

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901964557A1

Publication Date

20130118

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

MESCOLA DI BATTISTRADA PER PNEUMATICI INVERNALI.

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"MESCOLA DI BATTISTRADA PER PNEUMATICI INVERNALI"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: CARONE Enrico, GRENCI Valeria

* * *

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 di 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, legano chimicamente la silice alla base polimerica.

Uno dei problemi che bisogna affrontare nella produzione dei pneumatici invernali è relativo al difficile bilanciamento tra l'aderenza sul bagnato e le 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.

Era quindi sentita l'esigenza di disporre di una mescola per battistrada la cui composizione fosse tale da garantire elevate prestazioni relativamente all'aderenza sul bagnato, all'aderenza su ghiaccio e neve, all'aderenza sull'asciutto e alla resistenza all'abrasione senza per questo compromettere le altre caratteristiche della mescola quali ad esempio la processabilità.

È stato inaspettatamente e sorprendentemente trovato dalla Richiedente che l'utilizzo di un idrossido metallico in combinazione con un polimero avente una particolare composizione di pesi molecolari riesce ad impartire alla mescola per battistrada le caratteristiche ricercate come sopra riportato.

Oggetto della presente invenzione è una mescola per battistrada comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile e degli agenti di vulcanizzazione; detta mescola essendo caratterizzata dal fatto di comprendere un idrossido metallico e dal fatto che detta base polimerica a catena insatura reticolabile comprende almeno 10 phr di un polimero S-SBR comprendente dal 20 al 40% di una prima frazione a peso molecolare compreso tra 50.000 e 100.000 e presentante una distribuzione dei pesi molecolari minore o uguale a 1,5, e dal 60 al 80% di una seconda frazione a peso molecolare compreso tra 800.000 e 1500.000 e presentante una distribuzione dei pesi molecolari minore o uguale a 3,0; detta prima e detta seconda frazione avendo una percentuale di stirene compreso tra 20 e 30%, una percentuale di vinile compreso tra 20 e 40%.

Secondo una preferita forma di realizzazione, detto idrossido metallico è idrossido di alluminio.

Secondo una preferita forma di realizzazione, la mescola per battistrada comprende da 10 a 60 phr di idrossido di alluminio. Preferibilmente, l'idrossido di alluminio è nella forma di GIBBSITE.

Secondo una ulteriore preferita forma di realizzazione, la mescola per battistrada comprende da 10 a 90 phr di detto polimero S-SBR.

Secondo ancora una ulteriore preferita forma di realizzazione, la mescola per battistrada comprende da 5 a 30 phr di olio.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un battistrada realizzato con la mescola 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

È stata preparata una prima mescola di confronto (A) la quale costituisce una mescola standard utilizzata per la preparazione di battistrada. Come sarà di seguito illustrato, i valori delle prove sperimentali realizzate sugli esempi di mescole sotto riportate saranno indicizzati in base alla mescola A. Inoltre, è stata preparata una mescola secondo la presente invenzione (B) ed altre tre mescole di confronto (C- E) mediante le quali si evidenzia come sia proprio la combinazione dell'idrossido di alluminio con la specifica tipologia di polimero SBR che garantisce i vantaggi ricercati e non semplicemente il loro utilizzo separato.

Le mescole A - E 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, l'idrossido metallico, il nero di carbonio, 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 in phr delle mescole A-E preparate come sopra riportato.

Tabella I

	A	B	C	D	E
S-SBR(a)	--	80	--	80	--
Al(OH) ₃	--	30	30	--	30
S-SBR(b)	--	--	--	--	80
BR	20	20	20	20	20
E-SBR	110	30	110	30	30
Silice VN2	100	100	100	100	100
SI75	10	10	10	10	10
CB (N134)	5	5	5	5	5
T-DAE Olio	10	10	10	10	10
Zolfo	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Acceleranti	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acido stearico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Antiossidanti	3	3	3	3	3

I valori in phr indicati in Tabella I relativamente ai polimeri S-SBR e E-SBR comprendono anche le parti di olio con cui questi polimeri sono estesi. In particolare, le parti di olio riguardano il 27% del totale.

I polimeri S-SBR(a) e S-SBR(b) utilizzati negli esempi comprendono ognuno un 73% in peso di una frazione a peso molecolare compreso tra 800.000 e 1.500.000 e un 27% in peso di una frazione a peso molecolare compreso tra 50.000 e 100.000. Il polimero S-SBR(a) presenta un 29% di stirene e un 34% di vinile; mentre il polimero S-SBR(b) presenta un 34% di stirene e un 50% di vinile.

Come si evince dalla Tabella I, la mescola B è l'unica che soddisfa i requisiti della presente invenzione comprendendo la combinazione dell'idrossido di alluminio

con il polimero S-SBR(a) come sopra definito. Le mescole C-E comprendono una serie di combinazioni volte a dimostrare che senza la presenza contemporanea di idrossido di alluminio e del polimero S-SBR(a) non si possono ottenere i vantaggi ricercati.

In particolare, la mescola C comprende l'idrossido di alluminio in combinazione con la base polimerica utilizzata nella mescola standard A; la mescola D comprende il polimero S-SBR(a) ma non l'idrossido di alluminio; la mescola E comprende l'idrossido di alluminio in combinazione con il polimero S-SBR(b) che si differenzia dal polimero S-SBR(a) per il contenuto di stirene e di vinile come sopra definito.

- test di laboratorio -

Le mescole A - E sopra preparate sono state sottoposte al test di dinamicità secondo la norma ASTM D5992, al test di usura sulla base di DIN abrader secondo la norma ASTM 5963 e al test di viscosità è stata misurata in accordo con la norma ASTM D1646.

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 A che, come sopra riportato, rappresenta una mescola standard attualmente utilizzata per la realizzazione di battistrada invernali.

Tabella II

	A	B	C	D	E
TanD a 0°C (↑)	100	110	110	100	120
E' a -20°C (↑)	100	110	110	100	70
E' a 30°C (↑)	100	100	95	105	100
Resistenza all'usura (↑)	100	125	80	125	125
Viscosità (↓)	100	100	85	120	100

(↑) indica che maggiore è il valore indicizzato, migliori sono le prestazioni.

(↓) indica che minore è il valore indicizzato, migliori sono le prestazioni.

Come risulta dai valori indicizzati riportati in tabella II, la mescola B risulta essere l'unica a garantire i migliori valori delle cinque grandezze prese in considerazione. In particolare, si evidenzia come la mescola C perda in prestazioni sull'asciutto e in resistenza all'usura, come la mescola D perda in viscosità e come la mescola E perda in prestazioni di inverno.

La Richiedente ha sentito l'esigenza di realizzare altre due mescole (F, G) per confrontare una mescola secondo l'invenzione (F) con una mescola di confronto (G) in cui la base polimerica fosse composta dalla combinazione di un polimero ad elevato peso molecolare con un polimero a

basso peso molecolare. Le mescole sono state preparate con la metodologia sopra riportata per le mescole A-E.

In Tabella III sono riportate le composizioni in phr delle mescole F e G.

TABELLA III

	F	G
S-SBR(a)	137,5	--
Al(OH) ₃	10	10
S-SBR(c)	--	100
BR liquido	--	37,5
Silice VN2	100	100
SI75	10	10
CB (N134)	5	5
T-DAE Olio	10	10
Zolfo	1,5	1,5
Acceleranti	2,5	2,5
Acido stearico	1,5	1,5
ZnO	1,5	1,5
Antiossidanti	3	3

Il polimero indicato come S-SBR(c) ad alto peso molecola ha un peso molecolare compreso tra 700.000 e 1400.00, un contenuto in stirene di 20,0% e un contenuto di vinile di 58%; mentre il BR liquido ha un peso molecolare medio di 10.000.

Per finalità di confronto, anche le mescole F e G sono state sottoposte ai test di dinamicità, di usura e di viscosità.

In tabella IV sono riportati i risultati delle prove effettuate i cui valori sono stati indicizzati in base alla mescola F oggetto della presente invenzione.

Tabella IV

	F	G
--	---	---

TanD a 0°C (↑)	100	100
E' a -20°C (↑)	100	100
E' a 30°C (↑)	100	100
Resistenza all'usura (↑)	100	75
Viscosità (↓)	100	105

I dati di Tabella IV evidenziano chiaramente come i vantaggi ricercati vengano ottenuti con l'uso di un polimero presentante le due frazioni a diverso peso molecolare come sopra definite e non con l'uso di due polimeri differenti aventi rispettivamente un alto e un basso peso molecolare.

Dai dati riportati nelle Tabelle II e IV risulta evidente come le mescole della presente invenzione riescano a garantire elevate prestazioni relativamente all'aderenza sul bagnato, all'aderenza su ghiaccio e neve, all'aderenza sull'asciutto e alla resistenza all'abrasione senza per questo compromettere le altre caratteristiche della mescola quali ad esempio la processabilità. Inoltre, le composizioni delle mescole di confronto (C-E, F) e i loro rispettivi dati relativi ai test di laboratorio confermano l'attività inventiva della soluzione oggetto della presente invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Mescola per battistrada comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile e degli agenti di vulcanizzazione; detta mescola essendo caratterizzata dal fatto di comprendere un idrossido metallico e dal fatto che detta base polimerica a catena insatura reticolabile comprende almeno 10 phr di un polimero S-SBR comprendente dal 20 al 40% di una prima frazione a peso molecolare compreso tra 50.000 e 100.000 e presentante una distribuzione dei pesi molecolari minore o uguale a 1,5, e dal 60 al 80% di una seconda frazione a peso molecolare compreso tra 800.000 e 1500.000 e presentante una distribuzione dei pesi molecolari minore o uguale a 3,0; detta prima e detta seconda frazione avendo una percentuale di stirene compresa tra 20 e 30% e una percentuale di vinile compresa tra 20 e 40%.

2. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che detto idrossido metallico è idrossido di alluminio.

3. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 2, caratterizzata dal fatto di comprendere da 10 a 60 phr di idrossido di alluminio.

4. Mescola per battistrada secondo la rivendicazione 3, caratterizzata dal fatto che l'idrossido di alluminio è nella forma di GIBBSITE.

5. Mescola per battistrada secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere da 10 a 90 phr di detto polimero S-SBR.

6. Mescola per battistrada secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere da 5 a 30 phr di olio.

7. Mescola per battistrada secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere silice.

8. Battistrada caratterizzato dal fatto di essere realizzato con una mescola secondo una delle rivendicazioni precedenti.

9. Pneumatico caratterizzato dal fatto di comprendere un battistrada secondo la rivendicazione 8.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Elena CERBARO

TITLE: "TREAD COMPOUND FOR WINTER TYRES"

CLAIMS

1. A tread compound comprising a polymeric base with cross-linked unsaturated chain and vulcanizing agents; said compound being characterised in that it comprises a metal hydroxide and in that said polymeric base with cross-linked unsaturated chain comprises at least 10 phr of a SSBR polymer comprising 20 to 40% of a first fraction with molecular weight ranging from 50,000 to 100,000 and presenting a distribution of the molecular weights lower than or equal to 1.5, and 60 to 80% of a second fraction with molecular weight ranging from 800,000 to 1500,000 and presenting a distribution of the molecular weights lower than or equal to 3.0; said first and second fraction having a styrene percentage ranging from 20 to 30% and a vinyl percentage ranging from 20 to 40%.

2. A tread compound according to claim 1, characterised in that said metal hydroxide is aluminium hydroxide.

3. A tread compound according to claim 2, characterised in that it comprises 10 to 60 phr of aluminium hydroxide.

4. A tread compound according to claim 3, characterised in that the aluminium hydroxide is present in the form of GIBBSITE.

5. A tread compound according to any of the previous claims, characterised in that it comprises 10 to 90 phr of said S-SBR polymer.

6. A tread compound according to any of the previous claims, characterised in that it comprises 5 to 30 phr of oil.

7. A tread compound according to any of the previous claims, characterised in that it comprises silicon dioxide.

8. A tread characterised in that it is manufactured with a compound according to any of the previous claims.

9. A tyre characterised in that it comprises a tread according to claim 8.