

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901766557A1

Publication Date

20110321

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

VERNICE POLIMERICA PER PNEUMATICI.

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"VERNICE POLIMERICA PER PNEUMATICI"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-0031 (GIAPPONE)

Inventori: COTUGNO Salvatore, STRAFFI Paolo

* * *

La presente invenzione è relativa ad una vernice polimerica per pneumatici. In particolare, la presente invenzione è relativa ad una vernice polimerica utile come miscela di riparazione per pneumatici, a cui la descrizione farà esplicito riferimento senza per questo perdere in generalità.

Generalmente, le mescole di riparazione per pneumatici sono realizzate mediante l'utilizzo di opportuni miscelatori denominati Banbury. La preparazione della miscela in Banbury richiede almeno due fasi di miscelazione: una prima fase di miscelazione, caratterizzata da alta temperatura e da tempi più lunghi, nella quale avviene la preparazione della miscela madre ed in cui vengono addizionati e miscelati alla base polimerica gli ingredienti quali il nero di carbonio, la silice, l'agente silanico, l'ossido di Zinco, l'acido stearico, la

cera, gli antiossidanti ecc, ed una seconda fase di miscelazione, caratterizzata da una temperatura più bassa, nella quale avviene il completamento della mescola madre ed in cui alla mescola in preparazione ottenuta dalla prima fase vengono aggiunti gli agenti di vulcanizzazione quali lo Zolfo e gli acceleranti. Una tale necessità è dovuta al fatto di dover garantire la dispersione degli agenti vulcanizzanti senza rischiare di raggiungere quei valori di temperatura tali da favorire una precoce vulcanizzazione della mescola. La mescola così ottenuta deve, poi, essere sottoposta ad una fase di estrusione per realizzare la opportuna conformazione di utilizzo.

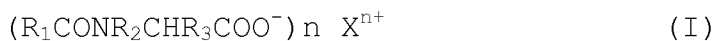
Tali mescole di riparazione, nonostante riescano a soddisfare le necessità di riparazione, tuttavia soffrono gli inconvenienti relativi sia ai costi energetici di preparazione sia alla necessità di dover stoccare quantitativi di tali mescole prima dell'effettivo utilizzo.

Infatti, la preparazione di queste mescole di riparazione comporta che queste, prima dell'effettivo utilizzo, vengano stoccate per periodi più o meno lunghi con la conseguenza sia di imporre una organizzazione di tale stoccaggio sia di poter compromettere le caratteristiche delle mescole e, quindi, pregiudicarne l'utilizzo.

È stato sorprendentemente ed inaspettatamente trovata

dalla Richiedente una vernice polimerica realizzata da una emulsione acquosa ed il cui utilizzo può essere anche quello di mescole di riparazione.

Oggetto della presente invenzione è una vernice polimerica per pneumatici composta da una emulsione acquosa comprendente almeno una base polimerica reticolabile, degli agenti di vulcanizzazione 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

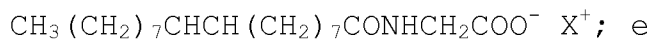
R_3 è H oppure un gruppo alifatico o aromatico C_1-C_8 ,

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, l'agente coadiuvante ha una formula molecolare compresa nel gruppo composto da:



Preferibilmente, X^+ è Na^+

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

dell'invenzione.

ESEMPI

Negli esempi sotto riportati sono stati utilizzati due tensioattivi (a, b) appartenenti alla classe di tensioattivi oggetto della presente invenzione.

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 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$.

Emulsioni A e B

Sono state preparate 2 emulsioni acquose (A e B) le quali utilizzano rispettivamente uno dei due differenti tensioattivi (a e b) di formula molecolare (I).

In Tabella I sono riportate le composizioni in phr dei componenti delle emulsioni acquose.

TABELLA I

	A	B
BASE POLIMERICA	100	
NERO DI CARBONIO	40	
ZnO	2	
S	2	
ACCELERANTE	2	
TENSIOATTIVO (a)	2	
TENSIOATTIVO (b)		2

La base polimerica utilizzata è S-SBR; il nero di carbonio utilizzato è N660; l'accelerante utilizzato è TBBS.

Le emulsioni sono state preparate disperdendo

contemporaneamente tutti gli ingredienti riportati in Tabella I in un volume di 1 L di acqua. La soluzione 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.

Test di laboratorio

L'emulsioni acquose così ottenute sono state depositate su di una superficie mediante spray o pennello, e le mescole ottenute a seguito della evaporazione dell'acqua sono state sottoposte a prove di vulcanizzazione a differenti temperature. In particolare, su ognuna delle mescole ottenute sono stati eseguiti i test relativi alle proprietà reometriche secondo la norma ISO 6502.

In Tabella II sono riportati i risultati delle proprietà reometriche. Le grandezze MH e ML sono espresse in dNm mentre T10 e T90 sono espresse in minuti. Le prove di vulcanizzazione sono state eseguite alle temperature di 145°C, 160°C, 175°C e 195°C.

TABELLA II

	A ₁	B ₁
145 °C		
ML	2.02	1.95
MH	21.06	20.96

T10	13.28	14.6
T90	24.21	25.45
160 °C		
ML	1.76	1.72
MH	21.35	20.83
T10	4.52	4.96
T90	11.12	11.27
175 °C		
ML	1.51	1.52
MH	21.38	20.73
T10	1.54	1.8
T90	5.44	5.69
195 °C		
ML	1.4	1.37
MH	20.61	20.13
T10	0.54	0.6
T90	2.14	2.25

Come può risultare immediato ad un tecnico del ramo, i dati riportati in Tabella II dimostrano che le mescole preparate con le emulsioni acquose oggetto della presente invenzione presentano delle caratteristiche reometriche e fisiche che non si discostano dalle caratteristiche delle mescole di riparazione convenzionali, garantendo, quindi, uno strato di riparazione efficiente. Inoltre, va evidenziato come le mescole preparate con le emulsioni acquose oggetto della presente invenzione siano in grado di garantire dei tempi di vulcanizzazione particolarmente brevi, la qual cosa risulta particolarmente vantaggiosa qualora queste mescole vengano applicate e utilizzate su di un substrato già vulcanizzato.

Va evidenziato, inoltre, che con le emulsioni acquose oggetto della presente invenzione è possibile realizzare ricoperture molto sottili, garantendo la riparazione senza

per questo gravare sul peso del pneumatico. Infatti, l'applicazione mediante spray o mediante pennello di una emulsione acquosa e la successiva evaporazione dell'acqua, permette l'ottenimento di strati di spessore molto ridotto.

Emulsioni C, D e E

Sono state realizzate altre tre emulsioni le quali comprendono tutti gli ingredienti della emulsione A, dalla quale differiscono solamente per il contenuto di nero di carbonio. La necessità di testare la miscela risultante a diverse concentrazioni di nero di carbonio, deriva dalla necessità di verificare l'utilizzo delle vernici polimeriche oggetto della presente invenzione su differenti parti del pneumatico, le quali si differenziano tra loro per le loro caratteristiche meccaniche.

In Tabella III sono riportate le composizioni in phr dei componenti delle emulsioni acquose.

TABELLA III

	C	D	E
BASE POLIMERICA	100		
NERO DI CARBONIO	10	20	30
ZnO	2		
S	2		
ACCELERANTE	2		
TENSIOATTIVO (a)	2		

Le caratteristiche degli ingredienti sono quelle riportate relativamente alla Tabella I.

Test di laboratorio

L'emulsioni acquose così ottenute sono state depositate su di una superficie mediante spray o pennello,

e le mescole ottenute a seguito della evaporazione dell'acqua sono state sottoposte a prove reometriche secondo la norma ISO 6502 e ad una temperatura di 160 °C. Inoltre, le mescole sono state sottoposte a test relativi alle proprietà fisiche (allungamento a rottura EB, tensione a rottura TB, valori di modulo M%) in accordo con la norma ISO 37.

In Tabella IV sono riportati i valori rilevati

TABELLA IV

	C	D	E
TB (MPa)	5,8	8,3	18,1
M25% (MPa)	0,31	0,48	0,64
M50% (MPa)	0,49	0,66	0,95
M100% (MPa)	0,77	0,89	1,49
M200% (MPa)	1,15	1,21	2,72
M300% (MPa)	1,54	1,58	4,43
M400% (MPa)	2,06	2,09	6,53
M500% (MPa)	2,88	2,94	8,84
EB (%)	660	760	880
ML (dN)	1,76	1,88	2,17
MH (dN)	6,32	3,41	7,6
T10 (min)	0,15	0,14	0,13
T50 (min)	0,74	0,66	0,86
T90 (min)	1,9	1,95	2,98

I dati di tabella IV confermano quanto evidenziato per i dati di tabella II. Anche in questo caso le mescole preparate a partire dalle emulsioni acquose C, D e E presentano delle caratteristiche reometriche e fisiche in linea con quelle della mescola convenzionali.

La presente invenzione offre il grande vantaggio di poter preparare in maniera estemporanea ed a basso consumo energetico vernici polimeriche da applicarsi sui pneumatici, con finalità di riparazione o per migliorarne

l'estetica. Quindi, con le vernici polimeriche oggetto della presente invenzione non ci saranno più problematiche di stoccaggio delle mescole e si otterrà nel complesso un notevole risparmio energetico che si tradurrà necessariamente in una più bassa emissione di CO₂ nell'ambiente.

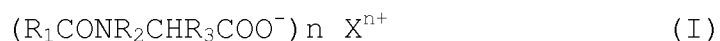
Inoltre, con le vernici oggetto della presente invenzione è possibile realizzare strati molto sottili di materiale polimerico, senza per questo comprometterne l'efficienza. A tale riguardo va evidenziato che la fase di estrusione a cui sono sottoposte le mescole di riparazione dell'arte nota, non può essere in grado di ottenere strati troppo sottili per ragioni tecniche note ad un esperto del ramo.

Infine, va evidenziato come le emulsioni acquose possano garantire una metodica di applicazione degli strati polimerici (mediante spray o pennello) molto più comoda ed efficace di quanto avvenga con gli strati polimerici dell'arte nota.

.....

RIVENDICAZIONI

1. Vernice polimerica per pneumatici composta da una emulsione acquosa comprendente almeno una base polimerica reticolabile, degli agenti di vulcanizzazione 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

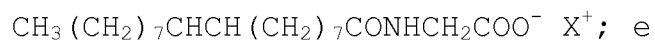
R_3 è H oppure un gruppo alifatico o aromatico C_1-C_8 ,

X è un catione metallico, e

n è un numero intero compreso tra 1 e 3.

2. Vernice polimerica per pneumatici secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il gruppo alifatico R_1 comprende un doppio legame.

3. Vernice polimerica per pneumatici secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto di avere una formula molecolare compresa nel gruppo composto da:



4. Vernice polimerica per pneumatici secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzati dal fatto che X^+ è Na^+ .

5. Uso della vernice polimerica secondo una delle

rivendicazioni precedenti, per la realizzazione di mescole di riparazione per pneumatici.

6. Uso della vernice polimerica secondo una delle rivendicazioni da 1 a 4, per migliorare l'estetica dei pneumatici.

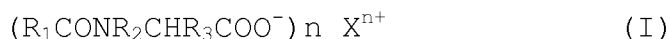
7. Pneumatico su cui è stata applicata la vernice polimerica secondo una delle rivendicazioni da 1 a 4.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Elena CERBARO

CLAIMS

1) Polymeric paint for tire application having a water emulsion comprising at least a cross-linkable unsaturated-chain polymer base, curing agents, and a surface-active agent of molecular formula (I)



where :

R_1 is an aliphatic group C_6-C_{23} ,

R_2 is H or an aliphatic group C_1-C_8 ,

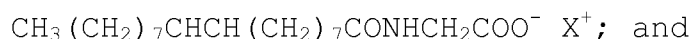
R_3 is H or an aliphatic or aromatic group C_1-C_8 ,

X is a metal cation, and

n is an integer number from 1 to 3.

2) Polymeric paint for tire application as claimed in Claim 1, characterized in that the aliphatic group R_1 comprises a double bond.

3) Polymeric paint for tire application as claimed in Claim 2, characterized by having at least one of molecular formula comprised in the group consisting of:



4) Polymeric paint for tire application as claimed in one of the foregoing Claims, characterised in that X^+ is Na^+ .

5) Use of polymeric paint for tire application as claimed in one of the foregoing Claims, for producing a repairing compound for tires.

6) Use of polymeric paint for tire application as claimed in one of the Claims 1 to 4, for improving tire appearance.

7. A tire on which a polymeric paint as claimed in one of the Claims 1 to 4 has been applied.