



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102012902112190
Data Deposito	19/12/2012
Data Pubblicazione	19/06/2014

Classifiche IPC

Titolo

INNERLINER PER PNEUMATICI CON UNA ELEVATA IMPERMEABILITA' ALL'OSSIGENO

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"INNERLINER PER PNEUMATICI CON UNA ELEVATA IMPERMEABILITA'
ALL'OSSIGENO"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: FORTE Gianluca, FIORENZA Paolo

* * *

La presente invenzione è relativa ad un innerliner per pneumatici con una elevata impermeabilità all'ossigeno.

Qui e nel seguito per innerliner si intende uno strato interno di gomma sostanzialmente impermeabile all'aria ed utilizzato nei pneumatici tubeless, ossia privi di camera d'aria, allo scopo di garantire la tenuta in pressione dell'aria contenuta nella carcassa. L'innerliner deve, inoltre, assicurare che l'ossigeno rimanga il più possibile confinato nella carcassa e non si diffonda all'interno delle mescole costituenti le altre parti del pneumatico provocandone fenomeni di degradazione.

Generalmente, le mescole per la realizzazione dell'innerliner sono realizzate con una matrice di gomma isobutilica.

Come è noto, nell'industria dei pneumatici vi è

l'esigenza di poter realizzare uno strato impermeabile, denominato innerliner, presentante uno spessore sempre più ridotto senza che questo pregiudichi le performance di impermeabilità. Infatti, un minor spessore dell'innerliner si traduce principalmente in un minore quantitativo di materiale utilizzato, con gli ovvi vantaggi che questo comporta sia in termini di produttività sia in termini di un minore peso del pneumatico stesso, con effetti positivi sul consumo energetico globale del veicolo e sulla resistenza al rotolamento.

Una possibile soluzione per aumentare l'impermeabilità dell'innerliner senza incrementarne lo spessore, prevede l'utilizzo nella miscela di particolari riempitivi, che se opportunamente miscelati realizzano un ingombro sterico tale da migliorare notevolmente le proprietà di impermeabilità dell'innerliner quale prodotto finito. In altre parole, i riempitivi, quali argilla, caolino, mica ecc, quando miscelati alla base polimerica, vanno a realizzare nel manufatto finale un ostacolo al passaggio dell'aria attraverso il manufatto stesso aumentandone la proprietà di impermeabilità. A tale riguardo, va considerato che l'eventuale anisotropia del riempitivo può enfatizzare le caratteristiche di impermeabilità della gomma.

Una ulteriore soluzione prevede l'utilizzo nella

mescola di materiali polimerici con una elevata transizione vetrosa (T_g). Un esempio tipico è il PET comunemente utilizzato nell'industria alimentare per il confezionamento di cibi e di bevande. Purtroppo, l'accoppiamento meccanico di polimeri ad alta T_g , quali il PET, e le gomme è spesso molto difficile se avviene con la tecnologia tradizionale.

La Richiedente ha sviluppato una soluzione alternativa a quelle sopra riportate. Tale soluzione è in grado di migliorare la proprietà di impermeabilità all'ossigeno dell'innerliner permettendo, quindi, a parità di impermeabilità, di diminuire lo spessore dell'innerliner stesso.

Oggetto della presente invenzione è un innerliner ottenuto da una mescola comprendente una base polimerica e degli agenti di vulcanizzazione; detto innerliner essendo caratterizzato dal fatto che la detta mescola comprende almeno un composto compreso nel gruppo composto da glucidi da 1 a 30 unità ripetitive e loro derivati, lattati, ammine aromatiche, ammidi aromatiche, derivati purinici, derivati dell'isotiazolo.

Preferibilmente, detti glucidi sono costituiti da unità monomeriche di 5 o 6 atomi di carbonio; più preferibilmente dette unità monomeriche del glucide sono comprese nel gruppo composto da Ribosio, Deossiribosio, Arabinosio, Xilosio, Glucosio, Galattosio, Mannosio,

Mannitolo, Allosio, Fruttosio, Sorbitolo e Saccarosio.

Preferibilmente, dette unità monomeriche sono mono o polisostituite; più preferibilmente le suddette unità monomeriche sono sostituite con gruppi carbossilati e loro derivati, fenilici e loro derivati, benzoici e loro derivati.

Preferibilmente, detto glucide è il saccarosio benzoato.

Preferibilmente, detto composto isotiazolo è compreso nella classe dei benzoisotazoli e dei benzoisotiazoloni e loro derivati.

Preferibilmente, detto composto isotiazolo è la saccarina.

Preferibilmente, detta ammina o ammido aromatica è compreso nel gruppo composto da idrossifenilammina e N-(4-idrossifenil)acetammide.

Preferibilmente, detto composto derivato purinico è caffeina.

Preferibilmente, la miscela comprende detto composto atto a reagire con l'ossigeno molecolare in un intervallo compreso tra 0,05 e 10 phr; più preferibilmente in un intervallo compreso tra 0,5 e 5 phr.

Preferibilmente, detta base polimerica è costituita almeno in parte da una gomma isobutilica; più preferibilmente detta gomma isobutilica è alogenata.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un pneumatico comprendente un innerliner secondo la presente invenzione.

Ancora un ulteriore oggetto della presente invenzione è l'uso di un composto atto a reagire con ossigeno molecolare in mescole di innerliner di pneumatici per ridurre la permeabilità all'ossigeno. Detto uso essendo definito dalle caratteristiche essenziali riportate nella rivendicazione 16, e dalle caratteristiche preferite e/o ausiliari riportate nelle rivendicazioni 17-29

ESEMPI

Sono state realizzate 7 mescole secondo la presente invenzione e, quindi, comprendente un composto atto a reagire con l'ossigeno molecolare.

In particolare i composti atti a reagire con l'ossigeno molecolare utilizzati negli esempi di seguito riportati sono: acido benzoico (Mescola A), benzoato di zinco (Mescola B), acido acetilsalicilico (Mescola C), acido citrico (Mescola D), acido ascorbico (Mescola E), saccarina (Mescola F), benzoato di saccarosio (Mescola G).

Come esempio di confronto (Mescola H) è stata realizzata una mescola priva di composto atto a reagire con l'ossigeno molecolare.

Di seguito, nelle Tabelle I e II sono riportate in phr

le composizioni delle mescole di innerliner sopra descritte.

TABELLA I

	A	B	C	D	E
Gomma alobutilica	100				
Nero di carbonio	50				
Argilla	40				
Acido stearico	1				
Ossido di zinco	2				
Resina	2,5				
Olio	10				
Zolfo	1				
Acceleranti	2				
Acido benzoico	1	--	--	--	--
Benzoato di zinco	--	1	--	--	--
Acido acetilsalicilico	--	--	1	--	--
Citrico	--	--	--	1	--
Acido ascorbico					1

TABELLA II

	F	G	H
Gomma alobutilica	100		
Nero di carbonio	50		
Argilla	40		
Acido stearico	1		
Ossido di zinco	2		

Resina	2,5		
Olio	10		
Zolfo	1		
Acceleranti	2		
Saccarina	1	--	--
Benzoato di saccarosio	--	1	--

Come è possibile constatare dalle composizioni riportate in Tabella I e II, le mescole degli innerliner dell'invenzione si differenziano tra loro esclusivamente per il composto atto a reagire con l'ossigeno molecolare utilizzato, mentre la mescola dell'innerliner di confronto si differenzia da quelle degli innerliner dell'invenzione esclusivamente per l'assenza del composto atto a reagire con l'ossigeno molecolare.

Dalle mescole riportate in Tabella I e II sono stati realizzati dei rispettivi campioni di gomma vulcanizzata le cui caratteristiche sono quelle dell'innerliner realizzato con la medesima mescola.

I campioni realizzati sono stati sottoposti a delle prove di impermeabilità all'ossigeno sotto diverse condizioni operative nonché sotto diverse condizioni di trattamento preliminare dei materiali stessi.

In particolare, le misure di impermeabilità all'ossigeno sono state eseguite su materiali con spessore pari a 0,7 mm ed utilizzando un apparato convenzionale

quale il MOCON® OX-TRA® (modello 2/61).

Di seguito sono riportati i differenti test di impermeabilità all'ossigeno realizzati. Per ogni test i valori rilevati sono stati indicizzati ai rispettivi valori relativi al campione ottenuto dalla miscela di confronto (H). Maggiore è il valore indicizzato maggiore è la impermeabilità all'ossigeno riscontrata.

Un primo set di misure di impermeabilità all'ossigeno è stato realizzato sottoponendo i campioni ottenuti dalle miscela A-H a differenti condizioni di temperatura (25°C, 35°C e 45°C). I valori rilevati sono riportati in Tabella III.

TABELLA III

T (°C)	A	B	C	D	E	F	G	H
25	107	115	109	118	115	120	124	100
35	106	113	108	115	114	116	116	100
45	108	110	107	110	109	110	110	100

Un secondo set di misure è stato realizzato sui campioni ottenuti dalle miscela A-H dopo che gli stessi sono stati sottoposti ad una prima procedura di invecchiamento, in cui i campioni stessi sono stati mantenuti in stufa a 70°C per tre e per sette giorni. Le misure sui campioni invecchiati sono state realizzate alla temperatura di 25°C. I valori rilevati sono riportati in Tabella IV.

TABELLA IV

	A	B	C	D	E	F	G	H
3 gg	110	117	113	123	111	121	126	100
7 gg	112	122	111	108	116	114	120	100

Un terzo set di misure è stato realizzato sui campioni ottenuti dalle mescola A-H, ad eccezione della mescola G, dopo che gli stessi sono stati sottoposti ad una seconda e più esasperata procedura di invecchiamento, in cui i campioni sono stati mantenuti in stufa a 70°C per uno, per tre e per sette giorni, in presenza di una umidità relativa pari a 70% e di una pressione parziale di ossigeno pari a 0,45 bar. Tali condizioni hanno lo scopo di simulare mercati più critici da un punto di vista ambientale. Le misure sono state realizzate alla temperatura di 25°C.

La mescola G non è stata sottoposta a questo terzo set di misure per ragioni legate esclusivamente alla impossibilità di coniugare l'esigenze di deposito della domanda di brevetto con la tempistica di sperimentazione.

I valori rilevati sono riportati in Tabella V.

TABELLA V

	A	B	C	D	E	F	H
1 gg	105	108	103	105	108	114	100
3 gg	104	109	109	111	110	114	100
7 gg	103	105	109	103	107	110	100

Dalle Tabelle III, IV e V appare evidente come i campioni relativi a innerliner secondo la presente invenzione presentino delle proprietà di impermeabilità

all'ossigeno notevolmente migliori di quelle del campione relativo all'innerliner di confronto, il quale si differenzia solo per l'assenza del composto atto a reagire con l'ossigeno. I valori relativi alle prove di impermeabilità confermano, quindi, che la presenza di composti atti a reagire con l'ossigeno molecolare sono in grado di conferire all'innerliner delle migliorate proprietà di impermeabilità all'ossigeno.

È importante notare come le migliorate proprietà di impermeabilità all'ossigeno permangono anche in condizioni di temperatura elevata e di invecchiamento.

Le migliorate proprietà di impermeabilità all'ossigeno possono consentire di ridurre lo spessore dell'innerliner con i vantaggi che questo comporta in termini di minore materiale utilizzato e di un minore peso del pneumatico, con effetti positivi sulla resistenza al rotolamento.

RIVENDICAZIONI

1. Innerliner ottenuto da una mescola comprendente una base polimerica e degli agenti di vulcanizzazione; detto innerliner essendo caratterizzato dal fatto che la detta mescola comprende almeno un composto compreso nel gruppo composto da glucidi da 1 a 30 unità ripetitive e loro derivati, lattati, ammine aromatiche, ammidi aromatiche, derivati purinici, derivati dell'isotiazolo, derivati idrossilici del furano.

2. Innerliner secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti glucidi sono costituiti da unità monomeriche di 5 o 6 atomi di carbonio.

3. Innerliner secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che dette unità monomeriche del glucide sono comprese nel gruppo composto da Ribosio, Deossiribosio, Arabinosio, Xilosio, Glucosio, Galattosio, Mannosio, Mannitolo, Allosio, Fruttosio, Sorbitolo e Saccarosio.

4. Innerliner secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che dette unità monomeriche sono mono o polisostituite.

5. Innerliner secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che le suddette unità monomeriche sono sostituite con gruppi carbossilati e loro derivati, fenilici e loro derivati, benzoici e loro derivati.

6. Innerliner secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detto glucide è il saccarosio benzoato.

7. Innerliner secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto composto isotiazolo è compreso nella classe dei benzoisotazoli e dei benzoisotiazoloni e loro derivati.

8. Innerliner secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che detto composto isotiazolo è la saccarina.

9. Innerliner secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta ammina o ammido aromatica è compreso nel gruppo composto da idrossifenilammina e N-(4-idrossifenil)acetammide.

10. Innerliner secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto composto derivato purinico è caffeina.

11. Innerliner secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la miscela comprende detto composto atto a reagire con l'ossigeno molecolare in un intervallo compreso tra 0,05 e 10 phr.

12. Innerliner secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che la miscela comprende detto composto atto a reagire con l'ossigeno molecolare in un intervallo compreso tra 0,5 e 5 phr.

13. Innerliner secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta base polimerica è costituita almeno in parte da una gomma isobutilica.

14. Innerliner secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che detta gomma isobutilica è alogenata.

15. Pneumatico caratterizzato dal fatto di comprendere un innerliner secondo una delle rivendicazioni precedenti.

16. Uso di un composto atto a reagire con ossigeno molecolare in mescole di innerliner di pneumatici per ridurre la permeabilità all'ossigeno.

17. Uso secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che detto composto atto a reagire con ossigeno molecolare è compreso nel gruppo composto da acidi carbossilici e relativi sali, glucidi da 1 a 30 unità ripetitive e loro derivati, lattati, ammine aromatiche, ammidi aromatiche, derivati purinici e isotiazoli e loro derivati.

18. Uso secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che detto composto atto a reagire con ossigeno molecolare è compreso nel gruppo composto da acido benzoico e suoi derivati, acido acetilsalicilico, acido citrico e acido ascorbico.

19. Uso secondo la rivendicazione 17, caratterizzato

dal fatto che detti glucidi sono costituiti da unità monomeriche di 5 o 6 atomi di carbonio.

20. Uso secondo la rivendicazione 19, caratterizzato dal fatto che dette unità monomeriche del glucide sono comprese nel gruppo composto da Ribosio, Deossiribosio, Arabinosio, Xilosio, Glucosio, Galattosio, Mannosio, Mannitolo, Allosio, Fruttosio, Sorbitolo e Saccarosio.

21. Uso secondo la rivendicazione 20, caratterizzato dal fatto che dette unità monomeriche sono mono o polisostituite.

22. Uso secondo la rivendicazione 21, caratterizzato dal fatto che dette unità monomeriche sono sostituite con gruppi carbossilati e loro derivati, fenilici e loro derivati, benzoici e loro derivati.

23. Uso secondo la rivendicazione 22, caratterizzato dal fatto che detto glucide è il saccarosio benzoato.

24. Uso secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che detto composto isotiazolo è compreso nella classe dei benzoisotazoli e dei benzoisotiazoloni e loro derivati.

25. Uso secondo la rivendicazione 24, caratterizzato dal fatto che detto composto isotiazolo è la saccarina.

26. Uso secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che detto composto ammina o ammide aromatica è compreso nel gruppo composto da idrossifenilammina e N-(4-

idrosifenil)acetammide.

27. Uso secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che detto composto derivato purinico è caffeina.

28. Uso secondo una delle rivendicazioni da 16 a 27, caratterizzato dal fatto che detto composto atto a reagire con l'ossigeno molecolare è presente in mescola in un intervallo compreso tra 0,05 e 10 phr.

29. Uso secondo la rivendicazione 28, caratterizzato dal fatto che detto composto atto a reagire con l'ossigeno molecolare è presente in mescola in un intervallo compreso tra 0,5 e 5 phr.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Cesare BOSMAN