

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901902092A1

Publication Date

20120623

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: BOTTI Francesco, 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 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
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.

È stato verificato che l'utilizzo di silice ad elevata area superficiale in una mescola di gomma comporta un notevole miglioramento della resistenza all'usura della mescola stessa.

Un ulteriore ingrediente di cui si sono accertate le capacità di migliorare la resistenza all'usura di una mescola di gomma è una particolare miscela polimerica di S-SBR. Tale miscela polimerica è caratterizzata dall'avere un contenuto di stirene compreso tra 25-45% e un contenuto di vinile compreso tra 20-70%, e dall'essere composta da un 10-90% 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 10-90% di una seconda frazione a peso molecolare medio compreso tra $800-1500 \times 10^3$ e presentante una distribuzione del peso molecolare $\leq 3,0$.

Sia la silice ad elevata area superficiale sia la miscela polimerica sopra descritta presentano, tuttavia, lo svantaggio di indurre dei valori di viscosità della mescola troppo elevati con gli ovvi problemi di processabilità che questo comporta, non ultimo l'elevato consumo di energia di miscelazione e l'innalzamento di temperatura della mescola stessa.

Era quindi sentita l'esigenza di disporre di un metodo per la preparazione delle mescole per battistrada che consentisse l'utilizzo di almeno la silice ad elevata area superficiale senza per questo peggiorare la processabilità

della mescola stessa.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente realizzato un metodo per la preparazione di una mescola per battistrada in grado di soddisfare l'esigenza sopra riportata.

Oggetto della presente invenzione è un metodo per la preparazione di una mescola in gomma comprendente una miscelazione di almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, di una silice con un'area superficiale compresa tra 100 e 220 m²/g, un primo legante silanico compreso nella classe degli organosilani polisolfuri e un secondo legante silanico compreso nella classe mercaptosilano protetto come tioestere; il detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che detto secondo legante silanico è aggiunto alla mescola in preparazione dopo che detto primo legante silanico abbia reagito con detta silice.

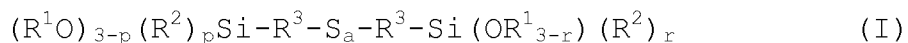
Preferibilmente, detto metodo comprende una prima fase di impasto in cui una mescola in lavorazione comprende almeno detta base polimerica a catena insatura reticolabile, da 40 a 130 phr di detta silice e da 2 a 15 phr di detto primo legante silanico, una seconda fase di impasto in cui alla mescola in preparazione proveniente da detta prima fase di impasto viene aggiunto da 2 a 15 phr di detto secondo legante silanico, ed una fase finale di impasto in cui sono aggiunti degli agenti di

vulcanizzazione.

Preferibilmente, detta base polimerica a catena insatura reticolabile comprende da 20 a 60 phr di una miscela polimerica di S-SBR avente un contenuto di stirene compreso tra 25-45% e un contenuto di vinile compreso tra 20-70% ed 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 $\leq 3,0$.

Preferibilmente, detta base polimerica comprende inoltre da 20 a 60 phr di E-SBR e/o S-SBR e da 0 a 20 phr di BR. 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.

Preferibilmente, detto primo legante silanico ha la formula di struttura (I)



in cui,

una pluralità di R^1 uguali o diversi tra loro ed ognuno rappresenta un gruppo alchilico lineare ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio o un gruppo alcossialchilico lineare o ramificato avente da 2 a 8 atomi

di carbonio, una pluralità di R^2 uguali o differenti tra loro ed ognuno rappresenta un gruppo alchilico lineare ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio, una pluralità di R^3 uguali o differenti tra loro e ognuno rappresenta un gruppo alchilenico lineare o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio, a rappresenta un numero da 2 a 6, e p e r uguali o differenti tra loro rappresentano un numero da 0 a 3 con l'esclusione del caso in cui sia p sia r siano 3.

Preferibilmente, detto primo legante silanico è compreso nel gruppo composto da 3,3'-bis(trietossisililpropil)disolfuro, 3,3'-bis(trietossisililpropil)tetrasolfuro e loro miscele.

Preferibilmente, il secondo legante silanico ha una formula di struttura (II)



in cui:

R^4 rappresenta un atomo o un gruppo monovalente selezionato tra -Cl, -Br, R^9O- , $R^9C(=O)O-$, $R^9R^{10}C=NO-$, $R^9R^{10}CNO-$, $R^9R^{10}N-$ e $-(OSi R^9R^{10})_h(OSi R^9R^{10}R^{11})$ dove R^9 , R^{10} and R^{11} ognuno uguale o differente dagli due e rappresenta un atomo di idrogeno o un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e h rappresenta un numero da 1 a 4; R^5 o è uguale a R^4 , o un atomo di idrogeno o un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi

di carbonio; R^6 è o uguale a R^4 e/o R^5 , o un atomo di idrogeno or $-[O(R^{12}O)_j]_{0,5}$ dove R^{12} rappresenta un gruppo alchilene avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e j rappresenta un numero intero da 1 a 4; R^7 rappresenta un gruppo idrocarburo divalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; R^8 rappresenta un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; x , y and z rappresentano numeri interi che soddisfano le seguenti relazioni $x+y+2z=3$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$ and $0 \leq z \leq 1$.

Preferibilmente, il secondo legante silanico ha una formula di struttura (I)



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 di confronto (Mescole A - D) ed una mescola secondo i dettami della presente invenzione (Mescola E). In particolare, la Mescola A è relativa ad una mescola standard per battistrada con caratteristiche riconosciute essere soddisfacenti, la Mescola B è relativa ad una mescola in cui è stata utilizzata una silice ad elevata area superficiale, la mescola C è relativa ad una mescola in cui sono state utilizzate sia la silice ad elevata area superficiale sia

la miscela polimerica di S-SBR, mentre la Mescola D è una mescola in cui il primo e il secondo legante sono stati aggiunti alla mescola contemporaneamente. La Mescola E secondo l'invenzione è stata ottenuta aggiungendo il primo legante silanico in una prima fase di impasto ed il secondo legante silanico in una seconda fase di impasto.

Ognuna delle mescole è stata successivamente sottoposta a valutazioni delle caratteristiche relative alla resistenza all'usura ed alla viscosità.

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. Per quanto riguarda la Mescola E, in questa seconda fase di impasto è stata aggiunto il secondo legante silanico.

(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
E-SBR	40	40	30	30	30
S-SBR	60	60	40	40	40
LMW S-SBR	--	--	30	30	30
SILICE1	80	--	--	--	--
SILICE2	--	80	80	80	80
SILANO1	8	8	8	8	8
SILANO2	--	--	--	8*	8**

* sta ad indicare che gli 8 phr del SILANO2 sono stati aggiunti nella prima fase di impasto contemporaneamente al SILANO 1.

** sta ad indicare che gli 8 phr del SILANO2 sono stati aggiunti nella seconda fase di impasto.

LMW 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

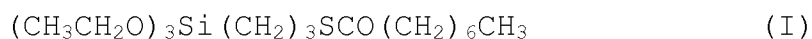
- un 80-60% di una seconda frazione a peso molecolare medio compreso tra $800-1500 \times 10^3$ e presentante una distribuzione del peso molecolare $\leq 3,0$.

SILICE 1 è commercializzata con il codice VN3 dalla società Evonik

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

SILANO1 è un agente legante silanico commercializzato con il nome SI75 dalla società DEGUSSA.

SILANO2 è di formula di struttura (I)



Come sopra preannunciato, le mescole A-E sono state sottoposte a test per poterne valutare la resistenza all'usura e la viscosità i cui valori sono indicizzati ai valori della mescola A.

In particolare, la resistenza all'abrasione è stata ottenuta in accordo con la norma DIN 53 516, mentre la viscosità è stata misurata in accordo con la norma ASTM

D1646.

In Tabella II sono riportati i valori delle caratteristiche indicizzati alla Mescola A.

TABELLA II

	A	B	C	D	E
Resistenza all'abrasione	100	110	120	100	120
Viscosita'	100	110	120	100	100

Come è possibile notare dai dati di Tabella II, la mescola preparata con il metodo oggetto della presente invenzione (Mescola E) è l'unica a presentare un miglioramento della resistenza all'abrasione senza comportare un aumento della viscosità.

La metodica applicata alla preparazione della Mescola E, in cui i due leganti silanici sono stati aggiunti alla mescola in due distinte fasi di impasto, rappresenta una preferita forma di realizzazione, senza escludere però la possibilità che i due leganti silanici vengano aggiunti alla mescola nella medesima fase di impasto ma in tempi differenti.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma comprendente una miscelazione di almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, di una silice con un'area superficiale compresa tra 100 e 220 m²/g, di un primo legante silanico compreso nella classe degli organosilani polisolfuri e di un secondo legante silanico compreso nella classe mercaptosilano protetto come tioestere; il detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che detto secondo legante silanico è aggiunto alla mescola in preparazione dopo che detto primo legante silanico abbia reagito con detta silice.

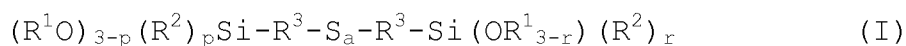
2. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta miscelazione comprende una prima fase di impasto in cui una mescola in lavorazione comprende almeno detta base polimerica a catena insatura reticolabile, da 40 a 130 phr di detta silice e da 2 a 15 phr di detto primo legante silanico, una seconda fase di impasto in cui alla mescola in preparazione proveniente da detta prima fase di impasto viene aggiunto da 2 a 15 phr di detto secondo legante silanico, ed una fase finale di impasto in cui sono aggiunti degli agenti di vulcanizzazione.

3. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto

che detta base polimerica a catena insatura reticolabile comprende da 20 a 60 phr di una miscela polimerica di S-SBR avente un contenuto di stirene compreso tra 25-45% e un contenuto di vinile compreso tra 20-70% ed 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 $\leq 3,0$.

4. Metodo per la preparazione di una mescola in gomma secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta base polimerica comprende da 20 a 60 phr di E-SBR e/o S-SBR e da 0 a 20 phr di BR.

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



in cui,

una pluralità di R^1 uguali o diversi tra loro ed ognuno rappresenta un gruppo alchilico lineare ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio o un gruppo alcossialchilico lineare o ramificato avente da 2 a 8 atomi di carbonio, una pluralità di R^2 uguali o differenti tra loro ed ognuno rappresenta un gruppo alchilico lineare

ciclico o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio, una pluralità di R^3 uguali o differenti tra loro e ognuno rappresenta un gruppo alchilenico lineare o ramificato avente da 1 a 8 atomi di carbonio, a rappresenta un numero da 2 a 6, e p e r uguali o differenti tra loro rappresentano un numero da 0 a 3 con l'esclusione del caso in cui sia p sia r siano 3.

6. Metodo per la preparazione di una miscela in gomma secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detto primo legante silanico è compreso nel gruppo composto da 3,3'-bis(trietossisililpropil)disolfuro, 3,3'-bis(trietossisililpropil)tetrasolfuro e loro miscela.

7. Metodo per la preparazione di una miscela in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto secondo legante silanico ha una formula di struttura (I)

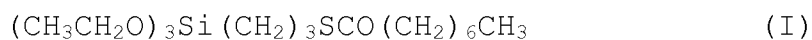


in cui:

R^1 rappresenta un atomo o un gruppo monovalente selezionato tra $-Cl$, $-Br$, R^6O- , $R^6C(=O)O-$, $R^6R^7C=NO-$, R^6R^7CNO- , R^6R^7N- e $-(OSi R^6R^7)_h(OSi R^6R^7R^8)$ dove R^6 , R^7 and R^8 ognuno uguale o differente dagli due e rappresenta un atomo di idrogeno o un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e h rappresenta un numero da 1 a 4; R^2 o è uguale a R^1 , o un atomo di idrogeno o un gruppo

idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; R^3 è o uguale a R^1 e/o R^2 , o un atomo di idrogeno or - $[O(R^9O)_j]_{0,5}$ dove R^9 rappresenta un gruppo alchilene avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e j rappresenta un numero intero da 1 a 4; R^4 rappresenta un gruppo idrocarburo divalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; R^5 rappresenta un gruppo idrocarburo monovalente avente da 1 a 18 atomi di carbonio; x , y and z rappresentano numeri interi che soddisfano le seguenti relazioni $x+y+2z=3$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$ and $0 \leq z \leq 1$.

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



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

10. Battistrada realizzato mediante una mescola secondo la 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 mixing of at least one cross-linkable unsaturated-chain polymer base, of a silica with a superficial area ranging from 100 to 220 m²/g, of a first silane coupling agent belonging to the class of the polysulfide organosilanes, and of a second silane coupling agent belonging to the class of mercaptosilane protected as thioester; said method being characterised in that said second silane coupling agent is added to the compound being produced after that said first silane coupling agent has reacted with said silica.

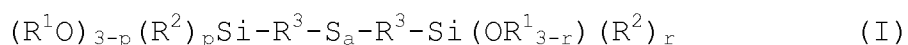
2. Method for producing a rubber compound according to claim 1, characterised in that said mixing comprises a first mixing step, wherein a compound being produced comprises at least said cross-linkable unsaturated-chain polymer base, 40 to 130 phr of said silica, and 2 to 15 phr of said first silane coupling agent, a second mixing step, wherein 2 to 15 phr of said second silane coupling agent is added to the compound being prepared coming from said first mixing step, and a final mixing step, wherein curing agents are added.

3. Method for producing a rubber compound according to claim 1 or 2, characterised in that said cross-linkable unsaturated-chain polymer base comprises 20 to 60 phr of a

polymeric mix of S-SBR having a styrene content ranging from 25 to 45% and a vinyl content ranging from 20 to 70% and consisting of a 20-40% of a first fraction with average molecular weight ranging from 50 to 100×10^3 and presenting a distribution of the molecular weight ≤ 1.5 , and of a 80-60% of a second fraction with average molecular weight ranging from 800 to 1500×10^3 and presenting a distribution of the molecular weight ≤ 3.0 .

4. Method for producing a rubber compound according to claim 3, characterised in that said cross-linkable unsaturated-chain polymer base comprises 20 to 60 phr of E-SBR and/or S-SBR and 0 to 20 phr of BR.

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



wherein a plurality of R^1 may represent a same group or different groups and each represent a linear, cyclic or branched alkyl group having 1 to 8 carbon atoms or a linear or branched alkoxyalkyl group having 2 to 8 carbon atoms, a plurality of R^2 may represent a same group or different groups and each represent a linear, cyclic or branched alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, a plurality of R^3 may represent a same group or different groups and each

represent a linear or branched alkylene group having 1 to 8 carbon atoms, $\bar{a}$ represents a number of 2 to 6 as an average value, and p and r may represent a same number or different numbers and each represent a number of 0 to 3 as an average value excluding a case in which both of p and r represent 3.

6. Method for producing a rubber compound according to claim 5, characterised in that said first silane coupling agent belongs to the group consisting of 3,3'-bis(triethoxysilylpropyl)disulfide, 3,3'-bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide and their mix.

7. Method for producing a rubber compound according to any of the previous claims, characterised in that said second silane coupling agent has a the structural formula (II)

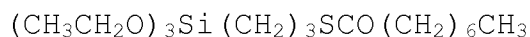


wherein:

R^4 represents an atom or a monovalent group selected from -Cl, -Br, R^9O- , $R^9C(=O)O-$, $R^9R^{10}C=NO-$, $R^9R^{10}CNO-$, $R^9R^{10}N-$ and $-(OSi R^9R^{10})_h(OSi R^9R^{10}R^{11})$, R^9 , R^{10} and R^{11} representing the same atom or group or different atoms or groups and each representing hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group having 1 to 18 carbon atoms, and h representing a number of 1 to 4; R^5 represents an atom or a group represented by R^4 , hydrogen atom or a monovalent

hydrocarbon group having 1 to 18 carbon atoms; R^6 represents an atom or a group represented by R^4 or R^5 , hydrogen atom or $-[O(R^{12}O)_j]_{0.5}$, R^{12} representing an alkylene group having 1 to 18 carbon atoms, and j representing an integer of 1 to 4; R^7 represents a divalent hydrocarbon group having 1 to 18 carbon atoms; R^8 represents a monovalent hydrocarbon group having 1 to 18 carbon atoms; x , y and z represent numbers satisfying relations of $x+y+2z=3$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$ and $0 \leq z \leq 1$.

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



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

10. Tread produced with a compound as claimed in claim 9.

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