

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902096780A1

Publication Date

20140429

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

METODO PER LA PREPARAZIONE DI UNA MESCOLO PER BATTISTRADA

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO PER LA PREPARAZIONE DI UNA MESCOLA PER BATTISTRADA"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: ASCIONE Riccardo, PRIVITERA Davide

* * *

La presente invenzione è relativa ad un metodo per la preparazione di una mescola per battistrada.

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 resistenza al rotolamento e resistenza all'usura.

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

silice alla base polimerica.

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

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



Tuttavia, è stato verificato che l'utilizzo di questa classe di leganti silanici può comportare problemi in termini di processabilità. Infatti, la presenza in mescola di un composto della classe dei trialcossimercaptoalchil-silani può provocare un aumento della viscosità della mescola in lavorazione, con ovvie conseguenze sulla sua processabilità.

Generalmente, per ovviare ai suddetti problemi di processabilità si ricorre all'utilizzo in mescola di oli plasticizzanti, i quali, nonostante riescano ad abbassare la viscosità della mescola, tuttavia comportano un peggioramento in termini di resistenza all'usura. Nella pratica comune si cerca di tamponare questi effetti relativi alla resistenza all'usura cercando di aumentare durante la fase di vulcanizzazione l'interazione tra la silice, il legante silanico e il polimero. Una tale pratica

è causa tuttavia di una diminuzione di scorch time.

Era quindi sentita l'esigenza di disporre di un metodo che fosse in grado di risolvere le problematiche in termini di processabilità causate dall'utilizzo dei trialcossimercaptosalchil-silani, senza per questo comportare ulteriori svantaggi in termini di resistenza all'usura o di diminuzione dello scorch time.

Oggetto della presente invenzione è un metodo per la preparazione di una miscela in gomma comprendente una prima fase di miscelazione in cui vengono miscelati tra loro almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, silice e un legante silanico compreso nella classe degli alcossimercaptosalchil-silani; e una fase successiva di miscelazione in cui alla miscela in preparazione viene aggiunto e miscelato un sistema di vulcanizzazione comprendente almeno zolfo e agenti acceleranti; il detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che in detta prima fase di miscelazione sono impiegati da 0,2 a 5 phr di un accelerante della classe dei sulfonamidici e da 0,5 a 6 phr di un sale di zinco di un acido grasso con un numero di atomi di carbonio compreso tra C8 e C24.

Preferibilmente, detto accelerante della classe dei sulfonamidici è compreso nel gruppo composto da benzotiazil-cicloesil-sulfenammide (CBS), benzotiazol disolfuro (MBTS), N-terz-butil-2-benzotiazilsulfenammide

(TBBS), 2-mercaptobenzotiazolo (MBT), sali di zinco del 2-mercaptobenzotiazolo (ZMBT), benzotiazil-2dicicloesil sulfenammide (DCBS), difenilguanidina (DPG), Trifenilguanidina (TPG), di-orto-tolilguanidine (DOTG), o-tolilbigaunide (OTBG), etilentiourea (ETU) e loro miscele.

Preferibilmente, l'acido grasso di detto sale di zinco ha un numero di atomi di carbonio compreso tra C14 e C18.

Preferibilmente, il legante silanico compreso nella classe dei trialcossimercaptoalchil-silani è usato in una quantità compresa tra 4 e 18 phr.

Preferibilmente, detto trialcossimercaptoalchil-silano ha formula generale (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, 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.

Preferibilmente, detto trialcossimercaptosalchil-silano è un trialcossimercaptopropil-silano

Preferibilmente, il trialcossimercaptopropil-silano ha formula (II)



Un ulteriore oggetto della presente invenzione è una miscela per battistrada realizzata con il metodo sopra definito.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un battistrada realizzato con la miscela di cui sopra.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un pneumatico comprendente il battistrada di cui sopra.

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

ESEMPI

Sono state realizzate quattro mescole secondo la presente invenzione (Mescole A - D) e quattro mescole di confronto (Mescole E - H). In particolare, la Mescola E di confronto è relativa ad una miscela standard per battistrada con caratteristiche riconosciute essere soddisfacenti, le Mescole di confronto F - H sono relative a mescole in cui sono stati utilizzati separatamente gli ingredienti caratterizzanti il metodo della presente

invenzione.

Ognuna delle mescole è stata successivamente sottoposta a valutazioni delle caratteristiche relative alla tenuta sul bagnato, alla resistenza al rotolamento, alla resistenza all'usura, alla viscosità e allo scorch time.

Le mescole descritte negli esempi vengono ottenute secondo la procedura sotto riportata:

- preparazione delle mescole -
(1a fase di miscelazione)

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, l'olio e quando previsto il sale di zinco e l'accelerante della classe dei sulfonamidici, 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.

(fase finale di miscelazione)

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 in phr delle quattro mescole della presente invenzione.

TABELLA I

	A	B	C	D
Prima fase di miscelazione				
BR	15,00	15,00	15,00	15,00
S-SBR	50,00	50,00	50,00	50,00
E-SBR	35,00	35,00	35,00	35,00
SILICE	61,00	61,00	61,00	61,00
MBTS	3,00	0,00	1,00	4,00
TBBS	0,00	3,00	0,00	0,00
Sali di Zn	2,00	2,00	1,00	4,00
SI363	8,20	8,20	4,20	12,20
OLIO	2,00	2,00	2,00	2,00
Fase finale di miscelazione				
MBTS	1,00	1,00	1,00	1,00
Zolfo	1,95	1,95	1,95	1,95
DPG	1,00	1,00	1,00	1,00
ZnO	1,70	1,70	1,70	1,70
TBBS	1,30	1,30	1,30	1,30
Acido stearico	1,00	1,00	1,00	1,00

In Tabella II sono riportate le composizioni in phr delle quattro mescole di confronto.

TABELLA II

	E	F	G	H
Prima fase di miscelazione				
BR	15,00	15,00	15,00	15,00
S-SBR	50,00	50,00	50,00	50,00
E-SBR	35,00	35,00	35,00	35,00
SILICE	61,00	61,00	61,00	61,00
MBTS	0,00	0,00	0,00	3,00
Sali di Zn	0,00	0,00	2,00	0,00
SI75	8,20	0,00	0,00	0,00
SI363	0,00	8,20	8,20	8,20
OLIO	2,00	2,00	2,00	2,00
Fase finale di miscelazione				
MBTS	1,00	1,00	4,00	1,00
Zolfo	1,95	1,95	1,95	1,95
DPG	1,00	1,00	1,00	1,00
ZnO	1,70	1,70	1,70	1,70
TBBS	1,30	1,30	1,30	1,30
Acido stearico	1,00	1,00	1,00	1,00

In Tabella I e II:

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%, un contenuto di vinile compreso tra 20 e 70% e un contenuto di olio tra 0 e 30%, mentre E-SBR ha un contenuto di stirene compreso tra 20 al 45% e un contenuto di olio tra 0 e 30%.

La silice utilizzata è commercializzata con il nome VN3 dalla società EVONIK e presenta un area superficiale 170 m²/g.

SI363 è il nome commerciale di un legante silanico compreso nella classe dei trialcossimercaptosalchil-silani e di formula $\text{SH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2$

MBTS, TBBS E DPG sono le sigle rispettivamente di benzotiazol disolfuro, N-terz-butil-2-benzotiazilsulfenammide e difenilguanidina.

I sali di zinco utilizzati negli esempi sono costituiti da una miscela di sali derivanti da acidi grassi con un numero di atomi di carbonio compreso tra C14 e C18.

SI75 è il nome commerciale di un legante silanico di formula $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ con $1 < n < 4$

Come sopra anticipato, le mescole A-H sono state sottoposte ad una serie di test per poterne valutare la tenuta sul bagnato, la resistenza al rotolamento, la resistenza all'usura, la viscosità e lo Scorch Time.

In particolare, i valori di TanD a differenti temperature per valutare la tenuta sul bagnato e la resistenza al rotolamento sono stati misurati in accordo

con la norma ASTM D5992. La resistenza all'abrasione è stata ottenuta in accordo con la norma DIN 53 516. La viscosità e lo Scorch Time (come Scottabilità Mooney a 130°C) sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D1646.

In Tabella III sono riportati i valori ottenuti dai test di cui sopra relativamente alle mescole secondo l'invenzione A-D. I valori di Tabella III sono indicizzati ai valori ottenuti dalla mescola di confronto E di Tabella IV.

TABELLA III

	A	B	C	D
Tenuta sul bagnato	100	100	100	100
Resistenza al rotolamento	112	112	106	118
Resistenza all'abrasione	130	125	115	150
Viscosità	80	85	95	70
Scorch Time	100	100	125	100

In Tabella IV sono riportati i valori ottenuti dai test di cui sopra relativamente alle mescole secondo l'invenzione E-H ed anche essi indicizzati ai valori ottenuti dalla mescola E.

TABELLA IV

	E	F	G	H
Tenuta sul bagnato	100	100	100	100
Resistenza al rotolamento	100	110	112	112

Resistenza all'abrasione	100	100	100	130
Viscosità	100	130	100	100
Scorch Time	100	100	80	80

Da un confronto dei valori riportati nelle Tabelle III e IV appare evidente come il metodo della presente invenzione riesca a realizzare delle mescole presentanti i vantaggi derivanti dall'uso dei trialcossimercaptoalchilsilani (resistenza al rotolamento), senza per questo soffrire degli svantaggi in termini di processabilità, di resistenza all'usura o di diminuzione dello scorch time.

In particolare, i valori di Tabella IV relativi alle mescole G e H dimostrano sia come l'uso dell'accelerante della classe dei sulfonamidici in combinazione con i sali di zinco ma in fasi di miscelazione differenti, sia come l'uso dell'accelerante della classe dei sulfonamidici di per sé non siano sufficienti ad assicurare valori di scorch time richiesti. Questa evidenza sta a dimostrare l'effetto sinergico dell'utilizzo contemporaneo nella prima fase di miscelazione dei sali di zinco e dell'accelerante della classe dei sulfonamidici. Inoltre, le mescole preparate secondo il metodo oggetto della presente invenzione presentano una viscosità marcatamente inferiore a quella delle mescole di confronto con gli ovvi vantaggi in termini di processabilità.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma comprendente una prima fase di miscelazione in cui vengono miscelati tra loro almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, silice e un legante silanico compreso nella classe degli alcossimercaptosalchil-silani; e una fase successiva di miscelazione in cui alla mescola in preparazione viene aggiunto e miscelato un sistema di vulcanizzazione comprendente almeno zolfo e agenti acceleranti; il detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che in detta prima fase di miscelazione sono aggiunti da 0,2 a 5 phr di un accelerante della classe dei sulfonamidici e da 0,5 a 6 phr di un sale di zinco di un acido grasso con un numero di atomi di carbonio compreso tra C8 e C24.

2. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto accelerante della classe dei sulfonamidici è compreso nel gruppo composto da benzotiazil-cicloesil-sulfenammide (CBS), benzotiazol disolfuro (MBTS), N-terz-butil-2-benzotiazilsulfenammide (TBBS), 2-mercaptobenzotiazolo (MBT), sali di zinco del 2-mercaptobenzotiazolo (ZMBT), benzotiazil-2dicicloesil sulfenammide (DCBS), difenilguanidina (DPG), Trifenilguanidina (TPG), di-orto-tolilguanidine (DOTG), o-

tolilbigaunide (OTBG), etilentiourea (ETU) e loro miscele.

3. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che l'acido grasso di detto sale di zinco ha un numero di atomi di carbonio compreso tra C14 e C18.

4. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il legante silanico compreso nella classe dei trialcossimercaptualchil-silani è usato in una quantità compresa tra 4 e 18 phr.

5. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto trialcossimercaptualchil-silano ha formula generale (I)



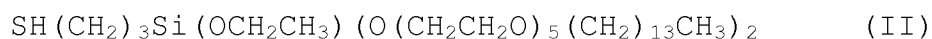
in cui

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, 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.

6. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detto trialcossimercaptosalchil-silano è un trialcossimercaptopropil-silano.

7. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il trialcossimercaptopropil-silano ha formula (II)



8. Mescola per battistrada realizzata con un metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti.

9. Battistrada realizzato con una mescola secondo la rivendicazione 8.

10. Pneumatico comprendente un battistrada secondo la rivendicazione 9.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Elena CERBARO

TITLE: "METHOD FOR PRODUCING A TREAD COMPOUND"

CLAIMS

1. A method for preparing rubber compound comprising a first mixing step wherein at least one cross-linkable unsaturated-chain polymer base, silica and an alkoxymercaptoalkyl-silane coupling agent are mixed together; a subsequent mixing step wherein at least sulphur and curing accelerators are added and mixed to the mix in preparation; said method being characterized in that in said first mixing step 0.2 to 5.0 phr of a sulphenamidic curing accelerator and 0.5 to 6.0 phr of Zn-salt of fatty acids with a number of carbon atoms comprised between 8 and 24 are added.

2. A method for preparing rubber compound according to claim 1, characterized in that said sulphenamidic curing accelerator is comprised in the group consisting of benzothiazyl-2-cyclohexyl sulphenamide (CBS), benzothiazoyl-2-tert-butyl sulphenamide (TBBS), 2- mercaptobenzothiazole (MBT), zinc or sodium salt of 2- mercaptobenzothiazole (ZMBT), benzothiazyl-dicyclohexyl-1 sulphenamide (DCBS), diphenyl guanidine (DPG), Triphenyl guanidine (TPG), diorthotolyl guanidine (DOTG), o-tolylbiguanidine (OTBG), ethylene tiourea (ETU) and their mixtures.

3. A method for preparing rubber compound according to claim 1 or 2, characterized in that said Zn-salt comes from fatty acids with a number of carbon atoms comprised between 14 and 18.

4. A method for preparing rubber compound according to anyone of the previous claims, characterized in that said trialkoxymercaptoalkyl-silane coupling agent is added in an amount

ranging from 4 to 18 phr.

5. A method for preparing rubber compound according to anyone of the previous claims, characterized in that said trialkoxymercaptoprolyl-silane coupling agent has general formula (I)

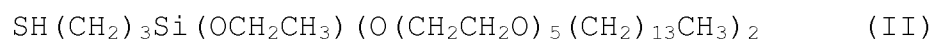


wherein

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.

6. A method for preparing rubber compound according to claim 5, characterized in that said trialkoxymercaptoprolyl-silane coupling agent is a trialkoxymercaptoprolyl-silane.

7. A method for producing rubber compound according to claim 6, characterized in that said trialkoxymercaptoprolyl-silane has the formula (II)



8. A tread compound prepared by a method as claimed in anyone of the previous claims.

9. A tread produced with a compound as claimed in claim 8.

10. A tyre comprising a tread as claimed in claim 9.