



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102009901791177
Data Deposito	09/12/2009
Data Pubblicazione	09/06/2011

Classifiche IPC

Titolo

METODO PER LA REALIZZAZIONE DI PORZIONI COLORATE SU DI UN PNEUMATICO

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO PER LA REALIZZAZIONE DI PORZIONI COLORATE SU DI UN PNEUMATICO"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: COTUGNO Salvatore, SILICANI Jose Antonio,
STRAFFI Paolo

* * *

La presente invenzione è relativa ad un metodo per la realizzazione di porzioni colorate su di un pneumatico.

Negli ultimi anni nell'industria dei pneumatici è sentita la necessità di realizzare dei segni colorati sul pneumatico stesso per le finalità più diverse, non ultima quella estetica.

Fino ad oggi, le tecnologie utilizzate si sono basate sulla preparazione di una miscela di gomma colorata mediante l'utilizzo di opportuni pigmenti.

In particolare, le tecnologie più comuni prevedono sostanzialmente l'utilizzo di tre strati, di cui un primo è uno strato di cuscinetto a contatto con gli strati interni del pneumatico, un secondo è uno strato colorato realizzato con la miscela colorata di cui sopra ed un terzo è uno

strato di rivestimento esterno da rimuovere prima della commercializzazione.

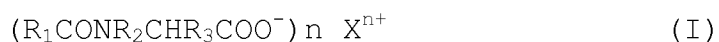
Una tale tecnologia comporta lo svantaggio relativo alla degradazione della porzione colorata dovuto, soprattutto, alla migrazione degli agenti chimici dagli strati interni del pneumatico alla mescola colorata. Per rallentare tale degradazione, una prassi comune è quella di aumentare lo spessore dello strato colorato. Questa soluzione comporta necessariamente degli svantaggi in termini di calore generato e, quindi, di resistenza al rotolamento.

Scopo della presente invenzione è quello di realizzare una metodologia per la realizzazione di porzioni colorate su di un pneumatico, le cui caratteristiche tecniche siano tali da superare gli inconvenienti dell'arte nota.

Oggetto della presente invenzione è un metodo per la realizzazione di porzioni colorate su di un pneumatico; detto metodo essendo caratterizzato dal fatto di comprendere:

- la realizzazione di uno strato protettivo ad elevata impermeabilità mediante deposizione di una emulsione acquosa su di una parte di pneumatico interessata alla colorazione, e
- il deposito sul detto strato protettivo di un colorante a base acquosa.

Preferibilmente, l'emulsione a base acquosa comprendendo almeno una base polimerica reticolabile ed un tensioattivo di formula molecolare (I)



in cui:

R_1 è un gruppo alifatico C_6-C_{23}

R_2 è H oppure un gruppo alifatico C_1-C_8

R_3 è H oppure un gruppo alifatico o aromatico C_1-C_8 ,

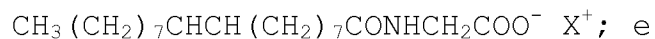
X è un catione metallico, preferibilmente un catione alcalino, e

n è un numero intero compreso tra 1 e 3.

Preferibilmente, il gruppo alifatico R_1 comprende un doppio legame.

Preferibilmente, X^{n+} è Na^+

Preferibilmente, il tensioattivo ha una formula molecolare compresa nel gruppo composto da:



Preferibilmente, i riempitivi sono compresi nel gruppo costituito da caolino, argilla, mica, feldspato, silice, grafite, bentonite e allumina.

Preferibilmente, la base polimerica reticolabile comprende dei polimeri con una Tg maggiore di $0^\circ C$.

Preferibilmente, il metodo oggetto della presente invenzione comprende una fase preliminare di incisione mediante laser della detta parte di pneumatico interessata

alla colorazione.

Preferibilmente, il detto colorante a base acquosa comprende dei fotoattuatori UV di vulcanizzazione.

Preferibilmente, la detta porzione colorata riceve un trattamento termico ulteriore per migliorarne le proprietà meccaniche.

Gli esempi che seguono servono a scopo illustrativo e non limitativo, per una migliore comprensione dell'invenzione.

ESEMPI

Di seguito sono descritte delle mescole costituenti gli strati protettivi della presente invenzione.

Queste mescole sono tutte caratterizzate da una elevata impermeabilità derivante dall'uso di polimeri ad elevata Tg o dall'uso di quantitativi rilevanti di argilla.

L'uso di polimeri ad elevata Tg e l'uso di riempitivi minerali è reso possibile dal fatto che le mescole sono state ottenute mediante emulsioni acquose comprendenti almeno un tensioattivo di formula molecolare (I). Infatti, con la tecnica classica di preparazione delle mescole in Banbury, la miscelazione di componenti quali i polimeri ad elevata Tg o i riempitivi minerali comporterebbe un consumo energetico troppo alto e, quindi, a forte impatto sia da un punto di vista ambientale sia da un punto di vista economico. Differentemente, le mescole della presente invenzione, prevedendo la miscelazione in emulsione, comportano tutte il medesimo consumo di energia

indipendentemente dal tipo di componenti utilizzati.

Gli strati protettivi sono, quindi, realizzati con le mescole ottenute mediante la deposizione di una emulsione acquosa su di una parte del pneumatico interessata alla colorazione, per esempio la spalla del pneumatico, e la successiva evaporazione dell'acqua.

Ognuna delle emulsioni acquose è preparata disperdendo e miscelando in acqua i diversi componenti della mescola. In particolare, le emulsioni sono state preparate disperdendo contemporaneamente tutti gli ingredienti riportati in Tabella I in un volume di 1 L di acqua. La dispersione acquosa risultante è stata sottoposta ad agitazione meccanica per un tempo pari a 30 minuti e, successivamente, è stata sottoposta a sonicazione per un tempo pari a 15 min. ottenendo, così, una emulsione acquosa.

La procedura sopra riportata di preparazione delle emulsioni acquose non rappresenta in alcun modo un aspetto limitativo dell'invenzione oggetto della presente invenzione.

La deposizione della emulsione è stata eseguita mediante una tecnica di spray o di spalmatura con pennello sulla spalla di un pneumatico. Una volta che l'emulsione è stata depositata ne viene fatta evaporare l'acqua, con la conseguente formazione dello strato protettivo avente uno spessore tipico di circa 0,3 mm. Sullo strato di protezione formatosi è stato applicato un colorante a base acquosa. In

particolare, il colorante a base acquosa utilizzato appartiene al gruppo di vernici indicate con la denominazione "VERNICI IMC IDRO" o "IMC IDROFLEX" prodotte e commercializzate dalla ditta SIVAM VERNICI SPA.

La reticolazione dello strato protettivo e dello strato di colorante a base acquosa può essere fatta avvenire in concomitanza alla fase di vulcanizzazione del pneumatico o successivamente a questa. In altre parole, la colorazione può essere applicata ad un pneumatico già vulcanizzato o ancora da vulcanizzare.

Il mantenimento della colorazione è stato oggetto di verifica per valutare i vantaggi dell'invenzione rispetto all'arte nota.

È stato utilizzato un indice di decolorazione in accordo con quanto stabilito nel 1976 durante l'International Commission on Illumination. L'indice di decolorazione ΔE è definito dalla formula:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

Dove:

L è la luminosità; a è la sensazione di luce rosso-verde; b è la sensazione di luce giallo-blu. In particolare, le misure sono state effettuate con uno spettrofotometro Minolta modello CM 2002.

La differenza è stata calcolata confrontando lo stato di colorazione al giorno di realizzazione della porzione colorata con lo stato di colorazione dopo trenta giorni. Il valore 100 di ΔE corrisponde alla completa assenza di

decolorazione.

Inoltre, è stato calcolato il valore di adesione dello strato protettivo alla spalla del pneumatico mediante il test relativo alla norma ASTM D624.

Negli esempi che seguono sono stati utilizzati due differenti tensioattivi (a, b) appartenenti alla classe dei tensioattivi di formula molecolare (I).

Di seguito sono descritti i due tensioattivi utilizzati:

- il tensioattivo (a) è di formula molecolare $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$;

- il tensioattivo (b) è di formula molecolare $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$.

In Tabella I sono riportate in phr le composizioni di cinque mescole A - E ottenute da rispettive emulsioni secondo la presente invenzione. Inoltre, in corrispondenza di ogni composizione è riportato il relativo valore di decolorazione ΔE ed il relativo valore di adesione alla spalla del pneumatico. In particolare, nelle mescole A - E è stata variata la composizione della base polimerica inserendo polimeri con Tg sempre più elevata.

TABELLA I

	A	B	C	D	E
Cl-IIR	70	70	70	70	70
CR	30	--	--	--	--
SBR	--	30	--	--	
PMA	--	--	30	--	--
PEMA	--	--	--	30	--
ABS	--	--	--	--	30
NERO DI CARBONIO	50	50	50	50	50

RESINA	10	10	10	10	10
ZnO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZOLFO	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
ACCELERANTI	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TENSIOATTIVO (a)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ΔE	78	90	91	100	100
ADESIONE (N/mm)	3,8	4,1	3,2	2,8	2,5

Cl-IIR sta per gomma clorobutilica; CR sta per cloroprene; SBR sta per gomma stirene-butadiene; PMA sta per polimetacrilato; PEMA sta per polietilmetilacrilato; ABS sta per terpolimero acrilonitrile-butadiene stirene.

Come può apparire evidente dai dati di Tabella I, grazie al metodo della presente invenzione è stato possibile realizzare colorazioni particolarmente efficaci in termini di persistenza della colorazione stessa. Al tempo stesso, lo strato di protezione risulta avere una adesione soddisfacente alla porzione di pneumatico interessata.

In Tabella II sono riportate in phr le composizioni di tre mescole F - H ottenute da rispettive emulsioni secondo la presente invenzione. Inoltre, in corrispondenza di ogni composizione è riportato il relativo valore di decolorazione ΔE ed il relativo valore di adesione alla spalla del pneumatico. In particolare, nelle mescole F - H è stato introdotto e progressivamente aumentato il contenuto di argilla.

TABELLA II

	F	G	H
Cl-IIR	100	100	100
NERO DI CARBONIO	50	50	50
ARGILLA	30	70	110
RESINA	10	10	10

ZnO	1,5	1,5	1,5
ZOLFO	2,8	2,8	2,8
ACCELERANTI	1,5	1,5	1,5
TENSIOATTIVO (b)	2,0	2,0	2,0
ΔE	92	95	97
ADESIONE (N/mm)	3,0	3,5	4,2

Anche in questo caso risulta evidente dai dati di Tabella II, come il metodo della presente invenzione riesca a garantire l'ottenimento di colorazioni su pneumatici particolarmente efficaci in termini di persistenza della colorazione stessa ed anche in termini di adesione al pneumatico.

I riempitivi presi in considerazione nello strato protettivo oggetto della presente invenzione sono costituiti preferibilmente da particelle minerali con un diametro compreso tra 0,2 e 2 μm ed un aspect ratio compreso tra 5 e 30, preferibilmente tra 8 e 20. Preferibilmente, i riempitivi sono compresi nel gruppo costituito da caolino, argilla, mica, feldspato, silice, grafite, bentonite e allumina.

Va evidenziato come il metodo della presente invenzione risulti sicuramente più economico rispetto ai metodi dell'arte nota. Infatti, la possibilità di realizzare una mescola mediante una emulsione acquosa e non mediante la miscelazione in Banbury consente un notevole risparmio energetico garantendo, allo stesso tempo, una ottima dispersione dei componenti della emulsione indipendentemente dalla loro tipologia.

Inoltre, il metodo della presente invenzione riesce a realizzare una colorazione sul pneumatico aggiungendovi strati molto sottili di materia, comportando un impatto praticamente nullo relativamente alla resistenza al rotolamento. Infatti, lo strato di protezione, derivando da una emulsione acquosa ed essendo costituito da una miscela ad elevata impermeabilità, può essere realizzato con uno spessore molto piccolo e compreso tra 0,001 e 0,5 mm.

Come precedentemente detto, il metodo della presente invenzione può essere realizzato sia su un pneumatico già vulcanizzato sia su un pneumatico ancora da vulcanizzare.

Qualora la colorazione avvenga sul pneumatico già vulcanizzato, una preferita forma di realizzazione della presente invenzione, prevede che sulla parte del pneumatico interessata alla colorazione venga eseguita una fase preliminare di incisione mediante laser, per esempio mediante laser a CO₂, atta a realizzare una trama di scanalature. Lo strato protettivo e lo strato di colorante vengono depositati sopra questa trama di scanalature, in maniera tale che gli strati stessi vengano graffiati meccanicamente sul pneumatico. In questo modo, sarà possibile garantire un fissaggio maggiore della colorazione al pneumatico. Infatti, oltre alla adesione chimica dello strato protettivo alla superficie del pneumatico anche il graffiaggio meccanico partecipa al fissaggio della

colorazione al pneumatico. Inoltre, la trama di scanalature riduce gli stress meccanici migliorando così la durata della colorazione durante l'utilizzo del pneumatico.

Sempre qualora il pneumatico su cui applicare la colorazione sia già vulcanizzato, una ulteriore preferita forma di realizzazione della presente invenzione, prevede che il colorante a base acquosa comprenda dei fotoiniziatori UV di vulcanizzazione. In questo modo sarà possibile realizzare una vulcanizzazione rapida e in situ del colorante mediante una opportuna illuminazione UV senza sottoporre il pneumatico già vulcanizzato ad un ulteriore stress termico.

Infine, il metodo della presente invenzione comprende preferibilmente una fase di rifinitura, la quale prevede una lavorazione laser sulla parte colorata, allo scopo di impartire degli effetti geometrici ed estetici alla colorazione, potendo così ridurre gli effetti visivi di una decolorazione della gomma derivante dal suo utilizzo.

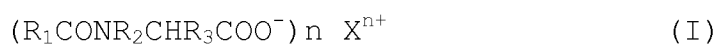
RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la realizzazione di porzioni colorate su di un pneumatico; detto metodo essendo caratterizzato dal fatto di comprendere:

- la realizzazione di uno strato protettivo ad elevata impermeabilità mediante deposizione di una emulsione acquosa su di una parte di pneumatico interessata alla colorazione, e

- il deposito su detto strato protettivo di un colorante a base acquosa.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta emulsione a base acquosa comprendendo almeno una base polimerica reticolabile ed un tensioattivo di formula molecolare (I)



in cui:

R_1 è un gruppo alifatico C_6-C_{23}

R_2 è H oppure un gruppo alifatico C_1-C_8

R_3 è H oppure un gruppo alifatico o aromatico C_1-C_8 ,

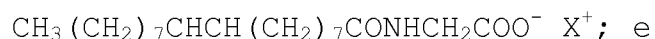
X è un catione metallico, preferibilmente un catione alcalino, e

n è un numero intero compreso tra 1 e 3.

3. Metodo secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il gruppo alifatico R_1 comprende un doppio legame.

4. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che X^{n+} è Na^+ .

5. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il tensioattivo ha una formula molecolare compresa nel gruppo composto da:



6. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta emulsione acquosa comprende un riempitivo minerale comprendente particelle con un diametro compreso tra 0,2 e 2 μm ed un aspect ratio compreso tra 5 e 30.

7. Metodo secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il detto riempitivo minerale comprende particelle con un aspect ratio compreso tra 8 e 20.

8. Metodo secondo la rivendicazione 6 o 7, caratterizzato dal fatto che detto riempitivo minerale è compreso nel gruppo costituito da caolino, argilla, mica, feldspato, silice, grafite, bentonite e allumina.

9. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la base polimerica reticolabile comprende almeno un polimero con T_g maggiore di $0^\circ C$.

10. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase preliminare di incisione mediante laser di detta parte

di pneumatico interessata alla colorazione; detta fase preliminare di incisione essendo atta a realizzare una trama di scanalature su cui va depositato il detto strato protettivo.

11. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto colorante a base acquosa comprende dei fotoattivatori UV di vulcanizzazione.

12. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase di rifinitura, in cui una lavorazione laser viene eseguita sulla porzione colorata realizzata.

13. Pneumatico caratterizzato dal fatto di comprendere una porzione colorata realizzata secondo una delle rivendicazioni precedenti.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Elena CERBARO