri dienici sono ottenuti per mezzo di un

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)



procedimento in base al quale si prepara, prima di tutto, un polimero o un copolimero dienico vivente, contenente estremità terminali attive alcalino-organiche o alcalino-terroso-organiche, per polimerizzazione anionica di un monomero dienico coniugato o di una miscela di un monomero dienico coniugato e di un monomero idrocarburico aromatico vinilico, accoppiando sostanzialmente tutte o una parte delle catene di polimeri o copolimeri dienici viventi per reazione dei loro terminali attivi con un polialogenuro di stagno e quindi terminando la rimanente porzione delle catene di polimeri o copolimeri dienici viventi per reazione dei loro terminali attivi con un agente terminante protonico quale, ad esempio, isopropanolo.

Il polimero dienico vivente è un polimero di un diene coniugato ed il copolimero dienico vivente è un copolimero "random" (cioè a distribuzione dei monomeri nella catena totalmente casuale e disordinata) di un diene coniugato e di un idrocarburo vinilico aromatico. Fra i dieni coniugati che possono essere utilizzati nella preparazione dei polimeri e dei copolimeri viventi sono inclusi 1,3-butadiene, 2-metil-1,3-butadiene (isoprene), 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,3-esadiene e affini, oltre a miscele degli stessi. Preferibilmente, il diene utilizzato è 1,3-butadiene.

Gli idrocarburi vinilici aromatici che possono essere utilizzati nella preparazione dei copolimeri viventi comprendono stirene, viniltoluene, alfa-metilstirene, vinilnaftalene, vinilpiridina e affini. È preferibile l'utilizzo di stirene.

Il polimero vivente può essere preparato con un procedimento noto per polimerizzazione del monomero o dei monomeri in un solvente idrocarburico in presenza di un iniziatore anionico. Nei casi in cui si desidera controllare la microstruttura-1,2 del polimero o del copolimero dienico, nonché randomizzare il

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

copolimero, basterà includere nella miscela di polimerizzazione un appropriato modificante polare quale, ad esempio, etere o ammina terziaria.

Gli iniziatori anionici che possono essere utilizzati nella preparazione dei polimeri o dei copolimeri viventi possono essere rappresentati da uno qualsiasi degli iniziatori alcalino-organici noti nel campo della polimerizzazione. È preferibile l'utilizzo di iniziatori litio-organici, particolarmente di iniziatori alchil-litio. Iniziatori litio-organici adeguati sono etillitio, n-butillitio, dilitio- tetrametile, esillitio, cicloesillitio, fenillitio, tolillitio e affini. Un iniziatore particolarmente preferito è n-butillitio.

I solventi idrocarburici che possono essere utilizzati nella preparazione dei polimeri e dei copolimeri viventi comprendono gli idrocarburi aromatici ed alifatici, nei quali sono solubili i monomeri, l'iniziatore ed il modificante. Solventi idrocarburici adeguati includono esano, eptano, pentano, ottano, cicloesano, cicloeptano, metilcicloesano, benzene e toluene. È preferibile l'utilizzo di esano e cicloesano.

I modificanti polari che possono essere utilizzati per controllare il contenuto in microstruttura-1,2 dei polimeri o dei copolimeri dienici viventi e per randomizzare i copolimeri, possono essere rappresentati da uno qualunque dei modificanti finora noti nel campo della polimerizzazione ed utilizzati per tale scopo. Modificanti polari appropriati includono eteri quali tetraidrofurano (THF), tetraidropirano, diossano, dimetiletere monoglicolico (monoglyme), dimetiletere diglicolico (diglyme), dimetiletere triglicolico (triglyme) ed i composti di oligomeri di ossolanilalcani descritti nel brevetto americano nr. US 4.429.091 quali bis-(2-ossolanil) metano; 2,2-bis-(2-ossolanil) propano; 1,1-bis-(2-ossolanil) etano; 2,2-bis-(5-metil-2-ossolanil) propano e affini ed i composti di ammina

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

terziaria quali trietilammina, tripropilammina, tributilammina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiammina (TMEDA), dipiperidino etano e affini. È preferibile l'utilizzo di TMEDA e di ossolanil-propano quali modificanti polari.

Il contenuto in diene dei copolimeri random viventi di dieni coniugati e di idrocarburi vinilici aromatici, utilizzati per la preparazione dei copolimeri usati nell'invenzione, può variare dal 99% al 20% in peso ed il contenuto in idrocarburi vinilici aromatici da circa l'1% a circa l'80% in peso e, preferibilmente, il contenuto in diene dei copolimeri oscillerà tra 90% e 50% in peso ed il contenuto di idrocarburi vinilici aromatici tra 10% e 50% in peso.

I polimeri viventi dei dieni coniugati ed i copolimeri random di dieni coniugati e di idrocarburi vinilici aromatici utilizzati per la preparazione dei polimeri e dei copolimeri usati nell'invenzione possono presentare un contenuto percentuale di microstruttura-1,2 variante da circa il 10% a circa l'80% e, preferibilmente, da 15% a 65%. La preparazione dei polimeri o dei copolimeri dienici aventi un particolare contenuto di microstruttura-1,2 è dipendente da un certo numero di fattori, tra i quali, l'iniziatore utilizzato, il tipo di modificante polare, il rapporto modificante/iniziatore e la temperatura di polimerizzazione.

Metodi illustrativi per la preparazione di polimeri e copolimeri dienici con contenuto di microstruttura-1,2 compreso tra 15% e 90%, o superiore, sono descritti in numerosi brevetti e pubblicazioni, ivi inclusi i brevetti americani nr. US 3.451.988 e US 4.264.753 e l'articolo dal titolo "Temperature and Concentration Effects on Polar-Modifier Alkylolithium Polymerizations and Copolymerizations", pubblicato nel Journal of Polymer Science, Part. A-1, Vol. 10, pagine 1319-1334 (1972); il contenuto di detti brevetti e detta pubblicazione è qui incorporato per le parti necessarie per semplice riferimento.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

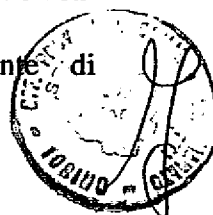
Facendo ricorso al contenuto dei brevetti e della pubblicazione sopra citati, è possibile per il tecnico medio esperto nel campo della polimerizzazione determinare prontamente il tipo di iniziatore, il tipo di modificante polare, il rapporto modificante/iniziatore richiesto e le condizioni di polimerizzazione necessarie per la realizzazione di un polimero o di un copolimero dienico vivente con il contenuto di microstruttura-1,2 desiderato.

I polimeri o i copolimeri accoppiati con stagno, utilizzati nell'invenzione, vengono pertanto preparati accoppiando il numero desiderato di catene di polimeri o copolimeri dienici viventi per reazione dei loro terminali alcalini o alcalino-terrosi con un polialogenuro di stagno con formula $R_a SnX_b$, in cui "R" è scelto nel gruppo composto di gruppi alchilici, alchenilici, cicloalchilici e arilici, "X" è un atomo di alogeno, "a" è un intero compreso tra 0 e 2 e "b" è un intero compreso tra 2 e 4.

Esempi illustrativi di polialogenuri di stagno utilizzabili sono stagno metiltricloro, stagno dimetildicloro, stagno etiltricloro, stagno dietildicloro, stagno butiltricloro, stagno dibutildicloro, stagno ottiltricloro, stagno diottildicloro, stagno metiltribromo, stagno dimetildibromo, stagno ottiltribromo, tetracloruro di stagno, tetrabromuro di stagno, tetraioduro di stagno, stagno cicloesiltricloro, stagno feniltricloro, 1,2-bis-(triclorostannil) etano, 1,2-bis-(metildiclorostannil) etano, 1,4-bis-(triclorostannil) butano, 1,4-bis-(metildiclorostannil) butano e affini. I polialogenuri preferiti sono tetracloruro di stagno e stagno dibutildicloro.

La reazione di accoppiamento ha luogo per reazione dei polimeri viventi, preferibilmente in soluzione nel solvente idrocarburico in cui sono stati preparati, con l'agente di accoppiamento stagno-alogenurico. È possibile ottenere tale reazione, qualora lo si desideri, semplicemente addizionando l'agente di

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)



accoppiamento per sé alla soluzione di polimeri. Tuttavia, si preferisce generalmente aggiungere l'agente di accoppiamento sotto forma di soluzione dello stesso in un adeguato solvente per comodità. Le quantità di agente di accoppiamento addizionate al polimero vivente dipendono dalle quantità di gruppi terminali alcalino-organici viventi (per esempio, gruppi terminali vivi di litio) presenti nel polimero vivente, nonché dalla quantità desiderata di polimeri accoppiati nella composizione finale. E' da notare che ci si basa sulla presunzione che il numero di moli dei gruppi terminali alcalini viventi nel polimero vivente sia equivalente al numero di moli dei gruppi alcalini presenti nell'iniziatore alcalino-organico utilizzato per effettuare la polimerizzazione. In generale, la quantità di agente di accoppiamento composto da polialogenuro di stagno impiegata per reagire con i gruppi terminali alcalini vivi delle catene di polimeri viventi, può variare da circa 0,1 a circa 0,7 equivalenti di polialogenuro di stagno, calcolato sulla base del numero di atomi di alogeno presenti in detto polialogenuro di stagno, per mole di catene di polimero vivente. È preferibile, tuttavia, un intervallo di valori compresi tra 0,1 e 0,5 equivalenti, e, più preferibilmente, tra 0,15 e 0,40.

La carica di silice preferibilmente utilizzata nell'invenzione come riempitivo consiste di silice precipitata avente una superficie BET variante da 20 a 300 m²/g. In ogni caso, cariche silicee adeguate allo scopo sono, tra le altre, silice altamente dispersa (biossido di silicio) avente superficie specifica compresa tra circa 5 e circa 1000 m²/g (determinata con azoto gassoso sulla base della procedura BET nota) e particelle primarie di dimensioni comprese tra circa 5 e circa 500 nm (nanometro, 10⁻⁹ metri), che possono essere prodotte, per esempio, per precipitazione da una soluzione di silicati per idrolisi e/o conversione ossidativa ad alta temperatura. È anche possibile utilizzare un procedimento di idrolisi alla

fiamma di alogenuri volatili di silicio, per esempio, tetracloruro di silicio, oppure processi ad arco.

Esempi di silice utilizzabili ai fini del trovato e tipicamente disponibili in commercio sono Hi-Si 233TM (PPG Industries), Ultra-Sil-VN3TM e Aero-SilTM (Degussa) e Cabo-SilTM (Cabot Corp.). È preferibile, in genere, l'utilizzo di silice precipitata di qualità in quanto vantaggiosa dal punto di vista economico.

Per quanto riguarda gli agenti di accoppiamento silanici, utilizzati secondo il trovato, sono preferibili gli agenti di accoppiamento tioalcossi-silanici aventi le seguenti strutture generali:

- (a) $(OR)_3 Si-R_1-SH$, in cui R ed R₁ sono radicali alifatici o cicloalifatici contenenti da 1 a 10 atomi di carbonio e, preferibilmente, da 1 a 4 atomi di carbonio; ad esempio: 3-mercaptopropiltrimetossisilano, 3-mercaptopropiltriethossisilano, 2-mercaptoetiltrimetossisilano e affini;
- (b) $(OR)_3 Si-R_1-S_n-R_2-Si(OR)_3$, in cui R, R₁ ed R₂ sono radicali alifatici o cicloalifatici contenenti da 1 a 10 atomi di carbonio e, preferibilmente, da 1 a 4, ed "n" è un numero intero da 2 a 4; per esempio: bis-(3-trimetossisililpropil) disolfuro, bis-(2-trimetossisililpropil) tetrasolfuro, bis-(2-trietossisililpropil) trisolfuro e affini, nonché gli altri esempi descritti nel brevetto americano nr. US 3.873.489, al cui contenuto è fatto qui riferimento, includendolo nel presente documento. Qualora lo si desideri, possono essere utilizzate miscele dei composti sopra descritti.

Il preferito agente di accoppiamento tioalcossisilanico è bis-(3-trietossisililpropil) tetrasolfuro, impiegato nella proporzione da circa 2 a 10 parti in peso, preferibilmente circa 5 parti, per 100 parti in peso di gomma.

PLEBANI Rinaldo
(brevetto Albo nr. 358)

Tuttavia, la quantità di agente di accoppiamento utilizzata potrà variare notevolmente e dovrà essere tale da produrre un effetto di accoppiamento in grado di portare ad un prodotto finale dotato delle proprietà desiderate.

Secondo una prima forma preferita di attuazione, la miscela secondo il trovato comprende un copolimero dienico contenente legami carbonio-stagno nella catena polimerica principale quale componente polimerico principale, associato ad un riempitivo costituito da silice, come unica carica, e ad un agente di accoppiamento silanico. Comprende inoltre, preferibilmente, poliisoprene, in particolare, 3,4-poliisoprene, e, in questo caso, il contenuto in vinile del copolimero accoppiato con stagno non deve essere inferiore a 40% in peso, calcolato sulla base del contenuto di butadiene; in caso contrario, potrebbero insorgere problemi di incompatibilità nella miscela. È previsto preferibilmente che il contenuto di poliisoprene sia compreso tra 10 a 40 parti in peso per 100 parti di contenuto totale in polimeri (cioè copolimero dienico più poliisoprene), e che il contenuto in silice vari da 20 a 100 parti in peso per 100 parti di contenuto totale in polimeri.

Secondo una preferita seconda forma di attuazione, la miscela secondo il trovato comprende un copolimero dienico contenente legami carbonio-stagno nella catena polimerica principale quale componente polimerico principale, associato a poliisoprene e ad un riempitivo costituito da nerofumo. È previsto inoltre che tale miscela comprenda, se lo si desidera, una carica comprendente come riempitivo anche silice e, in questo caso, il contenuto in silice è preferibilmente maggiore del contenuto in nerofumo. Preferibilmente, il contenuto in poliisoprene varia da 20 a 40 parti in peso per cento parti di contenuto totale in polimeri, ed il contenuto in nerofumo varia da 10 a 70 parti in peso per cento parti di contenuto totale in polimeri, ovviamente non superando il più basso fra tali valori, qualora

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

la mescola contenga anche silice come riempitivo.

La presente invenzione, infine, si riferisce ad un battistrada ottenuto con una qualsiasi delle mescole vulcanizzate sopra descritte e ad un pneumatico comprendente tale battistrada.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi della presente invenzione appariranno chiari dai seguenti esempi non limitativi di attuazione, i quali fanno riferimento anche alla figura nel disegno allegato, la quale illustra qualitativamente le proprietà viscoelastiche della mescola dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Operando in modo convenzionale con un mescolatore Banbury di circa 330 litri di volume ad una velocità del rotore compresa tra 10 ed 80 giri/minuto, sono preparati 250 kg di ciascuna mescola la cui composizione è mostrata in Tabella 1. In particolare, il mescolamento prevede due fasi: una prima fase, nella quale vengono immessi tutti i componenti, fatta eccezione per i curativi (sistema di vulcanizzazione), operando alla temperatura di circa 140-160°C per 2-6 minuti. In una seconda fase si aggiungono quindi i curativi a completamento della mescola, operando ad una temperatura inferiore a 100°C per 2-4 minuti. Infine, le mescole sono estruse a formare battistrada per pneumatici di dimensioni 175/70 R14 e curate per 15 minuti alla temperatura di 160°C.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 356)

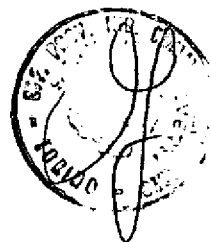


TABELLA 1

Composto	C1	C2	C3	A	B	C
Ingredienti (phr)						
S1712 ¹	137.5	137.5	82.5	-	-	-
Sn-SSBR ²	-	-	-	100	60	60
1,4-IR ³	-	-	20	-	20	20
3,4-IR ⁴	-	-	20	-	20	20
nerofumo N234	70	-	-	-	50	-
silice VN3	-	70	70	50	-	50
Cera	1	1	1	1	1	1
Acido stearico	2	2	2	2	2	2
Olio/aromatico	4	4	19	5	5	5
Si69 ⁵	-	6	6	5	-	5
ZnO	2	2	2	2	2	2
Zolfo	1.8	1.5	1.5	1.5	1.8	1.5
TBBS	1.4	1	1	1.4	1.4	1
DPG	0.4	1	1	1	0.4	1
Antiozonante	1	1	1	1	1	1

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

- (1) SBR polimerizzato in emulsione, in peso: stirene 23,5%, cis 15%, trans 70%, vinile 15%, 37,5 phr olio; Tg -50°C (Europrene 1712TM)
- (2) SBR polimerizzato in soluzione accoppiato con stagno, in peso: stirene 20%, cis 17%, trans 25%, vinile 58%; Tg -33°C
- (3) 1,4 poliisoprene, Tg -60°C (Natsyn 2200TM)
- (4) 3,4 poliisoprene, Tg -20°C (VESTOGRIPTM); Huels
- (5) bis-(3-trietossisililpropil)-tetrasolfuro; Degussa

(phr = parti in peso per 100 parti in peso di polimero gommoso)

ESEMPIO 2

I pneumatici ottenuti con le mescole dell'Esempio 1 sono stati sottoposti a prove per valutarne le prestazioni in termini di resistenza all'usura, trazione sul bagnato, resistenza al rotolamento e prestazioni in inverno (trazione su neve e ghiaccio).

Le prove sono state eseguite sulla base delle seguenti procedure:

1. Resistenza all'usura: prova su strada con pneumatici montati su autovettura; condizioni di guida: 67% della prova su strada statale alla velocità massima di 90km/h; 25% su autostrada alla velocità massima di 130km/h; 8% su strada con curve alla velocità massima di 70km/h. Dopo aver percorso 20.000 km si è proceduto al controllo dei pneumatici misurando la profondità della rimanente scanalatura del battistrada in 10 posizioni. I risultati sono confrontati attribuendo un valore di riferimento uguale a 100 alle prestazioni dei pneumatici ottenuti con la mescola C1 (primo controllo) e rapportando a detto valore di riferimento le prestazioni dei pneumatici realizzati con le altre mescole; di conseguenza, valori superiori a 100 sono indicativi di un pneumatico che fornisce prestazioni migliori di quelle del pneumatico di controllo, mentre valori inferiori a 100 indicano prestazioni inferiori. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 2 per confronto.

2. Resistenza al rotolamento: questo valore è determinato secondo le norme ISO 8767 montando i pneumatici su una macchina Schenck provvista di mozzo ad alta velocità e di un apparecchio per la misurazione della coppia in entrata, ruotando il pneumatico a tre diverse velocità (50, 90 e 120 km/h) e misurando la coppia trasmessa. I risultati sono confrontati attribuendo un valore di riferimento uguale a 100 alle prestazioni dei pneumatici ottenuti con la mescola C1 (primo

PLEBANI Rinaldo
(Iscrizione Albo nr. 358)

controllo) e rapportando a detto valore di riferimento le prestazioni dei pneumatici realizzati con le altre mescole; di conseguenza, valori superiori a 100 sono indicativi di un pneumatico che fornisce prestazioni migliori di quelle del pneumatico di controllo, mentre valori inferiori a 100 indicano prestazioni inferiori. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 2 per confronto.

3. Trazione sul bagnato: dopo aver montato i pneumatici su di un'autovettura, si effettua una prova su circuito di collaudo curvo lungo 600 metri, con fondo stradale bagnato, fornito di impianto di irrigazione a pioggia che garantisce un coefficiente di attrito al suolo uguale a 0,65 (misurazione effettuata con apparecchio di test BSPT - British pendulum test - portatile). Un sistema computerizzato di rilevazione del tempo raccoglie dati in tempo reale per i test di aderenza sul bagnato (accelerazione, decelerazione, tenuta in curva, frenata), memorizzando i dati di 5 tempi validi per giro di pista, realizzati consecutivamente, in un PC per il confronto automatico dei dati. I risultati sono confrontati attribuendo un valore di riferimento uguale a 100 alle prestazioni di un pneumatico ottenuto con la mescola C1 (primo controllo) e rapportando a detto valore di riferimento le prestazioni dei pneumatici realizzati con le altre mescole; di conseguenza, valori superiori a 100 sono indicativi di un pneumatico che fornisce prestazioni migliori di quelle del pneumatico di controllo, mentre valori inferiori a 100 indicano prestazioni inferiori. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 2 per confronto.

4. Prestazioni in inverno: il controllo è effettuato con la stessa metodologia del caso precedente; si misura lo spazio di arresto frenando su superfici coperte di neve e ghiaccio alle seguenti temperature del suolo: da -5 a 0°C. Anche in questo caso, i risultati sono confrontati attribuendo un valore di riferimento uguale a 100 alle prestazioni di un pneumatico ottenuto con la mescola C1 (primo

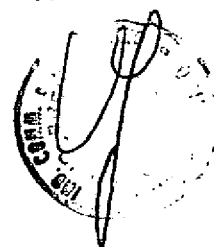
controllo) e rapportando a detto valore di riferimento le prestazioni dei pneumatici realizzati con le altre mescole; di conseguenza, valori superiori a 100 sono indicativi di un pneumatico che fornisce prestazioni migliori di quelle del pneumatico di controllo, mentre valori inferiori a 100 indicano prestazioni inferiori. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 2 per confronto. Si è proceduto inoltre, per alcune mescole dell'esempio 1, alla misurazione del valore del Tan Delta in rapporto alla temperatura ed i risultati qualitativi (non in scala) sono riportati nella figura dell'allegato disegno.

TABELLA 2

Composto	C1	C2	C3	A	B	C
Test						
1 usura	100	75	70	110	120	110
2 rotolam.	100	120	115	140	125	140
3 bagnato	100	104	102	103	103	105
4 ghiaccio	100	102	98	100	98	102
4 neve	100	104	96	100	98	103

Come si può vedere dalla Tabella 2, le mescole secondo il trovato (A, B e C) hanno, in generale, prestazioni migliori delle mescole di controllo (C1, C2 e C3); in base ai dati ottenuti, sia le mescole contenenti silice, sia quelle contenenti nerofumo, se realizzate secondo l'invenzione, presentano valori di trazione sul bagnato paragonabili a quelli di C2 (mescola nota con silice come rinforzo), ma

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)



una resistenza all'usura decisamente migliore. La presenza simultanea sia di silice, sia di 3,4-IR in una mescola secondo il trovato (C) permette anche di migliorare i valori di trazione sul bagnato. Inoltre, anche le prestazioni su neve e ghiaccio sono superiori a quelle delle mescole di controllo C1 e C3.

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

RIVENDICAZIONI

1. Composizione di mescola vulcanizzabile con zolfo, caratterizzata dal fatto di comprendere:
 - (a) da circa 60 a 100 parti in peso di un polimero o copolimero dienico polimerizzato in soluzione contenente legami carbonio-stagno nella catena polimerica principale;
 - (b) da 0 a 40 parti in peso di un polimero elastomerico scelto fra quelli del gruppo composto di 1,4-poliisoprene (1,4-IR), 3,4-poliisoprene (3,4-IR), polibutadiene (BR), gomma naturale (NR), gomma naturale epossidata (ENR), gomma butadiene-stirene (SBR), e miscele degli stessi;
 - (c) una carica comprendente un riempitivo scelto nel gruppo composto di silice, nerofumo e loro miscele; a condizione che, quando il riempitivo è nerofumo da solo, detto polimero elastomerico è poliisoprene ed il suo contenuto non è zero; e
 - (d) da 0 a 10 parti in peso, per cento parti in peso sul totale dei polimeri (a) e (b), di un agente di accoppiamento consistente in un silano, a condizione che, quando il riempitivo include silice, il contenuto in agente di accoppiamento non è zero.
2. Composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che detto copolimero dienico polimerizzato in soluzione è un copolimero stirene-butadiene con un contenuto in stirene compreso tra il 5 ed il 40% in peso, una temperatura di transizione vetrosa compresa tra 0°C e -80°C, ed una microstruttura-1,2 o contenuto in vinile tra il 10% e l'80% in peso calcolato sulla base del contenuto in butadiene.
3. Composizione secondo la rivendicazione 2, caratterizzata dal fatto che il

PLEBANI Rinaldo
(iscrizione Albo nr. 358)

contenuto totale in stirene di detto copolimero dienico polimerizzato in soluzione è del 20% in peso ed il contenuto in vinile è circa il 60% in peso.

4. Composizione secondo la rivendicazione 1, 2 o 3, caratterizzata dal fatto che la carica di silice è costituita da silice precipitata avente superficie BET compresa tra 20 e 300 m²/g.

5. Composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di comprendere un copolimero dienico contenente legami carbonio-stagno nella catena polimerica principale; ed una carica comprendente silice come riempitivo.

6. Composizione secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto di comprendere, inoltre, poliisoprene.

7. Composizione secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto che, quando il polimero elastomerico è 3,4-poliisoprene, il contenuto in vinile del copolimero accoppiato a stagno non è inferiore al 40% in peso, calcolato in base al contenuto di butadiene.

8. Composizione secondo la rivendicazione 6 o 7, caratterizzata dal fatto che il contenuto in poliisoprene varia da 10 a 40 parti in peso per ogni cento parti del contenuto totale dei detti polimeri.

9. Composizione secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto che il contenuto in silice varia da 20 a 100 parti in peso per ogni cento parti del contenuto totale dei detti polimeri.

10. Composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di comprendere un copolimero dienico contenente legami carbonio-stagno nella catena polimerica principale, poliisoprene ed una carica comprendente nerofumo come riempitivo.

11. Composizione secondo la rivendicazione 10, caratterizzata dal fatto di

PLEBANI Rinaldo
(Rivendicazione Albo nr. 358)

comprendere inoltre, come riempitivo, anche silice; e dal fatto che il contenuto in silice è maggiore del contenuto in nerofumo.

12. Composizione secondo la rivendicazione 10 o 11, caratterizzata dal fatto che il contenuto in poliisoprene varia da 20 a 40 parti in peso per ogni cento parti del contenuto totale dei detti polimeri.

13. Composizione secondo la rivendicazione 11, caratterizzata dal fatto che il contenuto in nerofumo varia da 10 a 70 parti in peso per cento parti per ogni cento parti del contenuto totale dei detti polimeri.

14. Composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che l'agente silano di accoppiamento è bis-(3-trietossisililpropil)-tetrasolfuro.

15. Battistrada ottenuto dalla composizione di miscela vulcanizzata secondo la rivendicazione 1.

16. Battistrada ottenuto dalla composizione di miscela vulcanizzata secondo la rivendicazione 5.

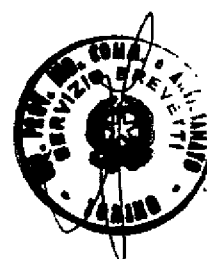
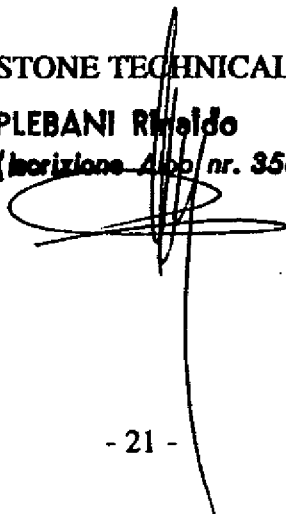
17. Battistrada ottenuto dalla composizione di miscela vulcanizzata secondo la rivendicazione 7.

18. Battistrada ottenuto dalla composizione di miscela vulcanizzata secondo la rivendicazione 10.

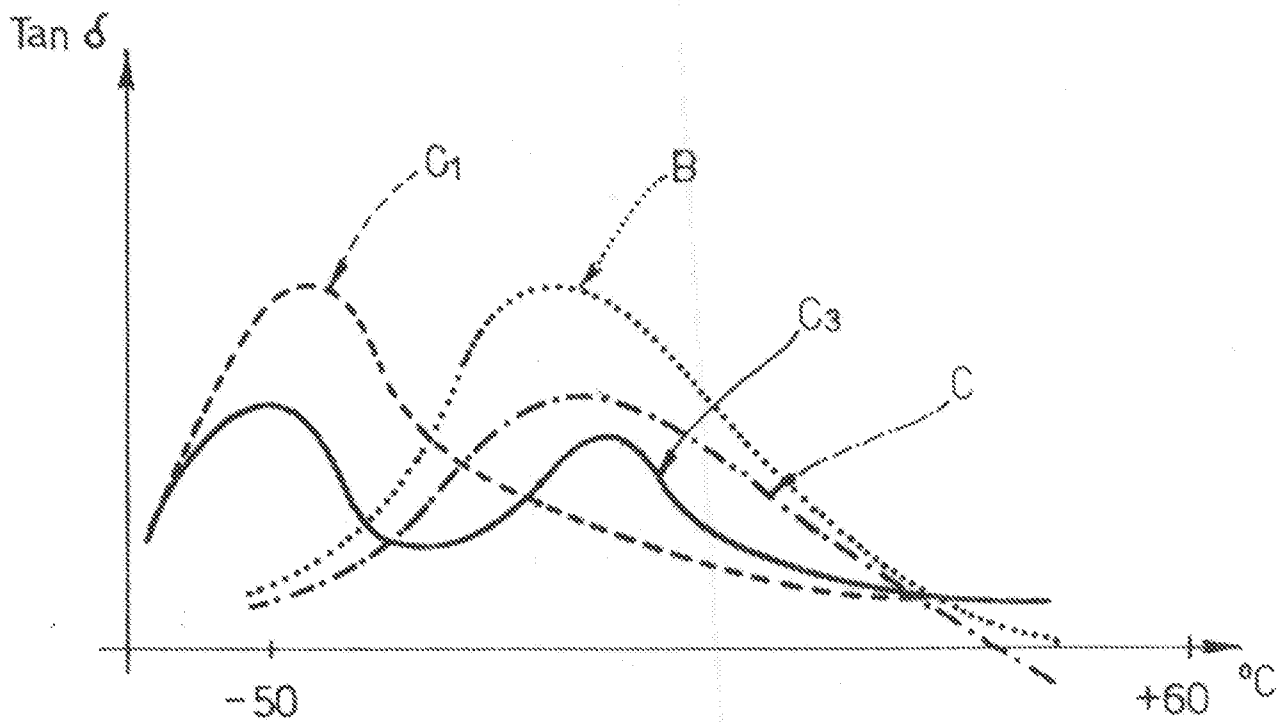
19. Pneumatico comprendente un battistrada secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 15 a 18.

p.i.: BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE S.p.A.

PLEBANI Rinaldo
(*iscrizione Albo nr. 358*)



Caso D9405039



p.i.: BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE S.p.A.

PLEBANI Rinaldo

(iscrizione n. 358)

