

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901902093A1

Publication Date

20120623

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

MESCOLA PER BATTISTRADA COMPRENDENTE  
TRIALCOSSIMERCAPTOALCHIL-SILANI

## DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"MESCOLA                    PER                    BATTISTRADA                    COMPRENDENTE  
TRIALCOSSIMERCAPTOALCHIL-SILANI"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventore: PRIVITERA Davide

\*   \*   \*

La presente invenzione è relativa ad una mescola per battistarada comprendente trialcossimercaptopropil-silani.

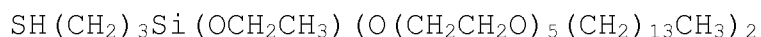
Per determinate mescole, quale ad esempio le mescole per i battistrada, è da tempo noto l'utilizzo della silice come carica rinforzante in sostituzione del nero di carbonio convenzionalmente utilizzato. Tale scelta è stata dettata dai vantaggi in termini di resistenza al rotolamento e di tenuta sul bagnato che la silice comporta.

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

Ultimamente, è stata verificato che i mercaptoalchil-silani sono dei leganti silanici in grado di conferire alla

mescola ulteriori vantaggi relativamente sia alla riduzione della resistenza al rotolamento sia alla riduzione della emissione di idrocarburi.

In particolare, il composto sotto riportato è quello risultato maggiormente efficace.



Nonostante l'utilizzo dei trialcossimercaptoalchil-silani comporti i vantaggi sopra riportati, tuttavia presenta gli inconvenienti relativi ad un aumento della viscosità con ripercussioni nella processabilità della mescola, ad un peggioramento della tenuta sul bagnato e ad un peggioramento della resistenza all'abrasione.

Per risolvere i problemi di cui sopra è stato provato l'utilizzo di silice ad elevata area superficiale (valore di area superficiale compreso tra 170 e 230 m<sup>2</sup>/g). L'utilizzo di silice ad elevata area superficiale nonostante abbia realizzato un miglioramento in termini di tenuta sul bagnato e di resistenza all'abrasione, tuttavia ha comportato un aumento della viscosità e, quindi, un ulteriore peggioramento in termini di viscosità.

Scopo della presente invenzione è quello di realizzare una mescola che possa utilizzare i leganti silanici della classe dei trialcossimercaptoalchil-silani unitamente alla silice ad elevata area superficiale senza che questo comporti problemi di processabilità e senza che al tempo

stesso vengano compromesse altre caratteristiche significative della mescola.

Oggetto della presente invenzione è un metodo per la preparazione di una mescola in gomma comprendente una prima fase di impasto in cui una mescola in lavorazione comprende almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, silice, e da 1 a 20 phr di un legante silanico appartenente alla classe dei mercaptoalchil-silani, ed una fase finale di impasto in cui alla miscela in lavorazione è aggiunto un sistema di vulcanizzazione; il detto metodo **essendo caratterizzato dal fatto che** detto legante silanico è utilizzato in forma adsorbita su dibenzotiazil disolfuro compresa.

Preferibilmente, in detta prima fase di impasto la mescola in lavorazione comprende da 10 a 100 phr di silice avente un'area superficiale compresa tra 170 e 230 m<sup>2</sup>/g

Preferibilmente, in detta prima fase di impasto la mescola in lavorazione comprende da 1 a 20 phr di un legante silanico appartenente alla classe dei trialcossimercaptoalchil-silani.

Preferibilmente, il detto agente legante silanico è utilizzato in forma adsorbita su di una quantità di detto dibenzotiazil disolfuro compresa tra 0,5 e 6 phr

Preferibilmente, detto legante silanico è utilizzato in forma adsorbita anche su di una quantità di nero di

carbonio compresa tra 5 e 10 phr.

Preferibilmente, il legante silanico è di formula (I)



in cui

$R^1$  rappresenta un gruppo alcossilico lineare ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio,  $R^2$  rappresenta un gruppo alcossilico lineare, ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio o  $-O-(Y-O)_mX$ , (Y rappresenta un gruppo idrocarburo divalente lineare, ciclico o ramificato, saturo o insaturo avente da 1 a 20 atomi di carbonio, X rappresenta un gruppo alchilico lineare, ciclico o ramificato avente da 1 a 9 atomi di carbonio, and m rappresenta un numero da 1 a 40),  $R^3$  rappresenta un gruppo alchilenico lineare, ciclico o ramificato, saturo o insaturo, avente da 1 a 12 atomi di carbonio.

Preferibilmente, il legante silanico appartiene alla classe dei trialcossimercaptopropil-silani

Preferibilmente, il legante silanico è di formula I



in cui:

$R^4$  è  $-OCH_2CH_3$ , e

$R^5$  è  $-O(CH_2CH_2O)_5(CH_2)_{13}CH_3$

Gli esempi che seguono servono a scopo illustrativo e non limitativo per una migliore comprensione

dell'invenzione

#### ESEMPI

Sono state realizzate quattro mescole di cui tre di confronto (mescole A - C) ed una secondo i dettami della presente invenzione (mescola D). In particolare, una prima mescola di confronto (mescola A) riguarda una mescola dell'arte nota in cui viene utilizzato un legante silanico non appartenente alla classe dei trialcossimercaptoalchil-silani, una seconda mescola di confronto (mescola B) riguarda una mescola uguale alla prima mescola di confronto con la differenza che è stato utilizzato un legante silanico appartenente alla classe dei trialcossimercaptoalchil-silani mentre una terza mescola di confronto (mescola C) riguarda una mescola uguale alla seconda mescola di confronto con la differenza che è stato utilizzata una silice ad elevata area superficiale.

Di seguito è riportata la metodologia di preparazione delle mescole.

(1<sup>a</sup> 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 Nero di Carbonio, il legante silanico raggiungendo un fattore di riempimento compreso tra 66-72%.

La preparazione della mescola dell'invenzione D prevede la variante che il legante silanico è stato aggiunto sottoforma adsorbita su tutto il Nero di Carbonio utilizzato e su dibenzotiazil disolfuro (MBTS).

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.

(2<sup>a</sup> 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.

(3<sup>a</sup> fase di impasto)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase è stato aggiunto il sistema di vulcanizzazione e l'ossido di zinco 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.

#### - composizione delle mescole -

In tabella I sono riportate le composizioni delle mescole. Le quantità dei componenti sono espressi in parti

in peso per cento parti di base polimerica totale.

TABELLA I

	A	B	C	D
S-SBR	60	60	60	60
E-SBR	40	40	40	40
Silice <sup>1</sup>	80	80	--	--
Silice <sup>2</sup>	--	--	100	100
Legante silanico <sup>1</sup>	10	--	--	--
Legante silanico <sup>2</sup>	--	10	10	--
Nero di Carbonio	7	7	7	--
Legante silanico <sup>2</sup> supportato su MBTS/CB	--	--	--	20*
Ossido di zinco	2,5	2,5	2,5	2,5
Antiossidante	3	3	3	3
Zolfo	1,75	1,75	1,75	1,75
Acceleranti	2,0	2,0	2,0	2,0

\* sta ad indicare che 10 phr di legante silanico<sup>2</sup> è aggiunto alla mescola sottoforma adsorbita su 3 phr di MBTS e 7 phr di Nero di Carbonio.

Silice<sup>1</sup> è commercializzata con il nome VN3 dalla società EVONIK e presenta un area superficiale 170 m<sup>2</sup>/g.

Silice<sup>2</sup> è commercializzata con il nome MP200 dalla società RHODIA e presenta un area superficiale 210 m<sup>2</sup>/g e aggregati di 55 nm di diametro.

Legante silanico<sup>1</sup> è un agente legante silanico



commercializzato con il nome SI75 dalla società DEGUSSA.

Legante silanico<sup>2</sup> è il mercaptosilano di formula I sopra riportata.

- risultati delle prove di laboratorio -

Le mescole di cui sopra sono state sottoposte ad una serie di test allo scopo di determinare i valori di alcuni parametri particolarmente significativi per ciascuna mescola.

Nella TABELLA II per ogni mescola sono stati riportati i risultati relativi ad ogni parametro.

I parametri considerati sono i seguenti:

- la Scottabilità Mooney a 130°C (Scorch) è stata misurata in accordo con la norma ASTM D1646;

- il modulo di elasticità (E') e i Tanδ sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D5992 da cui sono stati estrapolati i valori di tenuta sul bagnato e di resistenza al rotolamento i cui valori sono stati indicizzati alla mescola A.

- la resistenza all'abrasione è stata misurata in accordo con la norma DIN 53516 ed i valori sono stati indicizzati alla mescola A;

- la viscosità (ML1'+4' a 130°C) è stata misurata in accordo con la norma ASTM D1646 ed i valori sono stati indicizzati alla mescola A;

I valori riportati in tabella II sono indicizzati al

valore 100 relativo alla mescola di confronto A.

TABELLA II

	A	B	C	D
SCORCH (min)	20	20	20	20
E' a 30°C (MPa)	18	16	20	19
Tanδ 0°C	0,70	0,70	0,70	0,70
Tanδ 30°C	0,35	0,30	0,32	0,32
Tanδ 60°C	0,22	0,16	0,17	0,17
Resistenza al rotolamento	100	109	107	107
Resistenza all'abrasione	100	90	100	100
Tenuta sul bagnato	100	95	100	100
ML1'+4' a 130°C	100	120	140	90

Dalla tabella II si evince come il metodo della presente invenzione (mescola D) permetta di utilizzare i leganti silanici della classe dei trialcossimercaptosalchil-silani unitamente alla silice ad elevata area superficiale senza per questo compromettere la processabilità della mescola a causa di una elevata viscosità.

I dati di scorch dimostrano che nonostante il MBTS venga normalmente utilizzato come accelerante e per questo aggiunto nella terza fase di impasto, il suo utilizzo nella prima fase di impasto come supporto del legante silanico adsorbito non influenza la velocità di vulcanizzazione.

## RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma comprendente una prima fase di impasto in cui una mescola in lavorazione comprende almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, silice, e un legante silanico appartenente alla classe dei mercaptoalchil-silani, ed una fase finale di impasto in cui alla miscela in lavorazione è aggiunto un sistema di vulcanizzazione; il detto metodo **essendo caratterizzato dal fatto che** detto legante silanico è utilizzato in forma adsorbita su dibenzotiazil disolfuro.

2. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che in detta prima fase di impasto la mescola in lavorazione comprende da 10 a 100 phr di silice avente un'area superficiale compresa tra 170 e 230 m<sup>2</sup>/g

3. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che in detta prima fase di impasto la mescola in lavorazione comprende da 1 a 20 phr di un legante silanico appartenente alla classe dei trialcossimercaptoalchil-silani.

4. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto agente legante silanico è utilizzato in forma adsorbita su di una quantità di detto dibenzotiazil disolfuro compresa tra 0,5 e 6 phr

5. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto legante silanico è utilizzato in forma adsorbita anche su di una quantità di nero di carbonio compresa tra 5 e 10 phr.

6. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto legante silanico è di formula (I)



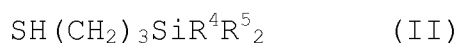
in cui

$R^1$  rappresenta un gruppo alcossilico lineare ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio,  $R^2$  rappresenta un gruppo alcossilico lineare, ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio o  $-O-(Y-O)m_4-X$ , ( $Y$  rappresenta un gruppo idrocarburo divalente lineare, ciclico o ramificato, saturo o insaturo avente da 1 a 20 atomi di carbonio,  $X$  rappresenta un gruppo alchilico lineare, ciclico o ramificato avente da 1 a 9 atomi di carbonio, and  $m_4$  rappresenta un numero da 1 a 40),  $R^3$  rappresenta un gruppo alchilenico lineare, ciclico o ramificato, saturo o insaturo, avente da 1 a 12 atomi di carbonio.

7. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che detto legante silanico appartiene alla classe dei

trialcossimercaptopropil-silani

8. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che detto legante silanico è di formula (II)



in cui:

$\text{R}^4$  è  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , e

$\text{R}^5$  è  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$

9. Mescola per battistrada caratterizzata dal fatto di essere realizzata con il metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti.

10. Battistrada caratterizzato dal fatto di essere realizzato con la mescola della rivendicazione 9.

11. Pneumatico comprendente un battistrada secondo la rivendicazione 10.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

**Elena CERBARO**

## CLAIMS

1. Method for producing a rubber compound comprising a first mixing step, wherein a compound being produced comprises at least one cross-linkable unsaturated-chain polymer base, silica, and a silane coupling agent belonging to the class of the mercaptoalkyl-silanes, and final mixing step, wherein a curing system is added to the mix being produced; said method **being characterised in that** said silane coupling agent is used in adsorbed form on dibenzothiazyl disulfide.

2. Method for producing a rubber compound according to claim 1, characterised in that in said first mixing step said compound being produced comprises 10 to 100 phr of silica having a superficial area ranging from 170 to 230 m<sup>2</sup>/g.

3. Method for producing a rubber compound according to claim 2, characterised in that in said first mixing step said compound being produced comprises 1 to 20 phr of said silane coupling agent belonging to the class of the trialkoxymercaptoalkyl-silanes.

4. Method for producing a rubber compound according to any of the previous claims, characterised in that said silane coupling agent is used in adsorbed form on a quantity of said dibenzothiazyl disulfide ranging from 0.5 to 6 phr.

5. Method for producing a rubber compound according to any of the previous claims, characterised in that said silane coupling agent is used in adsorbed form also on a quantity of carbon black ranging from 5 to 10 phr.

6. Method for producing a rubber compound according to any of the previous claims, characterised in that said silane coupling agent has general formula (I)



wherein

$R^1$  represents a linear, cyclic or branched alkoxy group having 1 to 8 carbon atoms,  $R^2$  represents a linear, cyclic or branched alkoxy group having 1 to 8 carbon atoms or  $-O-(Y-O)_m-X$  (Y representing a linear, cyclic or branched saturated or unsaturated divalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, X representing a linear, cyclic or branched alkyl group having 1 to 9 carbon atoms, and m representing a number of 1 to 40),  $R^3$  represents a linear, cyclic or branched saturated or unsaturated alkylene group having 1 to 12 carbon atoms.

7. Method for producing a rubber compound according to claim 6, characterised in that said silane coupling agent belongs to the class of the trialkoxymercaptopropylsilanes.

8. Method for producing a rubber compound according to claim 7, characterised in that said silane coupling agent

has the formula (I)



wherein:

$\text{R}^4$  is  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , and

$\text{R}^5$  is  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$

9. Tread compound characterised in that it is produced by the method claimed in any of the previous claims.

10. Tread characterised in that it is produced with the compound as claimed in claim 9.

11. Tyre comprising a tread as claimed in claim 10.



CASO 2010P01649ITO

ATTO DI DESIGNAZIONE DELL'INVENTORE

I Signori ANDREOTTI Erika, BELLEMO Matteo, BERGADANO Mirko, BERNOTTI Andrea, BOGGIO Luigi, BONGIOVANNI Simone, BORRELLI Raffaele, BOSMAN Cesare, CERBARO Elena, CERNUZZI Daniele, D'ANGELO Fabio, DI SCIUVA Michele, ECCETTO Mauro, FIORINI Andrea, FIUSSELLO Francesco, FRANZOLIN Luigi, GIANNINI Manuela, JORIO Paolo, LO CIGNO Giovanni, LOVINO Paolo, MACCAGNAN Matteo, MANCONI Stefano, MANGINI Simone, MODUGNO Corrado, MOLA Edoardo, NANNUCCI Lorenzo, PLEBANI Rinaldo, PRATO Roberto, REVELLI Giancarlo e ZAMPROGNO Bruno domiciliati presso lo STUDIO TORTA S.r.l.

mandatari della società

**BRIDGESTONE CORPORATION**  
di nazionalità giapponese

con sede : 10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU  
TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

per il deposito in Italia della domanda di brevetto per invenzione industriale avente per titolo:

**"MESCOLA                      PER                      BATTISTRADA                      COMPRENDENTE**  
**TRIALCOSSIMERCAPTOALCHIL-SILANI"**

designano con il presente atto, quale inventore nella domanda suddetta:

PRIVITERA Davide

Torino, 23 Dicembre 2010

Il Mandatario  
**CERBARO Elena**