



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102015000086751
Data Deposito	22/12/2015
Data Pubblicazione	22/06/2017

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	D	30	06

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	60	C	19	12

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	C	73	16

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	32	B	27	32

Titolo

PNEUMATICO AUTO-SIGILLANTE PER RUOTE DI VEICOLI
--

DESCRIZIONE

annessa a domanda di brevetto per BREVETTO D'INVENZIONE INDUSTRIALE avente per titolo:

"PNEUMATICO AUTO-SIGILLANTE PER RUOTE DI VEICOLI"

A nome: PIRELLI TYRE S.P.A., società di nazionalità italiana con sede in MILANO

Mandatari: vedasi lettera d'incarico.

La presente invenzione riguarda uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli.

Gli pneumatici auto-sigillanti per ruote di veicoli, sono in grado di ritardare o prevenire la perdita di aria ed il conseguente sgonfiamento dovuto ad una foratura causata da un oggetto appuntito quale un chiodo.

STATO DELLA TECNICA

Uno pneumatico auto-sigillante comprende almeno uno strato di composizione sigillante che può aderire ad un oggetto acuminato che perfora lo pneumatico. La composizione sigillante è realizzata in modo da essere trascinata all'interno del foro quando l'oggetto acuminato viene espulso o rimosso, sigillando in tal modo il foro stesso e prevenendo la fuoriuscita dell'aria dallo pneumatico. La composizione sigillante all'interno dello pneumatico finito (stampato e vulcanizzato) pur presentando una certa elasticità, risulta generalmente deformabile e appiccicosa.

Nel processo di fabbricazione di uno pneumatico auto-sigillante, la composizione sigillante può essere depositata sulla parete radialmente più interna dello pneumatico già vulcanizzato, come descritto ad esempio in US4418093, oppure può essere applicata durante l'assemblaggio dello pneumatico crudo e vulcanizzato insieme agli altri componenti, come ad esempio in WO2011064698 a nome della Richiedente. Nel secondo caso lo strato di composizione sigillante viene detto essere integrato nello pneumatico ("built-in").

Nel primo caso, la composizione sigillante una volta applicata con tecniche varie (ad esempio mediante spruzzatura o spalmatura e similari) sul liner dello pneumatico, non viene sottoposta ad alcun processo di vulcanizzazione alle tipiche temperature di 140-190°C ma tutt'al più a reazioni di consolidamento a bassa temperatura (50-100°C) per conferirle l'elasticità desiderata.

Nel caso del "built in", la composizione sigillante da apporre nello pneumatico crudo può possedere fluidità e appiccicosità già abbastanza elevate – in tal caso verrà soltanto consolidata durante la vulcanizzazione - oppure può persino essere più rigida e compatta del necessario per l'uso finale, richiedendo quindi una parziale depolimerizzazione e fluidificazione per raggiungere le prestazioni sigillanti ottimali.

Indipendentemente dal tipo di processo di fabbricazione, per permettere la manipolazione e l'alimentazione della composizione sigillante cruda sono state introdotte pellicole di protezione e di supporto, sulle quali la composizione viene depositata in strato uniforme. Tali pellicole quando sono disposte come strato radialmente più interno nello pneumatico crudo, facilitano la fabbricazione dello pneumatico evitando ogni contatto indesiderato della composizione sigillante con l'operatore, con le apparecchiature di manipolazione e assemblaggio e con gli altri componenti dello pneumatico. Inoltre le pellicole svolgono anche un'importante funzione di supporto per la composizione sigillante, consentendone il trasporto e la manipolazione sugli impianti. Tali pellicole, vengono anche definite pellicole autoportanti.

La pellicola protettiva autoportante può essere provvisoria ed essere rimossa dopo la vulcanizzazione, come descritto ad esempio in US2009/0084482, oppure permanente in quanto può rimanere nella struttura finale dello pneumatico, potendo eventualmente contribuire alla sigillatura dei fori, come si ritiene ad esempio in WO2011064698 a nome della Richiedente.

Le pellicole protettive usate nel settore a tale scopo sono di varia natura e spessore.

US2009/0084482 descrive una pellicola protettiva rimovibile di materiale polimerico, preferibilmente di nylon o di miscele di nylon e gomma. La pellicola, che secondo questo documento deve essere fatta di materiali non basso fondenti, viene generalmente rimossa dopo vulcanizzazione e quindi non è più presente nello pneumatico finito.

Il documento US2004/194862, descrive uno pneumatico auto-sigillante ottenuto disponendo una composizione elastomerica comprendente poli-isobutilene e perossidi in corrispondenza di una superficie interna di uno pneumatico non vulcanizzato. La composizione elastomerica, viene riscaldata durante la vulcanizzazione dello pneumatico, determinando una reazione di decomposizione del poliisobutilene e l'ottenimento di uno strato elastomerico sigillante. La composizione elastomerica nello pneumatico finito, in posizione radialmente esterna può essere o meno a contatto diretto col liner, mentre internamente, può aderire ad un foglio di gomma o ad un foglio di materiale termoplastico o a nessuno foglio. Nel caso di foglio in materiale termoplastico, esso può essere costituito di sole resine termoplastiche, oppure da loro miscele con elastomeri. Come possibili resine termoplastiche sono elencati i poliesteri, i nylon e le poliolefine, usati da soli o in loro miscele. L'unica resina termoplastica esemplificata è un nylon.

Il documento WO2011064698, descrive pneumatici auto-sigillanti che consentono una sigillatura selettiva dei fori di diametro inferiore ad un valore predeterminato, realizzata grazie ad un particolare composito sigillante. Detto composito comprende una pellicola protettiva permanente in poliammide o poliestere - disposta almeno nella zona di corona dello stesso in modo da risultare radialmente più

interna nello pneumatico - e uno strato di composizione sigillante, posto direttamente sulla pellicola protettiva in modo da risultare, nello pneumatico, in posizione radialmente più esterna rispetto alla pellicola protettiva.

Il documento US2012/0180923 riguarda pneumatici auto-sigillanti nei quali il composito sigillante è applicato allo pneumatico crudo prima che esso venga sottoposto a vulcanizzazione. Lo strato di composizione sigillante è protetto da una pellicola termoplastica costituita da un polimero a blocchi, comprendente blocchi rigidi (hard) di poliammidi e blocchi morbidi (soft) di polieteri o copolimeri di polieteri/poliesteri (Pebax®).

Il documento US2012/0199260 descrive uno pneumatico auto-sigillante nel quale il composito sigillante è applicato allo pneumatico crudo prima che esso venga sottoposto a vulcanizzazione. Lo strato di composizione sigillante è protetto da una pellicola termoplastica, che può essere sia rimovibile che permanente, comprendente un fluoro polimero (FEP, ETFE, PTFE).

Il documento US2012/234449 descrive uno pneumatico auto-sigillante nel quale il composito sigillante è applicato allo pneumatico crudo prima che esso venga sottoposto a vulcanizzazione. Lo strato di composizione sigillante è protetto da una pellicola permanente a base di un polimero termoplastico clorurato (PVC, PVDC) e di agenti plastificanti ad elevato peso molecolare.

Il documento WO 2015/079384 a nome della Richiedente, descrive uno pneumatico auto-sigillante in cui il composito sigillante comprende una pellicola elastomerica autoportante comprendente almeno il 50 % in peso rispetto al peso della pellicola stessa di un poliuretano elastomerico termoplastico (TPU), ed uno strato di composizione sigillante associato con e supportato da detta pellicola elastomerica autoportante. Detta pellicola elastomerica autoportante è radialmente interna allo strato di composizione sigillante e detto strato di composizione sigillante è posto sostanzialmente a contatto con il liner.

Il documento US2010/0300593 descrive uno pneumatico auto-sigillante in cui la composizione sigillante è oltremodo morbida e può essere supportata da una pellicola termoplastica, a base di polipropilene, polietilene, polivinilcloruro o polivinilidencloruro.

Il documento non riporta alcuna realizzazione nella quale una pellicola olefinica autoportante sia applicata allo pneumatico crudo e quindi vulcanizzata, anzi, al par 100, afferma che nel caso di pellicole bassofondenti l'applicazione venga convenientemente fatta dopo la vulcanizzazione. L'unico reale esempio riportato in questo brevetto (par 116) riguarda uno pneumatico autosigillante in cui il composito sigillante con pellicola di polietilene è applicata allo pneumatico vulcanizzato finito.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

La richiesta crescente di pneumatici auto-sigillanti ha reso opportuno una fase di industrializzazione del prodotto ed ha posto nuovi obiettivi di qualità e controllo volti a fornire pneumatici auto-sigillanti maggiormente affidabili, in particolare per quanto concerne il rilievo di eventuali perforazioni e le prestazioni del composito sigillante, in particolare modo alle basse temperature.

5 Per l'ottimizzazione del processo produttivo e per il contenimento degli scarti, la Richiedente ha inoltre rivolto la propria attenzione al miglioramento della tenuta della giunzione tra le estremità del composito sigillante deposto sul supporto di confezione (tipicamente il tamburo di confezione) ed all'aumento della deformabilità del composito sigillante, al fine di incrementare ulteriormente la stabilità strutturale e dimensionale degli pneumatici crudi (ovvero pneumatici da avviare alla vulcanizzazione), riducendo
10 la tendenza ad un ritiro elastico del composito ed evitandone possibili lacerazioni durante la fase di espansione sul tamburo.

In diversi documenti relativi al settore specifico degli pneumatici auto-sigillanti è opinione diffusa che, nel caso in cui il composito sigillante vada applicato allo pneumatico crudo prima della vulcanizzazione (built-in) e comprenda una pellicola autoportante permanente, tale pellicola debba possedere una
15 temperatura di fusione sufficientemente elevata da resistere alle condizioni di riscaldamento adottate nella fase di vulcanizzazione e stampo, che generalmente prevedono temperature di poco inferiori a 200°C, tipicamente tra 140°C e 190°C. Temperature di fusione del materiale della pellicola autoportante corrispondenti o inferiori a queste, potrebbero infatti comportare la fusione parziale della stessa, con conseguenti alterazioni del composito sigillante e della sua funzionalità, con possibile
20 contaminazione e danneggiamento della camera di vulcanizzazione.

Inoltre, si ritiene che i materiali applicati all'interno della cavità di pneumatici debbano possedere buone proprietà sia termiche sia meccaniche anche per non degradarsi e/o deformarsi durante l'uso su strada, a causa dell'azione combinata del calore e delle sollecitazioni.

Infatti, durante il rotolamento i componenti dei pneumatici, vengono ciclicamente deformati dovendo
25 accompagnare le deformazioni dello pneumatico e pertanto vengono scaldati.

Ad elevata velocità, in condizioni di guida particolarmente severe e, particolarmente, a pressioni di gonfiaggio inferiori allo standard, il battistrada dello pneumatico si può notevolmente scaldare e trasmettere il calore all'interno, dove la temperatura può arrivare a superare i 100°C.

Nonostante i vincoli imposti dalle problematiche riscontrate e i pregiudizi nel settore, la Richiedente
30 ha trovato che è possibile realizzare pneumatici auto-sigillanti dotati di complessi sigillanti, comprendenti particolari pellicole autoportanti permanenti, all'apparenza termicamente inadeguate, anche incorporandoli nei pneumatici crudi.

Tali complessi sigillanti sono caratterizzati da migliorata giuntabilità, deformabilità e capacità sigillante, in particolare alle basse temperature, e mantengono al contempo un'ottima consistenza meccanica. Inoltre le pellicole impiegate in tali complessi consentono di individuare facilmente le eventuali perforazioni auto-riparate causate dalla punturazione da parte di oggetti acuminati. Infine, permettono una vantaggiosa e facile riciclabilità dei semilavorati.

In particolare, la Richiedente ha trovato che pellicole autoportanti permanenti a base di poliolefine, apparentemente inadatte ad essere applicate nella cavità interna di pneumatici crudi poiché più basso fondenti rispetto ai polimeri comunemente utilizzati a tale scopo, sorprendentemente non accusano deterioramento delle prestazioni in seguito a vulcanizzazione dello pneumatico, ove sono sottoposte a temperature generalmente superiori alle loro temperature di fusione. Vantaggiosamente, le presenti pellicole anche quando applicate in pneumatici già parzialmente vulcanizzati o nei finiti, oltre a presentare i pregi sopra menzionati (individuazione facilitata delle perforazioni, agevole riciclabilità, buone prestazioni sigillanti) non risentono nemmeno delle sollecitazioni termiche e meccaniche che si generano nel rotolamento dello pneumatico su strada.

Inoltre la pellicola termoplastica poliolefinica esibisce buone caratteristiche strutturali, di supporto per la composizione sigillante, e di viscoelasticità che consentono al composito di deformarsi adeguatamente durante la conformazione, senza poi ritornare elasticamente con una forza tale da poter causare il distacco della giunta del semilavorato e/o della composizione sigillante associata (smontaggio del crudo).

La presente invenzione riguarda pertanto uno pneumatico auto-sigillante che comprende un composito sigillante comprendente uno strato di composizione sigillante in associazione con una pellicola termoplastica autoportante a base di poliolefine.

Più specificatamente, secondo un primo aspetto, la presente invenzione riguarda uno pneumatico crudo o almeno parzialmente vulcanizzato.

Detto pneumatico comprende almeno una struttura di carcassa, una fascia battistrada applicata in posizione radialmente esterna a detta struttura di carcassa, opzionalmente uno strato di materiale elastomerico sostanzialmente impermeabile all'aria (liner) applicato in posizione radialmente interna a detta struttura di carcassa, un composito sigillante applicato alla superficie radialmente più interna di detto pneumatico estendentesi assialmente almeno in corrispondenza di una porzione di corona dello pneumatico.

Detto composito sigillante comprende una pellicola termoplastica autoportante comprendente almeno il 50% in peso rispetto al peso della pellicola stessa di almeno una o più poliolefine.

Vantaggiosamente l'almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

Detto composito sigillante comprende inoltre uno strato di composizione sigillante associato con e supportato da detta pellicola termoplastica autoportante.

La pellicola termoplastica autoportante è radialmente interna allo strato di composizione sigillante e detto strato di composizione sigillante è posto sostanzialmente a contatto con la superficie radialmente più interna dello pneumatico.

In un secondo aspetto, la presente invenzione riguarda uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli ottenuto per vulcanizzazione di uno pneumatico crudo o parzialmente vulcanizzato secondo il primo aspetto.

In un terzo aspetto, la presente invenzione riguarda un processo per produrre uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli, comprendente:

a) formare su un tamburo di formatura uno pneumatico crudo comprendente una struttura di carcassa, una fascia battistrada applicata in posizione radialmente esterna a detta struttura di carcassa, opzionalmente uno strato di materiale elastomerico sostanzialmente impermeabile all'aria (liner) applicato in posizione radialmente interna a detta struttura di carcassa, un composito sigillante applicato alla superficie radialmente più interna di detto pneumatico, estendentesi assialmente almeno in corrispondenza di una porzione di corona dello pneumatico,

b) predisporre una camera espandibile di vulcanizzazione;

c) espandere detta camera espandibile all'interno di detto pneumatico crudo in modo da conformare, stampare e vulcanizzare lo pneumatico crudo e da ottenere uno pneumatico auto-sigillante finito.

Detto composito sigillante comprende una pellicola termoplastica autoportante comprendente almeno il 50% in peso rispetto al peso della pellicola stessa di almeno una o più poliolefine.

Vantaggiosamente l'almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

Detto composito sigillante comprende inoltre uno strato di composizione sigillante associato con e supportato da detta pellicola termoplastica autoportante.

La pellicola termoplastica autoportante è radialmente interna allo strato di composizione sigillante e detto strato di composizione sigillante è posto sostanzialmente a contatto con la superficie radialmente più interna dello pneumatico autoportante

In una prima variante del terzo aspetto l'invenzione riguarda un processo per produrre uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli, comprendente:

- a') formare su un tamburo di formatura uno pneumatico crudo comprendente una struttura di carcassa, una fascia battistrada applicata in posizione radialmente esterna a detta struttura di carcassa, opzionalmente uno strato di materiale elastomerico sostanzialmente impermeabile all'aria (liner) applicato in posizione radialmente interna a detta struttura di carcassa,
- b') predisporre una camera espandibile di vulcanizzazione;
- c') espandere detta camera espandibile all'interno di detto pneumatico crudo in modo da conformare, stampare e vulcanizzare lo pneumatico crudo e da ottenere uno pneumatico finito,
- d') applicare un composito sigillante come sopra definito alla superficie radialmente più interna di detto pneumatico, estendentesi assialmente almeno in corrispondenza di una porzione di corona dello pneumatico, in cui la pellicola termoplastica autoportante è radialmente interna allo strato di composizione sigillante e detto strato di composizione sigillante è posto sostanzialmente a contatto con la superficie radialmente più interna di detto pneumatico.

In una seconda variante del terzo aspetto l'invenzione riguarda un processo per produrre uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli, comprendente:

- a'') formare su un tamburo di formatura uno pneumatico crudo comprendente una struttura di carcassa, una fascia battistrada applicata in posizione radialmente esterna a detta struttura di carcassa, opzionalmente uno strato di materiale elastomerico sostanzialmente impermeabile all'aria (liner) applicato in posizione radialmente interna a detta struttura di carcassa, una composizione sigillante come sopra definita applicata alla superficie radialmente più interna di detto pneumatico, estendentesi assialmente almeno in corrispondenza di una porzione di corona dello pneumatico,
- b'') predisporre una camera espandibile di vulcanizzazione;
- c'') espandere detta camera espandibile all'interno di detto pneumatico crudo in modo da conformare, stampare e vulcanizzare almeno parzialmente lo pneumatico crudo e da ottenere uno pneumatico finito,
- d'') applicare la pellicola termoplastica autoportante come sopra definita in posizione radialmente interna allo strato di composizione sigillante, e opzionalmente
- e'') completare la vulcanizzazione.

Un quarto aspetto della presente invenzione è rappresentato da un composito sigillante per pneumatici comprendente almeno una pellicola termoplastica autoportante comprendente almeno il 50% in peso rispetto al peso della pellicola stessa di almeno una o più poliolefine.

Vantaggiosamente l'almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

Detto composito sigillante comprende inoltre uno strato di composizione sigillante associato con e supportato da detta pellicola termoplastica autoportante.

La pellicola termoplastica autoportante è radialmente interna allo strato di composizione sigillante e detto strato di composizione sigillante è posto sostanzialmente a contatto con la superficie radialmente più interna dello pneumatico.

Preferibilmente, nel composito sigillante secondo il quarto aspetto:

- detta pellicola termoplastica autoportante comprende inoltre da 1 a 50%, preferibilmente da 10 a 40%, più preferibilmente dal 15 al 35% in peso di uno o più polimeri polari scelti tra polivinilacetato, copolimeri etilene-vinilacetato, EVOH, polivinilacetato ad alto grado di idrolisi (EVOH), polivinilalcol (PVA, PVOH) o loro miscele; e/o

- detta pellicola termoplastica autoportante comprende almeno il 50%, 60%, 70%, 80%, 90% di un polietilene avente un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg), e/o

- detta composizione sigillante comprende uno o più plastificanti in quantità complessiva inferiore a 200 phr, più preferibilmente inferiore a 100 phr, ancor più preferibilmente inferiore a 80 phr; e/o

- detta composizione sigillante ha un valore di modulo dinamico G^* misurato a 10 Hz e 60°C superiore a 0,03 MPa, più preferibilmente superiore a 0,04 MPa, ancor più preferibilmente superiore a 0,06 MPa.

La presente invenzione, in almeno uno dei suddetti aspetti, può presentare una o più delle caratteristiche preferite che qui di seguito sono descritte.

Con la frase "parzialmente vulcanizzato" si intende uno pneumatico che almeno parzialmente è stato sottoposto a reazioni di consolidamento di natura termica e/o chimica dei materiali che lo compongono ma che richiederà ulteriori trattamenti di tale natura per la completa finitura.

Ad esempio uno pneumatico parzialmente vulcanizzato può essere uno pneumatico vulcanizzato finito in tutti i suoi componenti tranne che nella composizione sigillante, nel caso in cui questa sia stata applicata dopo vulcanizzazione. In tal caso, la reazione di consolidamento potrà avvenire in maniera analoga oppure in condizioni più blande rispetto alla vulcanizzazione.

Con la frase "sostanzialmente a contatto", si intende che lo strato di materiale sigillante è a contatto con la superficie radialmente più interna dello pneumatico per almeno il 90%, almeno il 95%, almeno il 98% della propria superficie.

Preferibilmente detto pneumatico crudo comprende un liner e detto strato di composizione sigillante è posto sostanzialmente a contatto con detto liner.

La pellicola termoplastica autoportante del composito sigillante comprende almeno il 50%, il 60%, il 70%, l'80% o il 90% in peso rispetto al peso della pellicola stessa di almeno una o più poliolefine (PO) in cui l' almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg); la pellicola termoplastica autoportante in accordo all'invenzione può anche essere essenzialmente costituita da una o più di dette poliolefine (PO).

Con l'espressione "costituita essenzialmente da" come qui usata, si intende che la pellicola termoplastica autoportante in accordo all'invenzione, comprende più del 90%, del 95% o del 98% in peso di almeno una poliolefina o di una miscela di due o più poliolefine.

Preferibilmente, nella composizione della pellicola termoplastica autoportante il complemento al 100% della una o più poliolefine può comprendere almeno 1%, 5%, 10%, 15%, 20% 30% 40% 50% di uno o più polimeri polari scelti tra polivinilacetato, copolimeri etilene-vinilacetato, EVOH, polivinilacetato ad alto grado di idrolisi, polivinilalcol (PVA, PVOH) o loro miscele.

Preferibilmente, nella composizione della pellicola termoplastica autoportante il complemento al 100% può comprendere agenti protettivi e/o agenti di processo.

Preferibilmente, nella composizione della pellicola termoplastica autoportante il complemento al 100% non comprende elastomeri dienici, nylon e/o poliesteri.

Con il termine "poliolefina" come qui usato, si intende qualsiasi polimero termoplastico derivato da polimerizzazione di idrocarburi insaturi contenenti la funzionalità etilenica o dienica.

In particolare il termine poliolefina comprende omopolimeri e copolimeri di olefine, e loro miscele. Specifici esempi comprendono omopolimeri dell'etilene, del propilene, del butene, copolimeri etilene-alfa-olefine, propilene-alfa-olefina, butene-alfa-olefina, polimetilpenteni e loro polimeri modificati.

Preferibilmente la pellicola termoplastica autoportante secondo la presente invenzione comprende una poliolefina scelta tra omo- e copolimeri dell'etilene, del propilene, di alfa-olefine C₄-C₂₀, preferibilmente alfa olefine C₄-C₁₀, e loro miscele, più preferibilmente è scelta tra omo- e copolimeri dell'etilene e loro miscele.

La almeno una poliolefina della presente pellicola è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) generalmente inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più

preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

La almeno una poliolefina della presente pellicola è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) generalmente superiore a 0,01, preferibilmente superiore 0,1, più preferibilmente superiore a 0,2 grammi per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

- 5 La almeno una poliolefina della presente pellicola è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) generalmente compreso tra 0,01 e 4,0, preferibilmente tra 0,1 e 2,0, più preferibilmente tra 0,1 e 1,0, ancor più preferibilmente tra 0,2 e 0,9 grammi per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

Preferibilmente la poliolefina o le più poliolefine in miscela della pellicola termoplastica autoportante ha un punto di fusione inferiore a 160°C, 150°C, preferibilmente inferiore a 140°C o 130°C o 120°C.

- 10 Preferibilmente, il materiale poliolefinico è un polietilene scelto tra omopolimeri dell'etilene, copolimeri dell'etilene con propilene, copolimeri dell'etilene con un'alfa-olefina C₄-C₈ come per esempio butene ed esene, e copolimeri dell'etilene con vinilacetato.

Il polietilene della pellicola termoplastica autoportante ha un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

- 15 Preferibilmente il polietilene della pellicola termoplastica autoportante ha un indice di fluidità (MFI) compreso tra 0,01 e 4,0, più preferibilmente compreso tra 0,1 e 2,0, ancor più preferibilmente compreso tra 0,1 e 1,0, tra 0,2 e 0,9 grammi per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

Il polietilene in generale è classificato in base alla densità come polietilene ad alta densità (HDPE) quando possiede densità maggiore o uguale a 0,941 g/cm³, a media densità (MDPE) quando possiede densità compresa nell'intervallo da 0,926 a 0,940 g/cm³, lineare a bassa densità (LLDPE) quando possiede densità compresa nell'intervallo da 0,915 a 0,925 g/cm³, a bassa densità (LDPE) quando possiede densità compresa nell'intervallo da 0,910 a 0,940 g/cm³, a densità molto bassa (VLDPE) quando possiede densità compresa nell'intervallo da 0,880 a 0,915 g/cm³.

- 20 Preferibilmente il polietilene della pellicola termoplastica autoportante è un polietilene lineare a bassa densità (LLDPE), o un polietilene a bassa densità (LDPE), o un polietilene copolimerizzato con vinilacetato (LDPE-EVA) a bassa densità o un polietilene a media densità (MDPE), o loro miscele.

Generalmente il polietilene ha una temperatura di fusione inferiore a circa 135°, tipicamente compresa tra circa 110 e circa 130°C.

- 30 Esempi di poliolefine commercialmente disponibili idonee sono i polietileni scelti tra Exxon LL 1201 KG [LLDPE MFI 0.70 g/10min @190°C/2,16Kg; 1250 ppm slip agent], Exxon Enable 20-05 HH [m-PE MFI 0.50 g/10min @190°C/2,16Kg, no slip agent], Exxon Exceed 1012 MK [m-VLDPE MFI 0.50 g/10min @190°C/2,16Kg, 1000 ppm slip agent]) o loro miscele.

La pellicola termoplastica autoportante in accordo all'invenzione può essere sia reticolata che non reticolata; preferibilmente è reticolata utilizzando metodi noti all'esperto del settore, quali per esempio radiazioni, perossidi o ionomeri.

Preferibilmente, la superficie della pellicola termoplastica autoportante a contatto con la composizione sigillante può essere trattata in modo da aumentarne la capacità di adesione, ad esempio con un trattamento corona o con un trattamento al plasma e/o ricoprendo con e/o incorporando copolimeri polari – quali ad esempio EVA, EVOH - nella pellicola stessa o solo nel suo corrispondente strato superficiale, in caso di pellicola multistrato.

Preferibilmente, la superficie della pellicola termoplastica autoportante a contatto con la composizione sigillante può essere stampata in modo da rendere lo pneumatico più riconoscibile; preferibilmente possono essere depositi più strati di colore e uno strato di metallo, preferibilmente alluminio, per far risaltare la stampa e proteggere il colore dal contatto con la composizione sigillante. Opzionalmente, un trattamento di laccatura può essere applicato direttamente dopo la stampa o dopo il processo di metallizzazione.

Preferibilmente, nel caso in cui il composito sigillante venga applicato allo pneumatico crudo, la superficie della pellicola termoplastica autoportante che si trova in posizione radialmente più interna nello pneumatico, cioè quella che durante il processo di vulcanizzazione dello pneumatico è esposta alla camera di vulcanizzazione, è rivestita con una composizione che facilita lo scorrimento, comprendente agenti scivolanti o anti-blocco.

Preferibilmente la superficie della pellicola termoplastica autoportante non a contatto con la composizione sigillante, può essere metallizzata, o metallizzata e stampata, o metallizzata, stampata e laccata, o stampata e laccata, o solo laccata per rendere lo pneumatico più riconoscibile e per modificare le proprietà di attrito superficiale, favorendo lo scivolamento della camera di vulcanizzazione.

Preferibilmente, nel caso in cui il composito sigillante venga applicato allo pneumatico crudo, le due superfici esterne della pellicola termoplastica autoportante presentano proprietà diverse tra loro, ossia presentano l'una un'aumentata capacità di adesione nei confronti della composizione sigillante e l'altra uno scorrimento migliorato verso la camera di vulcanizzazione, ottenibili secondo uno o più dei trattamenti sopra considerati.

La pellicola termoplastica autoportante in accordo all'invenzione può essere monostrato o multistrato, per esempio bi-strato.

Preferibilmente detta pellicola termoplastica autoportante è un monostrato.

Preferibilmente detto monostrato è costituito essenzialmente da una poliolefina, o da due o più poliolefine in miscela, in cui l' almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

5 Preferibilmente detto monostrato è costituito da 1 a 50%, preferibilmente da 10 a 40%, più preferibilmente da 15 a 35% in peso, di uno o più polimeri polari scelti tra polivinilacetato, copolimeri etilene-vinilacetato, EVOH, polivinilacetato ad alto grado di idrolisi, polivinilalcol (PVA, PVOH) o loro miscele, il complemento al 100% in peso essendo costituito da una poliolefina o da due o più poliolefine in miscela.

10 In una realizzazione preferita detto monostrato può comprendere un agente che facilita lo scorrimento (slip agent) o in alternativa detto monostrato può essere rivestito, su una o entrambe le facce, con una composizione comprendente un agente che facilita lo scorrimento.

Preferibilmente, la superficie della pellicola termoplastica autoportante monostrato a contatto con la composizione sigillante può essere trattata in modo da aumentarne la capacità di adesione, ad
15 esempio con un trattamento corona o con un trattamento al plasma.

Preferibilmente, nel caso in cui il composito sigillante venga applicato allo pneumatico crudo, a superficie della pellicola termoplastica autoportante monostrato che si trova in posizione radialmente più interna nello pneumatico, cioè quella che durante il processo di vulcanizzazione dello pneumatico è esposta alla camera di vulcanizzazione, è rivestita con una composizione che facilita lo scorrimento.

20 Preferibilmente, le due superfici esterne della pellicola termoplastica autoportante monostrato presentano proprietà diverse tra loro, ad esempio nel caso in cui il composito sigillante venga applicato allo pneumatico crudo, esse presentano l'una un' aumentata capacità di adesione nei confronti della composizione sigillante e l'altra uno scorrimento migliorato verso la camera di vulcanizzazione, ottenibili secondo uno o più dei trattamenti sopra considerati.

25 Preferibilmente detta pellicola termoplastica autoportante è un multistrato.

Preferibilmente detto multistrato è costituito da 1 a 50%, preferibilmente da 10 a 40%, più preferibilmente da 15 a 35% in peso, di uno o più polimeri polari scelti tra polivinilacetato, copolimeri etilene-vinilacetato, EVOH, polivinilacetato ad alto grado di idrolisi, polivinilalcol (PVA, PVOH) o loro miscele, il complemento al 100% in peso essendo costituito da almeno una o più poliolefine in miscela,
30 in cui l' almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

Nel caso in cui il composito sigillante venga applicato allo pneumatico crudo, la superficie della pellicola autoportante multistrato, che si trova in posizione radialmente più interna nello pneumatico, cioè quello che durante il processo di vulcanizzazione dello pneumatico giunge a contatto con la camera di vulcanizzazione può comprendere o essere rivestito, sulla superficie esposta alla camera di vulcanizzazione, con una composizione che facilita lo scorrimento e/o opzionalmente l'altra superficie, quella a contatto con la composizione sigillante può essere trattata in modo da aumentarne l'energia superficiale e dunque la capacità di adesione, ad esempio con un trattamento corona o con un trattamento al plasma.

Preferibilmente, la superficie della pellicola termoplastica autoportante multistrato a contatto con la composizione sigillante può essere stampata in modo da rendere lo pneumatico più riconoscibile; preferibilmente possono essere depositi più strati di colore e uno strato di metallo, preferibilmente alluminio, per far risaltare la stampa e proteggere il colore dal contatto con la composizione sigillante. Opzionalmente, un trattamento di laccatura può essere applicato direttamente dopo la stampa o dopo il processo di metallizzazione.

Preferibilmente, nel caso in cui il composito sigillante venga applicato allo pneumatico crudo, la superficie della pellicola termoplastica autoportante multistrato che si trova in posizione radialmente più interna nello pneumatico, cioè quella che durante il processo di vulcanizzazione dello pneumatico è esposta alla camera di vulcanizzazione, è rivestita con una composizione che facilita lo scorrimento. Preferibilmente la superficie della pellicola termoplastica autoportante non a contatto con la composizione sigillante, può essere metallizzata, o metallizzata e stampata, o metallizzata, stampata e laccata, o stampata e laccata, o solo laccata per rendere lo pneumatico più riconoscibile e per modificare le proprietà di attrito superficiale, favorendo lo scivolamento della camera di vulcanizzazione.

Preferibilmente, le due superfici esterne o i due strati superficiali della pellicola termoplastica autoportante multistrato presentano proprietà diverse tra loro, ad esempio nel caso in cui il composito sigillante venga applicato allo pneumatico crudo, esse presentano l'una un'augmentata capacità di adesione nei confronti della composizione sigillante e l'altra uno scorrimento migliorato verso la camera di vulcanizzazione, ottenibili secondo uno o più dei trattamenti e/ o composizioni sopra considerati.

Agenti adatti per facilitare lo scorrimento sono per esempio ammidi primarie sia mono insature, per esempio erucammide e oleammide, che sature, come per esempio stearamide e beenamide; altri agenti adatti sono ammidi secondarie, come per esempio stearyl erucammide e oleil palmitammide, e bis-ammidi, come per esempio etilene bis stearamide; preferibilmente sono ammidi primarie.

Ancor più preferibilmente tali agenti adatti a facilitare lo scorrimento sono presenti in quantità da 0.01% a 1.0% in peso rispetto al peso totale della pellicola termoplastica autoportante.

La Richiedente ha sorprendentemente trovato che le poliolefine componenti della presente pellicola termoplastica, nonostante presentino temperature di fusione in generale ben al di sotto di quelle consigliate nello stato dell'arte (ad esempio, per le poliolefine Exxon LDPE LD 150AC, Exxon LL 1201 KG, Exxon Enable 20-05 HH ed Exxon Exceed 1012 MK tali temperature variano da 109 a 123°C (peak melting point Exxon Method), e sono di molto inferiori ai 170°C, o dell'intervallo tra 180°C e 260°C consigliato ad esempio nella domanda di brevetto US2012/0180923 sopra citata, non risentono negativamente delle condizioni di vulcanizzazione, non manifestano alterazioni delle prestazioni di sigillatura né rovinano la camera di vulcanizzazione.

Sorprendentemente, nel caso in cui il composito sigillante venga applicato allo pneumatico crudo, le presenti pellicole elastomeriche autoportanti, a base di poliolefine come precedentemente definite, non solo non risentono negativamente delle elevate temperature di riscaldamento applicate nel processo di produzione ma addirittura mostrano prestazioni di sigillatura migliorate.

La pellicola termoplastica autoportante del presente composito sigillante è ulteriormente caratterizzata da uno o più dei seguenti parametri:

a) un carico per allungamento a rottura superiore a 15 MPa, preferibilmente superiore a 20 MPa e/o un carico per allungamento al 5% superiore a 6 MPa, preferibilmente superiore a 8 MPa, più preferibilmente compreso tra 9 e 16 MPa, valutato secondo ASTM D882 su provino di larghezza 12,57 mm deformato alla velocità di 500 mm/min a 23°C;

b) un allungamento a rottura (AR) superiore al 100% nella direzione longitudinale, preferibilmente superiore al 150%, più preferibilmente uguale o superiore al 200%, valutato secondo ASTM D882 su provino di larghezza 12,57 mm deformato alla velocità di 500 mm/min a 23°C;

c) una forza elastica residua per centimetro lineare di larghezza (tensione elastica residua) della pellicola dopo circa 5 minuti dal raggiungimento della deformazione del 50% generalmente inferiore a 3,6 N/cm, preferibilmente inferiore a 3,0 N/cm, più preferibilmente inferiore a 2,8 N/cm, preferibilmente compresa tra 2,75 e 1,75 N/cm.

Preferibilmente la pellicola presenta una forza elastica residua dopo circa 5 minuti dal raggiungimento della deformazione del 50%, normalizzata rispetto allo spessore, preferibilmente inferiore a 20 MPa, 14 MPa, a 12 MPa, preferibilmente compresa tra 11 e 7 MPa.

Preferibilmente la pellicola presenta una forza per un allungamento del 5% per centimetro lineare superiore a 1,5 N/cm, preferibilmente superiore a 2 N/cm, più preferibilmente compresa tra 2,25 e 4 N/cm.

La forza elastica residua è stata misurata secondo il metodo descritto nella parte sperimentale (Test di forza residua) su di un provino di 20 mm di larghezza e 200 mm di lunghezza, di spessore nominale compreso tra 10 e 100 μm .

Secondo le esperienze della Richiedente, successivamente alla conformazione la pellicola termoplastica rimane in uno stato deformato imposto dalla nuova geometria. La reazione della pellicola a questa deformazione imposta è di tipo viscoelastico: si produce cioè uno sforzo che si oppone alla deformazione e che, dopo una diminuzione iniziale, rimane sostanzialmente costante col tempo.

La Richiedente ha trovato che nel caso in cui il composito sigillante venga applicato allo pneumatico crudo per la pellicola poliolefinica termoplastica esiste un valore soglia al di sotto del quale la tensione elastica residua non opera più nel senso di deformare lo pneumatico crudo o provocare il distacco degli strati radialmente interni. Difatti, ad una diminuzione contenuta della forza residua della pellicola che si verifica passando dal Nylon 6 dell'arte nota, caratterizzata da una forza residua nell'ordine di 4 N/cm (per cm di larghezza del campione) dopo circa 5 minuti dalla deformazione del 50%, alla poliolefina secondo l'invenzione, avente nello stesso test una forza residua ad esempio non superiore a 3,0 N/cm, corrisponde un marcato aumento della stabilità del crudo.

La Richiedente ha infatti verificato che con la pellicola termoplastica a base di poliolefina della presente invenzione si è raggiunta una stabilità dello pneumatico crudo più prolungata nel tempo rispetto alla stabilità della pellicola a base di poliammide.

Vantaggiosamente ciò consente maggior flessibilità nei tempi di gestione dei pneumatici crudi tra la conformazione e la vulcanizzazione e/o una ridotta necessità di onerosi e complessi fissaggi della giunta della pellicola.

Preferibilmente, la pellicola termoplastica autoportante presenta una tensione elastica residua, per centimetro di larghezza, generalmente inferiore a 3,6 N/cm, preferibilmente inferiore a 3,0 N/cm, più preferibilmente inferiore a 2,5 N/cm, misurata trazionando un provino tranciato longitudinalmente dalla pellicola stessa, di 20 mm di larghezza e 200 mm di lunghezza a 23°C, dopo essere stata precaricata a 0,4 N, alla velocità di 500 mm/min, fino ad un allungamento imposto predeterminato, dell'ordine del 20% - 50%, e mantenendo poi lo stato deformato per 5 minuti.

Preferibilmente, detta pellicola termoplastica autoportante prima della conformazione presenta uno spessore inferiore a 100 μm , più preferibilmente inferiore a 50 μm , a 40 μm o a 30 μm .

Preferibilmente, detta pellicola termoplastica autoportante prima della conformazione presenta uno spessore superiore a 10 μm , a 15 μm , a 20 μm .

Preferibilmente, detta pellicola termoplastica autoportante prima della conformazione presenta uno spessore compreso tra 10 μm e 50 μm , preferibilmente tra 15 e 40 μm , più preferibilmente tra 20 e 30 μm .

Preferibilmente, nello pneumatico finito, detta pellicola termoplastica autoportante presenta uno
5 spessore inferiore a 50 μm o 40 μm o 30 μm o 20 μm o 15 μm .

Preferibilmente, nello pneumatico finito, detta pellicola termoplastica autoportante presenta uno spessore superiore a 7 μm o 10 μm o 15 μm o 20 μm .

Preferibilmente, nello pneumatico finito, detta pellicola termoplastica autoportante presenta uno spessore compreso tra 7 μm e 40 μm , preferibilmente tra 10 μm e 30 μm .

10 Le pellicole autoportanti in poliolefina usate nello pneumatico della presente invenzione sono generalmente di spessore superiore a quelle in poliammide della tecnica nota. Nonostante si ritenesse che questo maggior spessore avrebbe potuto ostacolare la cooperazione della pellicola nell'azione sigillante, si è invece riscontrato che dà luogo a prestazioni di sigillatura sorprendentemente migliorate. Durante il confezionamento della carcassa dello pneumatico, il composito sigillante può venir applicato
15 per primo sul tamburo di confezione secondo una forma anulare ottenuta mediante una giunzione realizzata alle estremità del composito sigillante.

Preferibilmente, la giunzione realizzata alle estremità del composito sigillante è consolidata con una pellicola adesiva ottenuta per accoppiamento di un adesivo ad una pellicola termoplastica autoportante, preferibilmente simile o uguale a quella usata nel composito sigillante stesso. In tal modo
20 si evita una concentrazione di stress in corrispondenza del bordo della pellicola adesiva stessa, e si riducono le possibilità di distacco della pellicola adesiva dopo conformazione e di lacerazione locale della pellicola autoportante vicino al bordo della pellicola adesiva.

La successiva conformazione toroidale della struttura di carcassa e del composito sigillante ad essa radialmente interno comporta una dilatazione radiale sia dello strato di composizione sigillante che
25 della pellicola termoplastica autoportante. Le sopra citate caratteristiche dimensionali e di materiale relative alla pellicola termoplastica autoportante sono tali da consentire la deformazione elastoplastica senza rotture della pellicola o della giunzione, durante la conformazione dello pneumatico. Il composito sigillante dovrà quindi essere in grado di accompagnare in estensione e forma tale conformazione.

Le caratteristiche della pellicola sopra citate sono tali da mantenerne l'integrità non solo per quanto
30 concerne l'espansione (conformazione) dello pneumatico ma anche durante il riscaldamento (vulcanizzazione e stampo): la presente pellicola autoportante, nonostante le temperature di fusione delle poliolefine siano inferiori a quelle degli altri materiali impiegati nella tecnica nota per analoghe

pellicole, sorprendentemente non si danneggia e non contamina la camera di vulcanizzazione (bladder).

Le caratteristiche della pellicola sopra citate sono tali da permetterle di supportare il proprio peso e quello dello strato sigillante su di essa disposto, senza deformarsi eccessivamente sia durante il trasporto e sia nelle manipolazioni del composito sigillante, ad esempio verso il tamburo di confezione sul quale esso deve essere applicato. Lo strato di composizione sigillante tenderebbe invece a deformarsi sotto il proprio peso se non fosse appoggiato su alcun supporto.

A tal proposito, la Richiedente ha osservato che in alcune tipologie di impianti, comprendenti macchine operanti a velocità diverse, in particolare comprendenti apparecchiature di svolgimento - che srotolano la bobina di composito, rimuovono e riavvolgono la seconda pellicola protettiva - come definita nel seguito- e dispositivi di taglio, dove il composito sigillante viene tagliato a misura, è vantaggioso nello svolgimento del composito sigillante creare un festone (polmone) per ammortizzare le variazioni di velocità di movimentazione del composito sigillante.

In tal caso, è particolarmente importante che la pellicola termoplastica autoportante abbia un modulo sufficientemente elevato da non subire deformazioni e stiramenti superiori all'1% che ne altererebbero troppo le dimensioni, producendo di fatto un semilavorato non più adatto all'applicazione sul tamburo e alla giunta. Indicativamente a livello produttivo sono accettabili tolleranze di lunghezza dei semilavorati in generale dell'ordine di circa ± 2.5 mm pari a circa $\pm 0,15\%$.

Inoltre se la pellicola non fosse abbastanza stabile dimensionalmente, dopo essere stata significativamente stirata e tagliata, si contrarrebbe, portando la composizione sigillante a contatto con i dispositivi di trasporto del composito sigillante, sporcandoli e danneggiando il materiale stesso.

La stabilità dimensionale del composito sigillante è correlata alla rigidità della pellicola autoportante, rigidità qui espressa in termini di modulo al 5%.

Grazie alla maggior efficienza nella sigillatura, rispetto al composito sigillante con pellicola poliammidica nel presente composito sigillante è possibile ridurre vantaggiosamente lo spessore di composizione sigillante pur mantenendo la stessa efficienza di sigillatura.

Preferibilmente, detto strato di composizione sigillante del composito sigillante prima della conformazione presenta uno spessore inferiore a circa 8 mm, preferibilmente inferiore a 7 mm, più preferibilmente inferiore a 6 mm.

Preferibilmente, detto strato di composizione sigillante prima della conformazione presenta uno spessore superiore a circa 2 mm, preferibilmente superiore a 2,5 mm, più preferibilmente superiore a 3,5 mm, preferibilmente compreso tra 4 e 5,5 mm.

Ai fini della presente invenzione la composizione della composizione sigillante non è particolarmente limitante: ad esempio può essere una delle composizioni descritte nel documento WO2009143895 oppure nel documento WO2013093608 a nome della Richiedente.

A titolo esemplificativo la composizione sigillante può comprendere almeno

- 5 (a) da 55 a 95 phr di almeno un elastomero naturale o sintetico,
(b) da 5 a 45 phr di almeno un elastomero pre-reticolato;
(c) da 1 a 40 phr di almeno un filler rinforzante;
(d) da 5 a 150 phr di almeno una resina adesivante.

Preferibilmente, la composizione sigillante comprende almeno:

- 10 (a) da 40 a 90 phr di elastomero poliisoprene
da 0 a 45 phr di elastomero stirene –butadiene
da 0 a 50 phr di copolimero a blocchi stirene –diene-stirene,
(b) da 5 a 45 phr di elastomero pre-reticolato;
(c) da 1 a 40 phr di almeno un filler rinforzante, preferibilmente scelto tra nero di carbonio, silice
15 o talco;
(d) da 10 a 80 phr di una resina adesivante,
(e) da 0,1 a 6 phr di un vulcanizzante, preferibilmente un perossido o una molecola comprendente zolfo.

Più preferibilmente, la composizione sigillante comprende almeno:

- 20 (a) da 50 a 90 phr di elastomero poliisoprene
da 5 a 45 phr di elastomero stirene –butadiene
da 0 a 50 phr di copolimero a blocchi stirene – isoprene-stirene,
(b) da 5 a 45 phr di un elastomero pre-reticolato butadiene-stirene;
(c) da 1 a 20 phr di almeno un filler rinforzante, preferibilmente scelto tra nero di carbonio, silice
25 o talco;
(d) da 20 a 50 phr di una resina adesivante,
(e) da 0,2 a 6 phr di un vulcanizzante, preferibilmente un perossido o una molecola comprendente zolfo.

Preferibilmente la composizione sigillante comprende uno o più plastificanti quali uno o più oli o
30 polimeri liquidi di uso comune nel settore (extender oils) in quantità complessiva inferiore a 200 phr, più preferibilmente inferiore a 100 phr, ancor più preferibilmente inferiore a 80 phr.

Esempi di oli plastificanti sono oli poliolefinici, oli paraffinici oli naftenici, oli aromatici, oli minerali e loro miscele.

La composizione sigillante può inoltre comprendere da 0.05 phr a 5 phr di almeno un peptizzante.

Preferibilmente la composizione sigillante ha un valore di modulo dinamico G^* misurato a 10 Hz e a 60°C superiore a 0,03 MPa, più preferibilmente superiore a 0,04 MPa, ancor più preferibilmente superiore a 0,06 MPa.

- 5 Preferibilmente la composizione sigillante ha un valore di modulo dinamico G^* compreso tra 0,05 e 0,15 MPa, più preferibilmente tra 0,06 e 0,09 MPa. Preferibilmente il tan delta è compreso tra 0,25 e 0,6.

La composizione e lo spessore dello strato di composizione sigillante vengono scelti, preferibilmente nell'ambito delle caratteristiche sopra citate, in relazione al tipo di pneumatico da produrre in modo da
10 fornire le caratteristiche viscoelastiche e l'appiccicosità ottimali per ogni condizione di impiego dello pneumatico stesso.

La Richiedente si infatti è preoccupata di applicare l'invenzione a pneumatici per veicoli a quattro ruote per uso su strada, quali pneumatici adatti ad equipaggiare auto di media e alta cilindrata per trasporto persone (misure della corda da 195 mm a 245 mm) ma senza alcun pregiudizio l'invenzione è adatta
15 anche a pneumatici per piccole utilitarie o pneumatici ad elevate prestazioni (HP high performances - UHP ultra high performances) con misure di corda ad esempio da 145 mm a 355 mm. Con i dovuti adattamenti la presente invenzione potrà applicarsi a pneumatici per veicoli diversi quali motocicli o veicoli da carico pesante per trasporto di persone o cose.

Preferibilmente, lo pneumatico dell'invenzione è uno pneumatico invernale.

- 20 Preferibilmente, nello pneumatico finito, detto strato di composizione sigillante presenta uno spessore superiore a circa 2,0 mm e/o inferiore a 6 mm, più preferibilmente inferiore a 4 mm, preferibilmente tra 2,5 mm e 4,0 mm.

Detto composito sigillante è posto nella posizione radialmente più interna dello pneumatico a coprirne tutto lo sviluppo circonferenziale per un'estensione assiale (o trasversale) almeno del 60%, del 70%,
25 del 80% o del 90% della porzione di corona dello pneumatico.

Preferibilmente il composito sigillante si estende simmetricamente da entrambi i lati del piano equatoriale dello pneumatico.

Preferibilmente tale composito si estende assialmente per almeno tutta la porzione di corona dello pneumatico.

- 30 In alternativa, il composito sigillante si estende oltre la porzione di corona, preferibilmente nella zona dei bordi e dei fianchi, fino ad arrivare alle strutture di tallone.

Per "porzione di corona" di un pneumatico si intende la porzione della struttura di pneumatico corrispondente alla regione dove è presente la fascia battistrada. A titolo indicativo, l'estensione dello

sviluppo assiale della porzione di corona può essere individuata dalla distanza che intercorre tra due segmenti perpendicolari alla fascia battistrada partenti dai bordi della fascia battistrada stessa.

Le caratteristiche tensili e lo spessore della pellicola termoplastica autoportante, così come le caratteristiche viscoelastiche e di appiccicosità della composizione sigillante ed il suo spessore sono predisposte in modo tale che il composito reagisca alla fuoriuscita dell'elemento perforante con un'azione sigillante efficace in relazione alle dimensioni dello pneumatico ed alla sua destinazione d'uso.

Inoltre la pellicola termoplastica autoportante consente facilmente, dopo vulcanizzazione, la rilevazione visiva di eventuali perforazioni anche ad occhio nudo, più agevolmente rispetto a precedenti pellicole di analogo impiego.

Preferibilmente, il composito sigillante comprende due listini in materiale elastomerico ciascuno applicato, nello pneumatico, in corrispondenza di un rispettivo bordo circonferenziale. Ciascun listino in materiale elastomerico presenta una porzione assialmente interna, radialmente interna al composito sigillante e disposta a contatto con detto composito sigillante ed una porzione assialmente esterna disposta a contatto con il liner, se presente.

Preferibilmente, lo pneumatico dell'invenzione comprende un liner.

Preferibilmente, lo strato di composizione sigillante presenta uno sviluppo assiale maggiore dello sviluppo assiale della pellicola termoplastica autoportante ed in cui ciascun listino in materiale elastomerico è a contatto con detto strato di composizione sigillante e con detta pellicola termoplastica autoportante in modo da racchiudere e trattenere lateralmente la composizione sigillante.

I listini garantiscono l'adesione laterale del composito sigillante al liner.

I bordi assialmente opposti della pellicola termoplastica autoportante sono mantenuti aderenti alla composizione sigillante dal sormonto di ogni listino, il quale aderisce alla rispettiva estremità laterale della composizione sigillante stesso.

I listini laterali in composizione elastomerica contengono il materiale durante la conformazione dello pneumatico e la vulcanizzazione, quando la pressione interna allo stampo preme la carcassa contro le pareti interne dello stampo stesso.

I medesimi listini impediscono inoltre che, durante la conformazione dello pneumatico, la pellicola termoplastica autoportante si stacchi dalla composizione sigillante in corrispondenza di propri bordi circonferenziali assialmente opposti.

Il composito sigillante viene generalmente fornito ed alimentato in forma di composito sigillante multistrato.

Il composito sigillante multistrato comprende oltre al composito sigillante come precedentemente descritto, una seconda pellicola, protettiva rimovibile, che ricopre la superficie della composizione sigillante opposta rispetto alla superficie che aderisce alla prima pellicola termoplastica autoportante. Questa seconda pellicola protettiva preserva l'integrità della composizione sigillante e impedisce l'adesione del composito sigillante a sé stesso, quando avvolto in bobina, o alle parti della macchina nella fase di srotolamento. Questa seconda pellicola protettiva viene poi rimossa, generalmente prima della fase di taglio, senza danneggiare l'integrità della composizione sigillante.

Generalmente, la seconda pellicola protettiva presenta uno spessore inferiore a 100 μm , preferibilmente inferiore a 50 μm .

Preferibilmente, la seconda pellicola protettiva è di larghezza superiore a quella della pellicola termoplastica e anche a quella della composizione sigillante, più preferibilmente è di larghezza superiore anche alla larghezza totale del semilavorato, comprendente preferibilmente anche i listini elastomerici.

Preferibilmente la seconda pellicola comprende, più preferibilmente è costituita da, materiali polimerici quali poliolefine, poliesteri, poliammidi, policarbonati, polivinilcloruri, generalmente resi antiadesivi con uno strato di polimero siliconico o fluorurato, oppure è una poliolefina fluorurata come per esempio un politetrafluoroetilene, che non richiede trattamenti anti-adesivizzanti. Preferibilmente la pellicola protettiva è in poliestere siliconato, vale a dire in poliestere anti-adesivizzato con un trattamento siliconico.

Preferibilmente, detto composito può comprendere anche i due listini in materiale elastomerico ciascuno applicato in corrispondenza di un rispettivo bordo del composito sigillante.

In alternativa, detti due listini possono essere applicati in una fase successiva, nella confezionatrice al momento del taglio, o durante il trasporto sui nastri, o sul tamburo di confezionamento di prima fase.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi appariranno maggiormente dalla descrizione dettagliata di una forma d'esecuzione preferita, ma non esclusiva, di uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli comprendente un composito sigillante, in accordo con la presente invenzione.

Tale descrizione verrà esposta qui di seguito con riferimento agli uniti disegni, forniti a solo scopo indicativo e, pertanto, non limitativo, nei quali:

- la figura 1 mostra schematicamente in semisezione radiale uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli;
- la figura 2 mostra una sezione di un composito sigillante associato a due listini in materiale elastomerico e destinato a formare parte dello pneumatico auto-sigillante di figura 1;

- la figura 3 rappresenta una sezione di un composito sigillante multistrato comprendente il composito sigillante della figura 2 e una seconda pellicola protettiva rimovibile;

- la figura 4 è la rappresentazione grafica comparativa del rilassamento allo sforzo di due pellicole autoportanti, una a base poliammidica (arte nota Esempio comparativo C) e l'altra a base poliolefina (secondo l'invenzione, ex. 1);

- la figura 5 è una fotografia che mostra le corrugazioni della pellicola autoportante, la deformazione e il distacco della giunta di un semilavorato crudo comprendente un composito sigillante con pellicola poliammidica;

- le figure 6a e 6b sono fotografie che inquadrano corrispondenti porzioni di uno pneumatico comparativo (6a pellicola in poliammide C) e di uno pneumatico dell'invenzione (6b pellicola in poliolefina), e mostrano che i fori sono decisamente più evidenti nello pneumatico dell'invenzione.

Nella figura 1 con il numero di riferimento 1 è indicato uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli, il quale comprende generalmente una struttura di carcassa 2 comprendente almeno una tela di carcassa 3 presentante lembi terminali rispettivamente opposti impegnati a rispettive strutture anulari di ancoraggio 4, eventualmente associate a riempitivi elastomerici 4a, integrate nelle zone 5 usualmente identificate con il nome di "talloni". L'almeno una tela di carcassa 3 comprende una pluralità di cordicelle di rinforzo tessili o metalliche disposte parallele una all'altra ed almeno parzialmente ricoperte di uno strato di materiale elastomerico.

Alla struttura di carcassa 2 è associata una struttura di cintura 6 comprendente uno o più strati di cintura, collocati in sovrapposizione radiale l'uno rispetto l'altro e rispetto alla tela di carcassa 3, aventi cordicelle di rinforzo tipicamente metalliche.

Tali cordicelle di rinforzo possono avere orientamento incrociato rispetto alla direzione di sviluppo circonferenziale dello pneumatico 1.

In posizione radialmente esterna alla struttura di cintura 6 è applicata una fascia battistrada 7 in composizione elastomerica, come altri semilavorati costitutivi dello pneumatico 1.

Sulle superfici laterali della struttura di carcassa 2, estendendosi ciascuna da uno dei bordi laterali della fascia battistrada 7 fino in corrispondenza della rispettiva struttura anulare di ancoraggio ai talloni 5, sono inoltre applicati in posizione assialmente esterna rispettivi fianchi 8 in composizione elastomerica.

Una superficie radialmente interna dello pneumatico 1 è inoltre preferibilmente internamente rivestita da uno strato di materiale elastomerico sostanzialmente impermeabile all'aria o cosiddetto liner 9.

Nella forma realizzativa illustrata nella figura 1 lo pneumatico 1 è del tipo per autoveicoli.

Tipicamente in questo caso la struttura di cintura 6 comprende ulteriormente almeno uno strato radialmente esterno comprendente cordicelle tessili o metalliche o in combinazione tessili/metalliche, disposte secondo un angolo sostanzialmente nullo rispetto alla direzione di sviluppo circonferenziale dello pneumatico.

5 In accordo con forme realizzative alternative della presente invenzione, lo pneumatico 1 è del tipo destinato ad un uso per veicoli pesanti.

In accordo con ulteriori forme realizzative della presente invenzione, lo pneumatico 1 è per motoveicoli. Il profilo della sezione retta dello pneumatico per motoveicoli (non illustrato) presenta un'elevata curvatura trasversale in quanto deve garantire una sufficiente area d'impronta in tutte le condizioni di inclinazione del motoveicolo. La curvatura trasversale è definita dal valore del rapporto fra la distanza
10 f del colmo del battistrada dalla linea passante per le estremità lateralmente opposte del battistrada stesso, misurata sul piano equatoriale dello pneumatico, e la larghezza C definita dalla distanza fra le estremità lateralmente opposte del battistrada stesso. Con pneumatico ad elevata curvatura trasversale si indica uno pneumatico il cui rapporto di curvatura trasversale (f/C) è di almeno 0.20.

15 Lo pneumatico auto-sigillante 1 secondo l'invenzione comprende inoltre uno strato di composizione sigillante 10 disposto in corrispondenza di una zona di corona dello pneumatico 1 ed in posizione radialmente interna rispetto al liner 9. Lo strato di composizione sigillante 10 si estende per l'intero sviluppo circonferenziale dello pneumatico 1. Lo strato di composizione sigillante 10 presenta preferibilmente uno spessore massimo " t_1 " in corrispondenza sostanzialmente del piano equatoriale
20 "X" dello pneumatico finito 1, ovvero stampato e vulcanizzato, e si assottiglia verso le estremità assiali della zona di corona (figura 1). Preferibilmente, detto spessore massimo " t_1 " è compreso tra circa 2 mm e circa 6 mm ancor più preferibilmente tra circa 2,5 mm e 4,0 mm.

Nella presente descrizione con il termine phr (acronimo di "parts per hundred of rubbers") si intendono indicare parti in peso per 100 parti in peso di base elastomerica totale. Per il calcolo di 100 parti di
25 base elastomerica totale non si considerano eventuali additivi (come eventuali resine elastomeriche oppure oli di estensione).

La composizione sigillante comprende, secondo una prima realizzazione preferita, da 55 a 95 phr di uno o più elastomeri naturali o sintetici, da 5 a 45 phr di un elastomero prereticolato, da 5 a 50 phr di almeno una resina adesivante e da 1 a 40 phr di almeno un filler rinforzante. Secondo una
30 realizzazione particolarmente preferita la composizione sigillante comprende inoltre da 25 a 65 phr di plastificante (olio o polimero liquido), da 0.05 phr a 1 phr di almeno un peptizzante e da 0,1 a 6 phr di almeno un agente di reticolazione; inoltre la composizione sigillante può comprendere da circa 1 phr a circa 20 phr di almeno un agente omogeneizzante.

Secondo una seconda realizzazione preferita, la composizione sigillante comprende, da 20 phr a 100 phr di almeno un elastomero termoplastico stirenico insaturo, da 0 a 80 phr di almeno un elastomero sintetico o naturale, da 20 a 200 phr, preferibilmente da 30 phr a 150 phr, di almeno una resina adesivante, da 0,1 a 6 phr di almeno un agente di reticolazione, da 10 phr a 200 phr, preferibilmente da 20 phr a 60 phr, di plastificante (olio o polimero liquido), e preferibilmente da 1 a 40 phr, preferibilmente da 5 a 30 phr, di almeno una carica rinforzante.

Secondo una forma di realizzazione preferita la composizione sigillante può inoltre comprendere da circa 1 phr a circa 20 phr di almeno un agente omogeneizzante. In una ulteriore forma realizzativa la composizione sigillante può inoltre comprendere da 0.05 phr a 5 phr di almeno un peptizzante.

Preferibilmente, gli elastomeri sintetici o naturali inclusi nella composizione sigillante possono essere selezionati tra quelli comunemente utilizzati tra i materiali elastomerici reticolabili con zolfo o perossidi, che sono particolarmente adatti per la produzione di pneumatici, ossia dai polimeri o copolimeri elastomerici con una catena non satura avente una temperatura di transizione vetrosa (Tg) generalmente al di sotto di 20°C, preferibilmente nell'intervallo da 0°C a -110°C. Questi polimeri o copolimeri possono essere di origine naturale o possono essere ottenuti tramite polimerizzazione in soluzione, polimerizzazione in emulsione o polimerizzazione in fase gassosa di una o più diolefine coniugate, opzionalmente miscelate con almeno un comonomero selezionato tra monovinilareni e/o comonomeri polari in una quantità non superiore al 60% in peso. Le diolefine coniugate contengono generalmente da 4 a 12, preferibilmente da 4 a 8 atomi di carbonio e possono essere selezionate, ad esempio, nel gruppo comprendente: 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, 3-butil-1,3-ottadiene, 2-fenil-1,3-butadiene, o loro miscele. 1,3-Butadiene o isoprene sono particolarmente preferiti.

I comonomeri polari che possono essere eventualmente utilizzati possono essere selezionati, ad esempio, tra: vinilpiridina, vinilchinolina, esteri di acido acrilico e acido alchilacrilico, nitrili, o loro miscele, come, ad esempio, metil acrilato, etil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, acrilonitrile, o loro miscele.

Preferibilmente, l'elastomero sintetico o naturale incluso nella composizione sigillante può essere selezionato, ad esempio, tra: cis-1,4-poliisoprene (gomma naturale o sintetica, preferibilmente gomma naturale), 3,4-poliisoprene, polibutadiene (in particolare polibutadiene con un contenuto elevato di 1,4-cis), copolimeri isoprene / isobutene eventualmente alogenati, copolimeri 1,3-butadiene / acrilonitrile, copolimeri stirene / 1,3-butadiene, copolimeri stirene / isoprene / 1,3-butadiene, copolimeri stirene / 1,3-butadiene / acrilonitrile, o loro miscele.

Secondo una forma di realizzazione preferita, l'elastomero pre-reticolato è un copolimero butadiene-stirene prodotto con un processo di polimerizzazione in emulsione a caldo, con un contenuto di stirene dal 2 al 50% in peso, preferibilmente dal 15% al 35%. Particolarmente preferiti sono i gradi SBR1009, 1009AF e 4503C prodotti da Lion Elastomers.

5 Secondo una forma di realizzazione preferita, l'elastomero termoplastico stirenico insaturo è un polimero stirene – diene – stirene, preferibilmente scelto tra copolimero a blocchi stirene /butadiene /stirene (SBS), stirene /isoprene /stirene (SIS), stirene/ butadiene/ isoprene/ stirene (SBIS), e loro miscele, comprendenti opzionalmente anche i corrispondenti elastomeri termoplastici diblocco, quali stirene-butadiene (SB) e stirene-isoprene (SI). Particolarmente preferiti sono il copolimero a blocchi
10 stirene/ isoprene/ stirene o miscele di uno o più elastomeri termoplastici stirenici insaturi contenenti almeno il 50% di copolimero a blocchi stirene/ isoprene/ stirene.

Preferibilmente il copolimero a blocchi ha un contenuto di stirene da circa 10% a circa 30%, più preferibilmente da circa 12% a circa 18%.

Preferibilmente il copolimero a blocchi ha una percentuale di "diblocco" inferiore a 70%, ancor più
15 preferibilmente inferiore a 60%.

Preferibilmente la percentuale di "diblocco" è compresa tra il 15% e il 55%.

Con percentuale di diblocco si intende la percentuale di polimero a blocchi costituito da due soli segmenti: uno polistirenico e uno elastomerico.

Sebbene tali "diblocchi" siano presenti nei polimeri a blocchi costituiti principalmente da tre segmenti
20 - stirene-elastomero-stirene e siano considerati come una impurezza dovuta alla non perfetta efficienza della "polimerizzazione vivente", la Richiedente ritiene che la presenza di diblocchi possa essere vantaggiosamente modulata al fine di migliorare le qualità della composizione sigillante.

Si ritiene che ad una maggiore percentuale di diblocco corrisponda una maggiore appiccicosità, ma minore modulo e minore coesione della composizione sigillante.

25 Particolarmente preferiti sono copolimeri a blocchi stirene/ isoprene/ stirene con un contenuto di stirene uguale o inferiore al 20% più preferibilmente compreso tra il 14% ed il 20%.

Tali copolimeri sono ad esempio commercializzati con il nome di Europrene® SOL T190, T9133 di Polimeri Europa, Vector® 4113, 4114 di Dexco Polymers, Kraton® D1111, D1112 e D1107J di Kraton.

Gli agenti adesivanti vantaggiosamente utilizzati nella presente invenzione possono essere scelti nel
30 gruppo delle resine idrocarburiche, resine a base fenolica, resine a base carbone, resine a base xilene e resine naturali come resine a base rosina o resine a base terpene, aventi un peso molecolare medio numerico compreso tra 200 e 50000, tipicamente tra 500 e 10000 e che provvede appiccicosità quando la resina viene mescolata con gomma naturale o sintetica.

Il suddetto peso molecolare medio numerico (Mn) può essere misurato secondo tecniche note nel settore, come, per esempio, mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC). Esempi di prodotti commerciali di resine idrocarburiche comprendono resine a base di petroli aromatici come PETCOAL prodotto da Tosoh Co., Ltd; resine a base di idrocarburi C5/C9 come PETROTACK prodotto da Tosoh Co; resine a base di idrocarburi C5 come Escorez® 1102 (prodotta da Exxon Mobil).

Esempi di resine a base fenolo comprendono resine a base alchilfenolo-formaldeide, e resine derivate modificate con rosina, resine a base alchilfenolo-acetilene, resine modificate alchilfenolo e terpene-fenolo. Esempi specifici indicati per marchio comprendono prodotti commerciali come RESINA SP-1068 (prodotto da SI GROUP Inc.) che è una resina octilfenolo-formaldeide, e KORESIN (prodotto da BASF Company) che è una resina p-t-butilfenolo-acetilene.

Esempi di resine a base carbone includono resine cumarone-indene. Esempi specifici comprendono prodotti commerciali, citati per marchio, come resine NOVARES C (prodotto da RUTGERS CHEMICAL GmbH) che sono resine sintetiche indene-cumarone (come NOVARES C10, C30, and C70).

Esempi di resine naturali sono le resine rosiniche e le resine terpeniche, che possono essere tal quali o modificate: esempi di queste classi sono le resine terpeniche DERCOLYTE prodotte da DRT, le resine derivate da acidi rosinici DERTOLINE, GRANOLITE e HYDROGRAL prodotte da DRT.

Esempi di resine a base xilene comprendono le resine xilene-formaldeide.

I suddetti agenti adesivanti possono essere utilizzati da soli o miscelati tra loro.

Adatti agenti di reticolazione sono zolfo o molecole contenenti zolfo, in presenza di composti contenenti zinco e acidi grassi, oppure perossidi.

Esempi specifici di molecole contenenti zolfo utilizzabili come agenti di reticolazione nei materiali sigillanti per la realizzazione di pneumatici auto-sigillanti sono lo zolfo elementare, tiurami, come il tetraisobutil tiurame disolfuro o il tetrabenzil tiurame disolfuro, o ditiolfosfati, come lo zinco dibutilditiolfosfato, o ditiocarbammati, come lo zinco dimetil ditiocarbammato, unitamente a ZnO o composti contenenti zinco, acidi grassi e sulfenamidi, come N-t-butil-2-benzotiazil sulfenammide (TBBS) o N-cicloesil-2-benzotiazil sulfenammide (CBS), o tiazoli, come 2,2'-ditiobis-(benzotiazolo) (MBTS).

Esempi specifici di perossidi utilizzabili come agenti di reticolazione nei materiali sigillanti per la realizzazione di pneumatici auto-sigillanti sono perossidi organici quali dicumil perossido (DCP), 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-perossi)esano (DBPH), bis-(2,4-diclorobenzoil) perossido (DCBP), di-t-butil-perossido.

Preferibilmente, viene utilizzato come agente di reticolazione un perossido, ancor più preferibilmente il 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-perossi)esano (DBPH).

Un esempio specifico di DBPH utilizzabile è una miscela di DBPH al 45% con Carbonato di Calcio e Silice commercializzata con il nome Luperox 101 XL45 da Arkema.

5 La quantità di perossido è preferibilmente compresa tra circa 0,1 phr e circa 6 phr.

La presenza di perossido o zolfo o di altro agente di reticolazione permette la parziale reticolazione chimica della composizione sigillante durante la vulcanizzazione dello pneumatico in modo da migliorare le caratteristiche di sigillatura dinamica dello strato di composizione sigillante.

10 Almeno una carica di rinforzo può essere aggiunta vantaggiosamente alla composizione sigillante di cui sopra, in una quantità generalmente da 1 phr a 40 phr, preferibilmente da 5 phr a 15 phr. La carica di rinforzo può essere selezionata tra quelle comunemente utilizzate per prodotti reticolati, in particolare per pneumatici, come ad esempio nero di carbonio, silice, allumina, alluminosilicati, carbonato di calcio, caolino o loro miscele. Sono particolarmente preferiti nero di carbonio, silice e loro miscele.

15 Almeno uno o più plastificanti possono essere aggiunti alla composizione sigillante scelti tra gli oli (extender oils) o i polimeri liquidi di uso comune nel settore, in quantità complessiva preferibilmente inferiore a 200 phr, più preferibilmente inferiore a 100 phr, ancor più preferibilmente inferiore a 80 phr. Esempi di oli plastificanti idonei sono oli poliolefinici, oli paraffinici oli naftenici, oli aromatici, oli minerali e loro miscele.

20 Esempi di idonei polimeri liquidi sono i polimeri liquidi a base butadiene (BR), isoprene (IR), isoprene / butadiene (IBR), stirene / butadiene (SBR), eventualmente idrossi ed epossî funzionalizzati, o polimeri liquidi naturali (NR) depolimerizzati.

25 Secondo una forma di realizzazione preferita, detta carica di rinforzo di nero di carbonio può essere selezionata tra quelli che hanno un'area superficiale non inferiore a 20 m²/g (determinata dal STSA - Area superficiale di spessore statistico - secondo ISO 18852:2005).

30 In posizione radialmente interna rispetto allo strato di composizione sigillante 10 e a contatto con detto strato di composizione sigillante 10 è disposta una pellicola termoplastica autoportante 11 in poliolefina. La pellicola termoplastica autoportante 11 si estende, come lo strato di composizione sigillante 10, per l'intero sviluppo circonferenziale dello pneumatico 1 e presenta una larghezza, ovvero un'estensione assiale, di poco inferiore all'estensione assiale di detto strato 10.

Preferibilmente, detta pellicola termoplastica autoportante 11 è costituita essenzialmente da una poliolefina caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM

D1238, 190°C/2.16 Kg), preferibilmente da un polietilene scelto tra quelli commercializzati con la denominazione di Exxon LL 1201 KG [LLDPE MFI 0.70 g/10min @190°C/2,16Kg; 1250 ppm slip agent], Exxon Enable 20-05 HH [m-PE MFI 0.50 g/10min @190°C/2,16Kg, no slip agent], Exxon Exceed 1012 MK [m-VLDPE MFI 0.50 g/10min @190°C/2,16Kg, 1000 ppm slip agent]) o loro miscele.

5 In alternativa, detta pellicola termoplastica autoportante 11 comprende almeno il 50%, almeno il 60%, almeno il 70%% di una poliolefina o più poliolefine.

In alternativa, detta pellicola termoplastica autoportante 11 è costituita da 1 a 50%, preferibilmente da 10 a 30%, più preferibilmente da 15 a 25% in peso, di uno o più polimeri polari scelti tra polivinilacetato, copolimeri etilene-vinilacetato, EVOH, polivinilacetato ad alto grado di idrolisi, polivinilalcol (PVA, PVOH) o loro miscele, il complemento al 100% in peso essendo costituito da una poliolefina o da due o più poliolefine in miscela.

Più preferibilmente la pellicola termoplastica autoportante 11 è una pellicola contenente complessivamente 80% di poliolefine e 20% di polivinilalcol, con MFI pari a 0,60 grammi per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg), picchi di fusione a 107°C, 119°C e 170°C (quest'ultimo relativo al PVOH) misurati come massimi nel tracciato DSC ottenuto in una scansione da 50°C a 200°C a 10°C/min.

Preferibilmente, la pellicola termoplastica autoportante 11 presenta un allungamento a rottura superiore al 100%, più preferibilmente superiore al 150%, ancor più preferibilmente uguale o superiore al 200% in direzione longitudinale, valutato secondo ASTM D882 su provino di larghezza 12,57 mm deformato alla velocità di 500 mm/min a 23°C

Preferibilmente, nello pneumatico finito, detta pellicola termoplastica autoportante 11 presenta uno spessore "t2" compreso tra circa 10 µm e circa 40 µm.

Lo strato di composizione sigillante 10 e la pellicola termoplastica autoportante 11 formano un composito sigillante 12. Il composito sigillante 12, quando un elemento acuminato (come ad esempio un chiodo) penetra nello pneumatico ed attraversa lo strato di composizione sigillante 10 e la pellicola termoplastica autoportante 11, è in grado di aderire all'oggetto in esso inserito e può inoltre fluire all'interno del foro quando tale oggetto viene rimosso, sigillando in tal modo il foro stesso e prevenendo la fuoriuscita dell'aria dallo pneumatico. Il composito sigillante 12 è facilmente perforabile dall'elemento acuminato pur mantenendo una deformabilità ed una appiccicosità tali da contribuire al trasferimento del composito sigillante durante l'espulsione dell'elemento acuminato. Le perforazioni così sigillate sono chiaramente visibili alla superficie del composito sigillante, attraverso la pellicola autoportante 11 (Fig. 6b).

Lo pneumatico 1 comprende inoltre preferibilmente due listini in materiale elastomerico 13, ciascuno disposto presso un bordo circonferenziale del composito sigillante 12. Una porzione assialmente interna 13a di ogni listino in materiale elastomerico 13 è preferibilmente sovrapposta al composito sigillante 12 ed è disposta in posizione radialmente interna a detto composito sigillante 12. Una
5 porzione assialmente esterna 13b di ogni listino in materiale elastomerico 13 giace a contatto con il liner 9. Per porzione assialmente interna 13a si intende una porzione più prossima ad un piano equatoriale "X" dello pneumatico 1 rispetto alla porzione assialmente esterna 13b.

Più in dettaglio, la porzione radialmente interna 13a a sua volta presenta preferibilmente una zona assialmente interna applicata direttamente sulla pellicola termoplastica autoportante 11 ed una zona
10 assialmente esterna applicata direttamente su una superficie dello strato di composizione sigillante 10. Infatti, lo strato di composizione sigillante 10 presenta preferibilmente uno sviluppo assiale maggiore dello sviluppo assiale della pellicola termoplastica autoportante 11. Ne deriva che ogni listino in materiale elastomerico 13 è a contatto sia con lo strato di composizione sigillante 10 che con la pellicola termoplastica autoportante 11.

15 Il confezionamento di un precursore di uno pneumatico crudo 1 come sopra descritto, compreso il composito sigillante 12, viene preferibilmente attuato tramite assemblaggio di rispettivi semilavorati su uno o più supporti di formatura, non illustrati.

La struttura di carcassa e la struttura di cintura vengono generalmente realizzate separatamente l'una dall'altra in rispettive stazioni di lavoro, per essere reciprocamente assemblate in un secondo tempo.

20 Più in particolare, la realizzazione della struttura di carcassa prevede dapprima la formazione del composito sigillante 12 come un nastro continuo comprendente lo strato di composizione sigillante 10 disposto sulla e supportato dalla pellicola termoplastica autoportante 11 unito ai listini in materiale elastomerico 13 associati a bordi longitudinali opposti del citato composito sigillante 12 (figura 2). Preferibilmente, prima dell'inglobamento del composito sigillante 12 nel precursore dello pneumatico
25 1 e della conformazione dello stesso, ciascun listino 13 è a contatto con la pellicola termoplastica autoportante 11 per una prima larghezza "L1" e con lo strato di composizione sigillante 10 per una seconda larghezza "L2". Dette larghezze sono, preferibilmente, sostanzialmente fra loro uguali.

Lo strato sigillante 10, prima dell'inglobamento del composito sigillante 12 nel precursore dello pneumatico 1 e della conformazione dello stesso, presenta uno spessore "t3" compreso tra circa 3
30 mm e circa 7 mm.

La pellicola termoplastica autoportante 11, prima dell'inglobamento del composito sigillante 12 nel precursore dello pneumatico 1 e della conformazione dello stesso, presenta uno spessore "t4" inferiore a 50 μ m e preferibilmente compreso tra circa 15 e 30 μ m.

Il composito sigillante 12 provvisto dei rispettivi listini in materiale elastomerico 13 viene tagliato a misura, preferibilmente con taglio angolato (a bisello) ed avvolto attorno ad una superficie radialmente esterna di un tamburo di confezione, mantenendo la pellicola termoplastica 11 in posizione radialmente più interna. Lembi terminali opposti del composito sigillante 12 sono reciprocamente uniti per effetto dell'adesività del composito sigillante; preferibilmente la giunta è coperta (per evitare fuoriuscita di composito sigillante al momento della vulcanizzazione) e consolidata per mezzo ad esempio di un nastro adesivo (giunta). Preferibilmente il suddetto nastro adesivo è realizzato per accoppiamento di un adesivo ad una pellicola termoplastica autoportante, simile o uguale a quella usata nel composito sigillante stesso, preferibilmente si userà quindi una "pellicola termoplastica adesiva". In tal modo si evita una concentrazione di stress in corrispondenza del bordo della pellicola termoplastica adesiva stessa, e si riducono le possibilità di distacco della pellicola termoplastica adesiva dopo conformazione e di lacerazione locale della pellicola autoportante vicino al bordo della pellicola termoplastica adesiva, come potrebbe accadere invece nel caso di un generico nastro adesivo, tipicamente molto più rigido della pellicola termoplastica autoportante oggetto dell'invenzione. Come adesivi possono essere usati ad esempio l'adesivo prodotto da 3M con il nome di 9472 LE, o l'adesivo prodotto da NITTO con il nome 5015T.

Il liner 9 e la tela o le tele di carcassa 3 vengono applicati sul composito sigillante 12 a formare un cosiddetto "manicotto di carcassa", tipicamente sostanzialmente cilindrico. Le strutture anulari di ancoraggio 4 ai talloni 5 vengono calzate o formate sui lembi terminali opposti della tela o tele di carcassa 3, che vengono successivamente risvoltati attorno alle strutture anulari 4 stesse in modo da racchiuderle in una sorta di cappio.

Su un secondo tamburo o tamburo ausiliario, viene realizzato un cosiddetto "manicotto esterno" comprendente gli strati di cintura 6 applicati in sovrapposizione radiale reciproca, ed eventualmente la fascia battistrada 7 applicata in posizione radialmente esterna agli strati di cintura 6. Il manicotto esterno viene poi prelevato dal tamburo ausiliario per essere accoppiato al manicotto di carcassa. Il manicotto esterno viene a tal fine disposto coassialmente attorno al manicotto di carcassa, dopo di che la tela o le tele di carcassa 3 vengono conformate secondo una configurazione toroidale mediante avvicinamento assiale reciproco dei talloni 5 e contemporanea immissione di fluido in pressione all'interno del manicotto di carcassa, in modo da determinare una dilatazione radiale delle tele di carcassa 3 fino a farle aderire contro la superficie interna del manicotto esterno.

Successivamente alla conformazione, la pellicola termoplastica manifesta un rilassamento di tensione tale per cui la tensione elastica residua non causi deformazione dello pneumatico crudo o provochi il distacco dei suoi strati radialmente interni. La tensione elastica residua della pellicola dopo circa 5

minuti dal raggiungimento di una deformazione del 50% (utilizzando una velocità di deformazione di 500 mm/min, su di un provino rettilineo di 200 mm x 20 mm precaricato a 0,4 N) deve preferibilmente essere minore di 3,6 N/cm (Newton per centimetro lineare di larghezza della pellicola), più preferibilmente minore di 3,0 N/cm, ancor più preferibilmente inferiore a 2,8 N/cm.

5 L'assemblaggio del manicotto di carcassa con il manicotto esterno può essere attuato sullo stesso tamburo utilizzato per realizzare il manicotto di carcassa, nel qual caso si parla di "processo di confezionamento in fase unica" o "processo unistage". Sono altresì noti processi di confezionamento del tipo cosiddetto "in due fasi", in cui viene impiegato un cosiddetto "tamburo di prima fase" per realizzare il manicotto di carcassa, mentre l'assemblaggio fra struttura di carcassa e manicotto esterno
10 viene attuato su un cosiddetto "tamburo di seconda fase" o "tamburo di conformazione" sul quale vengono trasferiti il manicotto di carcassa prelevato dal tamburo di prima fase e, successivamente, il manicotto esterno prelevato dal tamburo ausiliario.

Successivamente al confezionamento dello pneumatico crudo 1, viene eseguito un trattamento di stampaggio e vulcanizzazione finalizzato a determinare la stabilizzazione strutturale dello pneumatico
15 1 tramite reticolazione delle composizioni elastomeriche nonché ad imprimere sulla fascia battistrada 7 un desiderato disegno battistrada e in corrispondenza dei fianchi 8 eventuali segni grafici distintivi. Durante la vulcanizzazione si sviluppa, tra le macromolecole di elastomero della composizione sigillante, un reticolo di legami covalenti che, a seconda della sua densità, ne impedisce lo scorrimento, rendendo il materiale via via più insolubile, infusibile ed elastico. Dopo la vulcanizzazione,
20 lo strato di composizione sigillante 10 raggiunge caratteristiche ottimali di deformabilità, di coesione e di appiccicosità.

Durante la vulcanizzazione, nonostante le elevate temperature impiegate, la pellicola termoplastica autoportante 11 e la composizione sigillante 10, rimangono integri, non danneggiano la camera di vulcanizzazione e raggiungono prestazioni di sigillatura ottimali.

25 In alternativa, il composito sigillante può essere applicato alla superficie radialmente più interna dello pneumatico parzialmente o completamente vulcanizzato ed opzionalmente, essere sottoposto a successivi trattamenti termici e/ o chimici di consolidamento.

Nella Figura 3 il composito sigillante 10 della figura 2 è ricoperto con una seconda pellicola protettiva rimovibile 14 a dare il composito sigillante multistrato 15. Il composito sigillante multistrato 15 può venir
30 preparato, ad esempio per estrusione della composizione sigillante 10 sulla seconda pellicola protettiva 14 e accoppiamento meccanico con la pellicola termoplastica autoportante 11 ed i listini laterali 13 a dare il composito nastriforme, che viene raffreddato e generalmente conservato avvolto in bobina.

ESEMPI

Prova di trazione

Per caratterizzare la pellicola autoportante è stata eseguita una prova di trazione su due provini di pellicola A e su due provini di pellicola B secondo la norma ASTM D882, nelle seguenti condizioni di prova:

- temperatura di prova 23°C
- umidità relativa 46%
- Velocità di prova = 500 mm/min
- Larghezza provino 12,57 mm

I risultati della prova sono riportati nella seguente tabella 1.

TABELLA 1

Pellicola	Composizione	Proprietà	Allungamento a rottura (%)
A-Exxon Enable 20-05 25 µm	Polietilene	d: 0.920 g/cm ³ MFI: 0,50 Picco temp. fusione 114°C	400
B 25 µm	Poliolefine 80% Polivinilalcol 20%	MFI: 0,60, Picchi temp. fusione 107°C, 119°C e 170°C (quest'ultimo relativo al PVOH)	245

MFI: g /10 min, ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg

Picchi temperatura di fusione: misurati come massimi nel tracciato DSC ottenuto in una scansione da 50°C a 200°C a 10°C/min.

Stabilità meccanica del composito sigillante

Nell'ambito della prova sopra descritta (ASTM D882) è stato misurato anche la forza per un allungamento del 5% per cm di larghezza di vari campioni di pellicole, comparativa C e secondo l'invenzione A e B, come indice della stabilità meccanica del semi-lavorato, ossia del composito sigillante comprendente la pellicola autoportante, la composizione sigillante e, preferibilmente, i due listini.

I tipi di pellicola autoportante testati e i rispettivi valori di forza misurati sono raccolti nella seguente Tabella 2:

TABELLA 2

Pellicola	Composizione	Spessore nominale (micron)	Forza (N/cm)	Forza per allungamento del 5% normalizzata vs spessore (MPa)
A Exxon Enable 20-05 HH	Polietilene	25	2,5	10
B	Poliolefine 80% Polivinilalcol 20%	25	3	12
C Filmon CXS18	Poliammide	18	7,2	40

Si evidenzia che tutti i materiali testati hanno una buona rigidità a basso allungamento. Un tipico composito sigillante della larghezza di 20 cm per uno spessore di 5 mm ha un peso lineare di circa 1 Kg per m, e quindi, a causa del suo peso, in grado di esercitare forze dell'ordine di 10N sulla pellicola termoplastica autoportante per un metro di semilavorato non supportato.

Dai dati riportati in tabella 2, si evince che le tre pellicole sopra considerate vengono deformate (allungate al 5% di deformazione) solo con forze molto più elevate, tra 50 N e 144 N ($7,2 \text{ N/cm} \cdot 20 \text{ cm}$ di larghezza). Le forze rilevate per l'allungamento del 5% del provino sono indicativa delle forze necessarie per indurre deformazioni minori, evidenziate in figura 4 dalla pendenza iniziale della curva. Anche se le pellicole poliolefiniche A e B sono meno rigide della poliammide C, tale minore rigidità non ne influenza negativamente il comportamento.

Test di valutazione della forza residua

E' stato inoltre eseguito un test comparativo di forza residua su due campioni di pellicola autoportante (200 mm x 20 mm, tranciato in direzione longitudinale rispetto allo sviluppo della bobina di pellicola e precaricato a 0,4 N), il primo in poliolefine secondo l'invenzione (pellicola B da 25 micron nominali di spessore) e il secondo comparativo in poliammide C (Filmon CXS18, da 18 micron nominali di spessore). Il provino è stato condizionato per 24 ore a 23 °C e 45% di umidità relativa.

La prova è stata eseguita mediante dinamometro Zwic modello 1445, i valori di forza riscontrati nella prova, che ha comportato un allungamento fino al 50% alla velocità di 500 mm/sec e il successivo mantenimento di tale deformazione per complessivi 5 minuti, sono riportati nella figura 4.

Con il campione in poliolefina secondo l'invenzione (ex. 1) la forza residua esercitata nella fase di mantenimento della deformazione dopo trazione risulta essere sempre inferiore a quella del campione in poliammide (Esempio comparativo), nonostante lo spessore superiore del provino secondo l'invenzione, e si assesta su valori al di sotto dei 6 N (ovvero inferiori a 3 N/cm di larghezza, vale a

dire inferiori a 12 MPa) mentre per il provino in poliammide si osservano valori superiori a 7,2 N (ovvero superiori a 3,6 N/cm e a 20 MPa).

Nonostante una riduzione moderata della forza residua della pellicola in poliolefina rispetto a quella in poliammide, si verifica un miglioramento elevato della stabilità nel tempo dello pneumatico crudo, ed in particolare della giunta del semilavorato, che passa da poche ore (dopo 16 ore i semilavorati con pellicola in poliammide presentano distacchi estesi in corrispondenza della giunta e dei listini) ad un tempo superiore alle 48 h (con pellicole poliolefiniche non si osservano significative aperture della giunta né alcun distacco a livello dei listini per almeno 2-3 giorni).

Composizione sigillante

La composizione sigillante della seguente tabella 3, secondo la domanda di brevetto WO2009143895, è stata utilizzata per la preparazione dello strato sigillante.

TABELLA 3

Componenti	phr
IR	60
SBR 1502	30
SBR 1009	10
Luperox 101 XL45	0,56
Olio di processo	45
6-PPD	2
Escorez® 1102	40
Struktol® 40MS	7
N326	12

IR è un elastomero cis-1,4-poliisoprene prodotto da Nizhnekamskneftechim Export, Russia;

SBR 1502 è un copolimero elastomerico stirene-butadiene prodotto da Lanxess e commercializzato come Buna SE 1502

SBR 1009 è un copolimero elastomerico prereticolato butadiene-stirene prodotto con un processo di polimerizzazione in emulsione a caldo da Lion Polymers;

Luperox 101 XL45 è un perossido prodotto da Arkema

Olio di processo è (MES - mild extraction solvates), olio base minerale altamente raffinato a solvente e/o per idrotrattamento (Catenex SNR prodotto da Shell);

Escorez® 1102 è una resina adesivante alifatica prodotta da ExxonMobil;

6-PPD è N-(1,3-Dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina, antiossidante e antiozonante prodotto da Eastman;

Struktol® 40MS è una miscela di resine idrocarburiche alifatiche-nafteniche aromatiche (Struktol Corporation);

N326 è nero di carbonio prodotto da Birla.

Proprietà dinamiche

5 Le proprietà dinamiche della composizione sigillante sono state misurate con un reometro RPA 2000 dalla società Alpha Technologies. I campioni sono stati posti in una camera tra due piastre biconiche striate. Dopo la chiusura, il volume della camera è circa 4,5 cm³. Una delle piastre è fissa, l'altra oscillante sinusoidale attorno al suo centro. E' stata imposta una deformazione del 20% ed effettuata una scansione di frequenza tra 0,1 e 20 Hz. La temperatura all'interno della camera è stata impostata
10 a 60 °C. Le grandezze valutate sono state il modulo di taglio dinamico G^* e il fattore di perdita $\tan \delta$, dove:

G^* = radice della somma dei quadrati di G' e G'' , modulo dinamico di taglio in MPa;

G' : modulo dinamico elastico di taglio in MPa;

G'' : modulo dinamico viscoso di taglio in MPa;

15 Δ (D)= sfasamento tra la deformazione imposta e lo stress misurato;

$\tan \delta = G'' / G'$

La composizione sigillante secondo l'invenzione mostrava (a 10 Hz e a 60°C, 10% deformazione) un valore di G^* pari a 0,07 e un $\tan \delta$ di 0,35.

Preparazione di pneumatici auto-sigillanti

20 Lo strato di composizione sigillante prima del confezionamento dello pneumatico presentava uno spessore di circa 4,8 mm ed il composito sigillante è stato disposto in posizione radialmente interna al liner (come illustrato in Fig. 1).

Gli pneumatici stampati e vulcanizzati sono stati montati su un cerchione standard e gonfiati alla pressione di 2,4 bar.

25 Esempio 1

La composizione sigillante secondo la formulazione di tabella 3 è stata utilizzato per preparare per estrusione due compositi sigillanti dello spessore di circa 5 mm, comprendenti una pellicola rimovibile in poliestere siliconato, listini laterali in gomma da 25 x 1 mm e, rispettivamente, secondo l'invenzione la pellicola autoportante in poliolefine (pellicola B) da 25 micron nominali di spessore, e la pellicola
30 autoportante in Nylon (C) da 18 micron nominali per il caso di confronto.

I due compositi sono stati utilizzati per preparare pneumatici auto-sigillanti di dimensioni 215/60R16 comprendenti un composito sigillante dello spessore di circa 3 mm comprendente una composizione sigillante come da tabella 3, insieme ad una pellicola termoplastica autoportante in poliolefine (pellicola

B, invenzione) e pneumatici auto-sigillanti di dimensioni 215/60R16 comprendenti un composito sigillante dello spessore di circa 3 mm, con la medesima composizione ma comprendente una pellicola autoportante in poliammide (C).

Test di sigillatura dinamica a freddo

E' stata verificata la capacità di sigillatura in condizioni di bassa temperatura secondo la procedura seguente:

1) Attraverso il battistrada dei pneumatici 215/60R16 auto-sigillanti sopra descritti, montati su cerchi standard e gonfiati alla pressione di 2,4 bar, sono stati inseriti 3 chiodi di 3, 4 e 5 mm di diametro, aventi lunghezza di 40 mm, per un totale di 9 chiodi per pneumatico (3 per ogni diametro). La zona del battistrada da forare corrispondeva alle cinture. La disposizione dei chiodi comprendeva tasselli ed incavi ed era circonferenzialmente casuale.

2) Una vettura VW Tiguan è stata equipaggiata con 4 pneumatici 215/60R16 auto-sigillanti secondo l'invenzione, ciascuno forato con 3 chiodi per ciascun diametro come sopra descritto, mentre una seconda vettura VW Tiguan è stata equipaggiata con 4 pneumatici 215/60R16 auto-sigillanti con composito sigillante comprendente una pellicola autoportante in poliammide alifatica (Nylon), forati nello stesso modo.

3) Sono stati percorsi 1000 km su strade in gran parte innevate, alla velocità massima di 120 km/h in condizioni di temperatura ambientale tra -10°C e -1°C. I pneumatici non hanno perso aria per tutto il periodo della prova.

4) I pneumatici sono stati smontati dalle vetture e messi in camera climatica a -25°C per 24 h.

5) I pneumatici sono stati rimossi dalla camera climatica ed i chiodi sono stati estratti mentre i pneumatici erano ancora molto freddi e la perdita di aria dai fori è stata controllata con una soluzione di acqua saponata. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella 4a, sotto forma di percentuale di fori sigillati (e.g. 83% significa che 10 fori su 12 totali sono stati sigillati)

TABELLA 4a:

1000 km di percorrenza con chiodi, 24 ore a -25°C, estrazione

Misura pneumatico	Temperatura test	Film	Percentuale di fori sigillati (diametro fori)		
			(3 mm)	(4 mm)	(5 mm)
215/60 R16	-25°C	Nylon - comparativa	83%	83%	58%
215/60 R16	-25°C	Poliolefina - invenzione	100%	100%	75%

6) Le vetture sono state equipaggiate con i pneumatici dai quali si erano rimossi i chiodi, i pneumatici sono stati rigonfiati e sono stati percorsi altri 300 km alla velocità massima di 120 km/h in

condizioni di temperatura ambientale tra -10°C e -1°C. La perdita di aria dai fori è stata ulteriormente controllata con una soluzione di acqua saponata. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella 4b, sotto forma di percentuale di fori sigillati:

TABELLA 4b:

5 1000 Km percorrenza con chiodi, estrazione, gonfiaggio, percorrenza 300 km senza chiodi

Misura	Film	Percentuale di fori sigillati (diametro fori)		
		(3 mm)	(4 mm)	(5 mm)
215/60 R16	Nylon - comparativa	100%	100%	92%
215/60 R16	Poliolefina - invenzione	100%	100%	100%

Dai dati delle tabelle 4a e 4b si evidenzia che uno pneumatico secondo la presente invenzione, a parità di composizione e spessore della composizione sigillante del composito sigillante, presenta alle basse temperature una maggior capacità sigillante rispetto ad uno pneumatico dotato di pellicola autoportante in poliammide alifatica (Nylon).

Riciclo del semilavorato

Per esperienza della richiedente, è risultato tecnicamente difficile e oneroso riciclare il semilavorato nastriforme comprendente la composizione sigillante, la pellicola autoportante e preferibilmente i listini laterali (privo quindi della seconda pellicola protettiva rimovibile), quando la pellicola di supporto è a base poliammidica. Infatti si è trovato che pezzi di pellicola di dimensioni tra alcuni mm² e pochi cm² inquinano la composizione risultante, non consentendone la corretta estrusione. Allontanare questi frammenti di poliammide per filtrazione è molto laborioso e poco efficace.

La presente pellicola termoplastica in poliolefina consente un agevole riciclo del semilavorato.

Si è osservato che, introducendo nella formulazione della composizione sigillante una aliquota di composito sigillante (comprendente la composizione sigillante, la pellicola autoportante poliolefinica e i listini, ma privo della seconda pellicola protettiva rimovibile) pari a circa il 10-20% in peso sulla formulazione originale, si ottiene una composizione che non risulta inquinata da frammenti macroscopici di pellicola - sottoponendola a filtrazione attraverso due reti di acciaio con fittezza 18 mesh (luce di 0,88 mm²) montate a 45°, non risulta alcun materiale trattenuto - e che presenta prestazioni sigillanti paragonabili a quelle della composizione originale.

Esempio 2

Il composito sigillante secondo l'invenzione da riciclare, costituito dalla pellicola termoplastica in poliolefina (pellicola B) da 25 micron nominali di spessore, dalla composizione sigillante (come da tabella 3, spessore 4,8 mm) e da listini laterali in gomma da 25 x 1 mm, è stato aggiunto in un Banbury

in quantità di 25 phr (circa 10% rispetto alla composizione finita) alla composizione Master costituita dai polimeri, dal nero di carbonio CB, e dal 6-PPD e dallo Struktol 40MS; il masterbatch risultante è stato poi usato per preparare una composizione sigillante secondo la ricetta complessiva riportata nella seguente tabella 5. Analogamente, è stata preparata una composizione sigillante comparativa comprendente un composito sigillante di riciclo con pellicola a base poliammidica (C), secondo la ricetta finale riportata in Tabella 5:

TABELLA 5

	Composizione con riciclo pellicola poliolefina 25 µm (phr) (INVENZIONE)	Composizione con riciclo pellicola Nylon 18 µm (phr) (COMPARATIVA)
IR	60	60
SBR 1502	30	30
SBR 1009	10	10
Composito di riciclo (Nylon)	-	25
Composito di riciclo (PO)	25	--
N 326	12	12
6-PPD	2	2
Struktol 40MS	7	7
MES	45	45
Escorez® 1102	40	40
Luperox 101 XL45	0,65	0,65

Legenda:

IR è un elastomero cis-1,4-poliisoprene prodotto da Nizhnekamskneftechim Export, Russia;

SBR 1502 è un copolimero elastomerico stirene-butadiene prodotto da Lanxess e commercializzato come Buna SE 1502

SBR 1009 è un copolimero elastomerico prereticolato butadiene-stirene prodotto con un processo di polimerizzazione in emulsione a caldo da Lion Polymers;

Luperox 101 XL45 è un perossido prodotto da Arkema;

N326 è nero di carbonio;

6-PPD è N-(1,3-Dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina, antiossidante e antiozonante prodotto da Eastman;

Struktol® 40MS è una miscela di resine idrocarburiche alifatiche-nafteniche aromatiche (Struktol Corporation);

Olio di processo è (MES - mild extraction solvates), olio base minerale altamente raffinato a solvente e/o per idrotrattamento (Catenex SNR prodotto da Shell);

Escorez® 1102 è una resina adesivante alifatica prodotta da ExxonMobil.

Le due composizioni sigillanti sono state utilizzate per preparare due compositi sigillanti nastriformi dello spessore di 4,8 mm, comprendenti rispettivamente una pellicola autoportante in poliolefine (pellicola B) da 25 micron nominali di spessore, secondo l'invenzione, e una pellicola autoportante in Nylon da 18 micron (C) per il caso di confronto e listini laterali in gomma. I due semilavorati sono stati utilizzati per la preparazione di pneumatici di dimensioni 215/55 R17 auto-sigillanti, che hanno mostrato le performance di sigillatura dinamica riportate nelle tabelle 6a e 6b.

Test di sigillatura dinamica con materiali sigillanti comprendenti materiali di riciclo

1) Dei chiodi da 3, 4, 5 mm di diametro, aventi lunghezza di 40 mm, sono stati inseriti nel battistrada di uno pneumatico auto-sigillante secondo l'invenzione (pellicola B in poliolefine da 25 micron nominali e circa 3 mm di composizione sigillante) e di uno pneumatico comprendente una pellicola autoportante in poliammide, Filmon CXS18, 18 micron (C) nominali e circa 3 mm di composizione sigillante) gonfiati alla pressione di 2,4 bar. Per entrambi gli pneumatici la composizione sigillante era stato ottenuto utilizzando 25 phr (circa il 10% in peso) di riciclo del semilavorato con i listini e la rispettiva pellicola, come sopra descritto alla Tabella 5.

La zona del battistrada da forare corrispondeva alle cinture. La disposizione dei chiodi comprendeva tasselli e incavi ed era circonferenzialmente casuale.

Sono stati inseriti 12 chiodi per ciascuna delle 3 dimensioni scelte (3, 4 e 5 mm di diametro per 4 cm di lunghezza) in ciascuno pneumatico.

I pneumatici sono stati posti in rotolamento, con i chiodi inseriti, su una cosiddetta "ruota strada", un disco del diametro di 2,8 m, alla velocità di 120 km/h con un carico di 550 kg.

2) Sono stati percorsi 500 km con i due pneumatici alternando periodi di 10 minuti con angolo di deriva nullo a periodi di 10 minuti con angolo di deriva oscillante da -6° a +6°. La velocità di deriva era di 1°/s: per ogni ciclo di deriva sono state compiute 25 oscillazioni.

I pneumatici non hanno perso aria per tutto il periodo della prova.

3) Si sono estratti i chiodi inseriti e la perdita di aria dai fori è stata controllata con una soluzione di acqua saponata. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella 6a

Tabella 6:

500 km di percorrenza con chiodi

Misura pneumatico	Composizione sigillante	Pellicola	Percentuale di fori sigillati (diametro fori)		
			(3 mm)	(4 mm)	(5 mm)

215/55R17	Composizione Comparativa Tabella 5, 10% riciclo	C- Nylon Filmon CXS18 - comparativa	100%	83%	92%
215/55R17	Composizione Invenzione Tabella 5, 10% riciclo	B-Poliolefine invenzione	100%	100%	92%

4) Sono stati percorsi altri 10 km con 550 kg di carico e angolo di deriva oscillante da -2° a +2°. La perdita di aria dai fori è stata ulteriormente controllata con una soluzione di acqua saponata. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella 6b

5

Tabella 6b:

500 km di percorrenza con chiodi, estrazione, percorrenza 10 km senza chiodi

Misura pneumatico	Composizione sigillante	Pellicola	Percentuale di fori sigillati (diametro fori)		
			(3 mm)	(4 mm)	(5 mm)
215/55R17	Composizione Comparativa Tabella 5 10% riciclo	C-Nylon Filmon CXS18 - comparativa	100%	83%	92%
215/55R17	Composizione Invenzione Tabella 5 10% riciclo	B-Poliolefine invenzione	100%	100%	100%

Dai dati riportati in tabella 6a e 6b si evidenzia che anche in condizione di riciclo del composito sigillante, lo pneumatico secondo la presente invenzione presenta una maggiore capacità sigillante.

10

Test di valutazione visiva delle perforazioni

I due pneumatici sottoposti alla prova dinamica sopra descritta, della stessa misura e costruzione, ad eccezione della pellicola autoportante, sono stati sottoposti ad osservazione a livello della superficie radialmente più interna, per verificare se e quante perforazioni fossero individuabili agevolmente per ispezione visiva.

15

In un test visivo tre osservatori hanno fornito le seguenti valutazioni:

TABELLA 7: fori rilevati su 36 presenti

	Pneumatico invenzione (pellicola poliolefina)	Pneumatico comparativo (pellicola poliammide)
Osservatore A	35 (97%)	12 (33%)

Osservatore B	36 (100%)	18 (50%)
Osservatore C	32 (89%)	22 (61%)

Lo pneumatico auto-sigillante dell'invenzione era dotato di composito sigillante con pellicola autoportante poliolefinica (B) mentre lo pneumatico comparativo con pellicola poliammidica (C) (Filmon CXS18).

- 5 Le fotografie delle Figure 6a e 6b inquadrano corrispondenti porzioni, che contengono le stesse perforazioni, dei due pneumatici 215/55R17 alla fine della prova sopra descritta: è evidente come i fori siano decisamente più evidenti nello pneumatico dell'invenzione.

I dati raccolti consentono di concludere che uno pneumatico auto-sigillante secondo la presente invenzione permette la rivelazione delle perforazioni presenti per semplice ispezione visiva molto più
10 efficacemente di quanto accade per pneumatici auto-sigillanti noti.

RIVENDICAZIONI

1. Uno pneumatico crudo o almeno parzialmente vulcanizzato comprendente almeno:

una struttura di carcassa, una fascia battistrada applicata in posizione radialmente esterna a detta struttura di carcassa, opzionalmente uno strato di materiale elastomerico sostanzialmente impermeabile all'aria (liner) applicato in posizione radialmente interna a detta struttura di carcassa, un
5 composito sigillante applicato alla superficie radialmente più interna di detto pneumatico estendentesi assialmente almeno in corrispondenza di una porzione di corona dello pneumatico;

in cui detto composito sigillante comprende almeno

una pellicola termoplastica autoportante comprendente almeno il 50% in peso rispetto al peso della
10 pellicola stessa di almeno una o più poliolefine, in cui l' almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg), e uno strato di composizione sigillante associato con e supportato da detta pellicola termoplastica autoportante;

15 in cui la pellicola termoplastica autoportante è radialmente interna allo strato di composizione sigillante e detto strato di composizione sigillante è posto sostanzialmente a contatto con la superficie radialmente più interna dello pneumatico.

2. Lo pneumatico secondo la rivendicazione 1 in cui detta almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) superiore a 0,1, più preferibilmente superiore a 0,2 grammi per 10 minuti
20 (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg).

3. Lo pneumatico secondo la rivendicazione 1 o 2 in cui l' almeno una o più poliolefine in miscela della pellicola termoplastica autoportante ha un punto di fusione inferiore a 160°C, 150°C, preferibilmente inferiore a 140°C o 130°C o 120°C.

4. Lo pneumatico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazione in cui detta pellicola
25 termoplastica autoportante comprende almeno il 50%, 60%, il 70%, l'80% o il 90% o più del 90%, del 95% o del 98% in peso rispetto al peso della pellicola stessa di detta almeno una o più poliolefine e/o da 1 a 50%, preferibilmente da 10 a 40%, più preferibilmente dal 15 al 35% in peso di uno o più polimeri polari scelti tra polivinilacetato, copolimeri etilene-vinilacetato, EVOH, polivinilacetato ad alto grado di idrolisi, polivinilalcol (PVA, PVOH) o loro miscele.

30 5. Lo pneumatico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazione in cui l' almeno una poliolefina di detta pellicola termoplastica autoportante è scelta tra omo- e copolimeri dell'etilene, del propilene, di alfa-olefine C4-C20 e loro miscele, preferibilmente è un polietilene scelto tra omopolimeri

dell'etilene, copolimeri dell'etilene con propilene, copolimeri dell'etilene con un'alfa-olefina C4-C8 e copolimeri dell'etilene con vinilacetato e loro miscele.

6. Lo pneumatico secondo la rivendicazione 5 in cui l' almeno una poliolefina è un polietilene (PE), preferibilmente scelto tra polietilene lineare a bassa densità (LLDPE), polietilene a bassa densità (LDPE), polietilene copolimerizzato con vinilacetato (LDPE-EVA) a bassa densità, polietilene a media densità (MDPE) o loro miscele e/o un PE avente una temperatura di fusione inferiore a 135°C

7. Lo pneumatico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazione in cui detta pellicola termoplastica autoportante presenta uno o più dei seguenti parametri:

a) un carico per allungamento a rottura superiore a 15 MPa, preferibilmente superiore a 20 MPa e/o un carico per allungamento al 5% superiore a 6 MPa, preferibilmente superiore a 8 MPa, più preferibilmente compreso tra 9 e 16 MPa, valutato secondo ASTM D882 su provino di larghezza 12,57 mm deformato alla velocità di 500 mm/min a 23°C;

b) un allungamento a rottura (AR) superiore al 100% nella direzione longitudinale, preferibilmente superiore al 150%, più preferibilmente uguale o superiore al 200%, valutato secondo ASTM D882 su provino di larghezza 12,57 mm deformato alla velocità di 500 mm/min a 23°C;

c) una forza elastica residua per centimetro lineare di larghezza (tensione elastica residua) della pellicola dopo circa 5 minuti dal raggiungimento della deformazione del 50% generalmente inferiore a 3,6 N/cm, preferibilmente inferiore a 3,0 N/cm, più preferibilmente inferiore a 2,8 N/cm, preferibilmente compresa tra 2,75 e 1,75 N/cm.

8. Lo pneumatico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazione, in cui detta pellicola termoplastica autoportante, prima della conformazione, presenta uno spessore inferiore a 100 µm, preferibilmente inferiore a 50 µm, più preferibilmente inferiore a 40 µm o a 30 µm.

9. Lo pneumatico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7 in cui la composizione sigillante ha un valore di modulo dinamico G* misurato a 10 Hz e a 60°C superiore a 0,03 MPa, preferibilmente superiore a 0,04 MPa, ancor più preferibilmente superiore a 0,06 MPa

10. Lo pneumatico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da, in cui detto strato di composizione sigillante, prima della conformazione, presenta uno spessore inferiore a 8 mm, preferibilmente inferiore a 7 mm, più preferibilmente inferiore a 6 mm.

11. Lo pneumatico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni in cui la composizione sigillante comprende uno o più plastificanti in quantità complessiva inferiore a 200 phr, più preferibilmente inferiore a 100 phr, ancor più preferibilmente inferiore a 80 phr

12. Uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli ottenuto per vulcanizzazione di uno pneumatico crudo o parzialmente vulcanizzato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 11.

13. Processo per produrre uno pneumatico auto-sigillante per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 12, comprendente:

a) formare su un tamburo di formatura uno pneumatico crudo comprendente una struttura di carcassa, una fascia battistrada applicata in posizione radialmente esterna a detta struttura di carcassa, opzionalmente uno strato di materiale elastomerico sostanzialmente impermeabile all'aria (liner) applicato in posizione radialmente interna a detta struttura di carcassa, un composito sigillante applicato alla superficie radialmente più interna di detto pneumatico, estendentesi assialmente almeno in corrispondenza di una porzione di corona dello pneumatico,

b) predisporre una camera espandibile di vulcanizzazione;

c) espandere detta camera espandibile all'interno di detto pneumatico crudo in modo da conformare, stampare e vulcanizzare lo pneumatico crudo e da ottenere uno pneumatico auto-sigillante finito, in cui detto composito sigillante comprende

una pellicola termoplastica autoportante comprendente almeno il 50% in peso rispetto al peso della pellicola stessa di almeno una o più poliolefine, in cui l'almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg), e uno strato di composizione sigillante associato con e supportato da detta pellicola termoplastica autoportante;

in cui la pellicola termoplastica autoportante è radialmente interna allo strato di composizione sigillante e detto strato di composizione sigillante è posto sostanzialmente a contatto con la superficie radialmente più interna di detto pneumatico.

14. Un composito sigillante per pneumatici comprendente almeno

una pellicola termoplastica autoportante comprendente almeno il 50% in peso rispetto al peso della pellicola stessa di almeno una o più poliolefine, in cui l'almeno una poliolefina è caratterizzata da un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4, preferibilmente inferiore a 2, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti (ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg), e uno strato di composizione sigillante associato con e supportato da detta pellicola termoplastica autoportante.

15. Un composito sigillante secondo la rivendicazione 14 in cui:

- detta pellicola termoplastica autoportante comprende inoltre da 1 a 50%, preferibilmente da 10 a 40%, più preferibilmente dal 15 al 35% in peso di uno o più polimeri polari scelti tra polivinilacetato, copolimeri etilene-vinilacetato, EVOH, polivinilacetato ad alto grado di idrolisi, polivinilalcol (PVA, PVOH) o loro miscele; e/o

- detta pellicola termoplastica autoportante comprende almeno il 50%, 60%, 70%, 70% 80%, 90% di un polietilene avente un indice di fluidità (MFI) inferiore a 4,0, preferibilmente inferiore a 2,0, più preferibilmente inferiore a 1,5, ancor più preferibilmente inferiore a 1 grammo per 10 minuti secondo ASTM D1238, 190°C/2.16 Kg, e/o
- 5 - detta composizione sigillante comprende uno o più plastificanti in quantità complessiva inferiore a 200 phr, più preferibilmente inferiore a 100 phr, ancor più preferibilmente inferiore a 80 phr; e/o
- detta composizione sigillante ha un valore di modulo dinamico G^* misurato a 10 Hz e a 60°C superiore a 0,03 MPa, più preferibilmente superiore a 0,04 MPa, ancor più preferibilmente superiore
- 10 a 0,06 MPa.

FIG 1

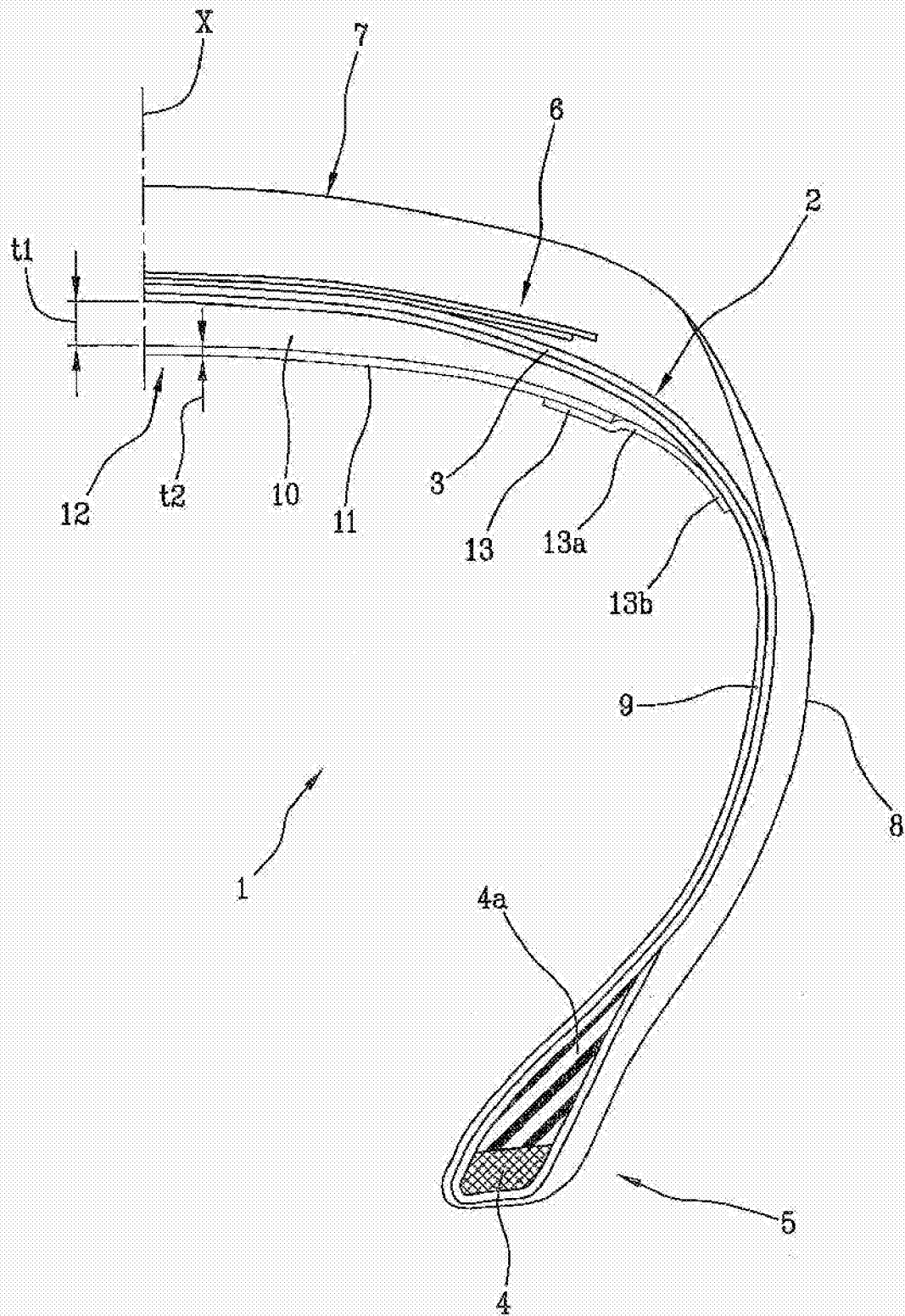


FIG 2

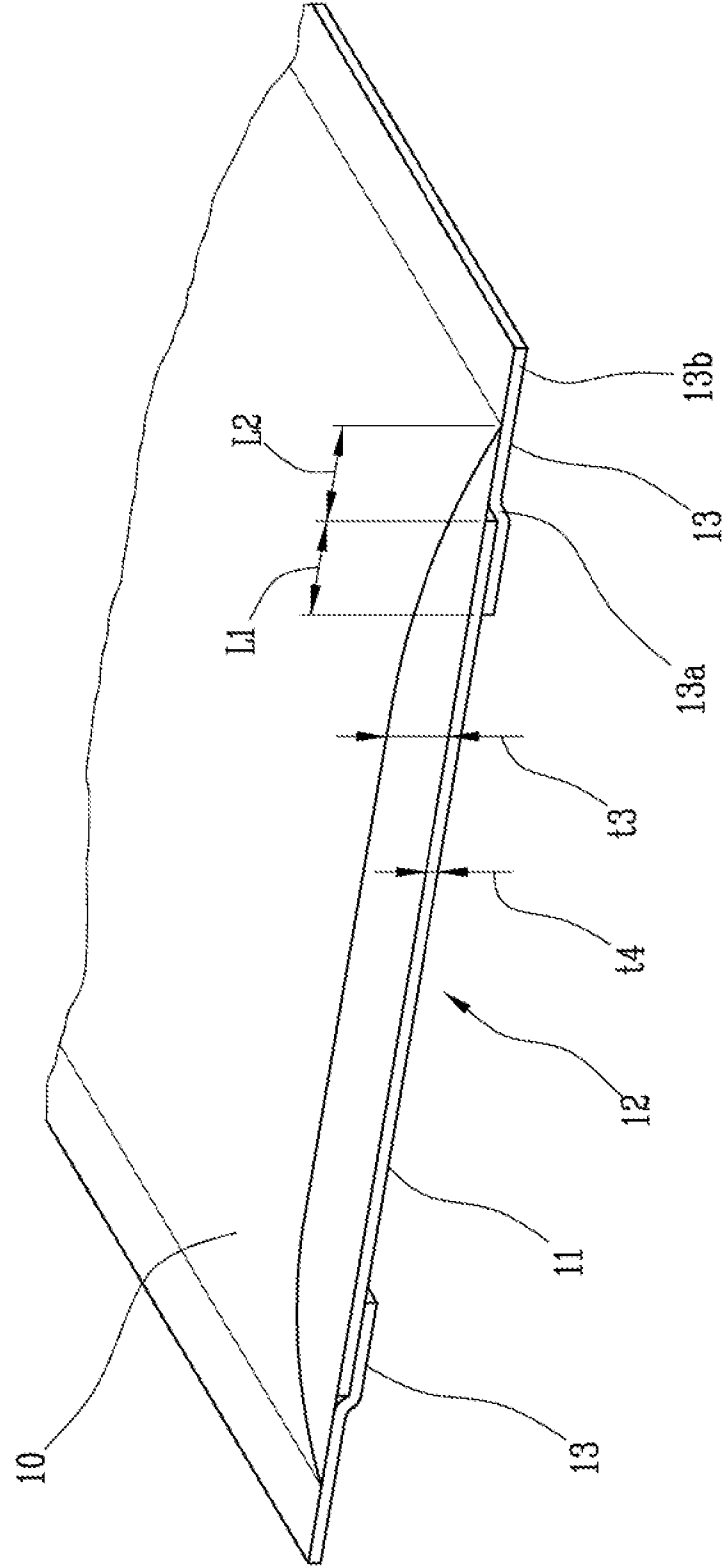
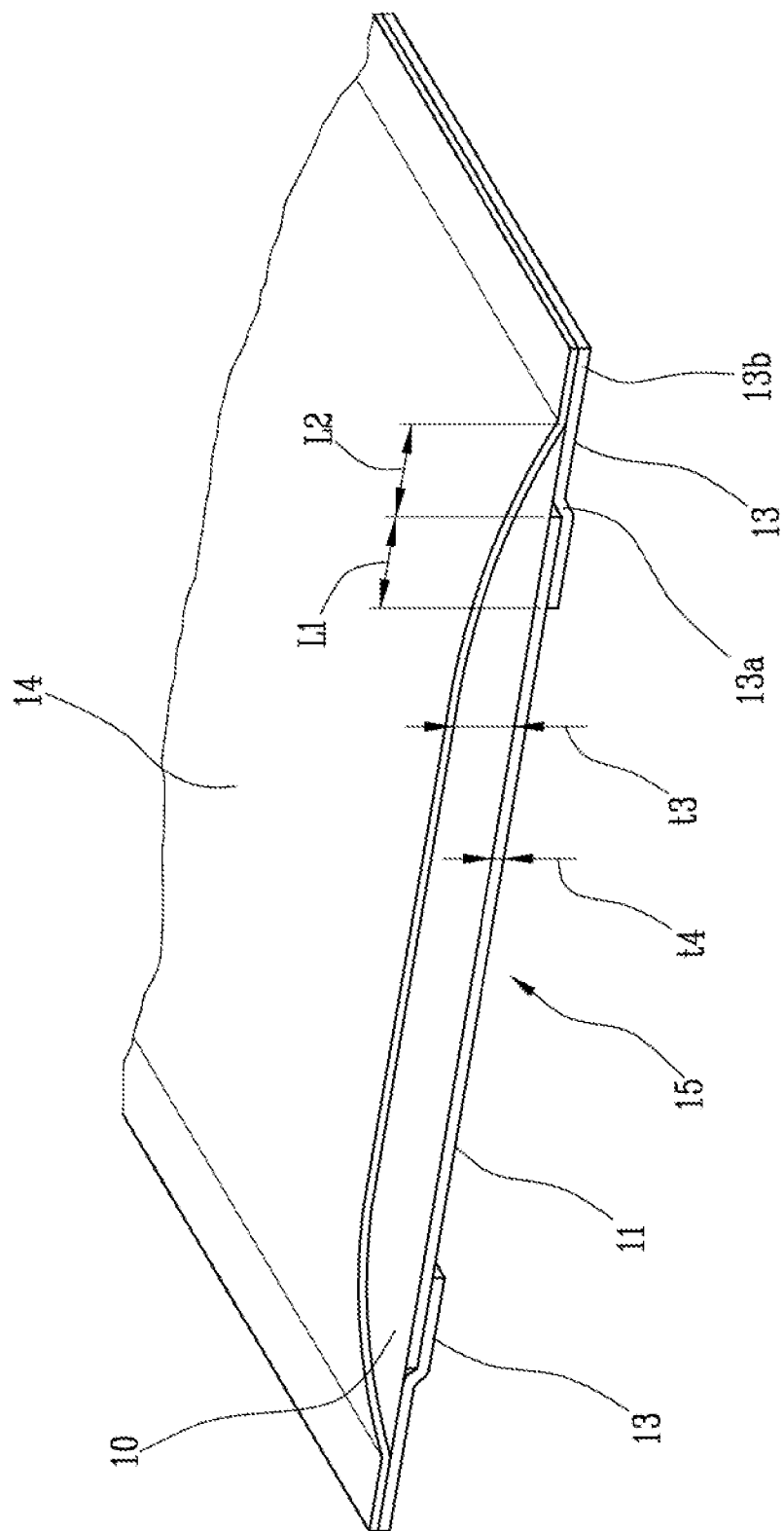


FIG 3



4/5

FIG.4

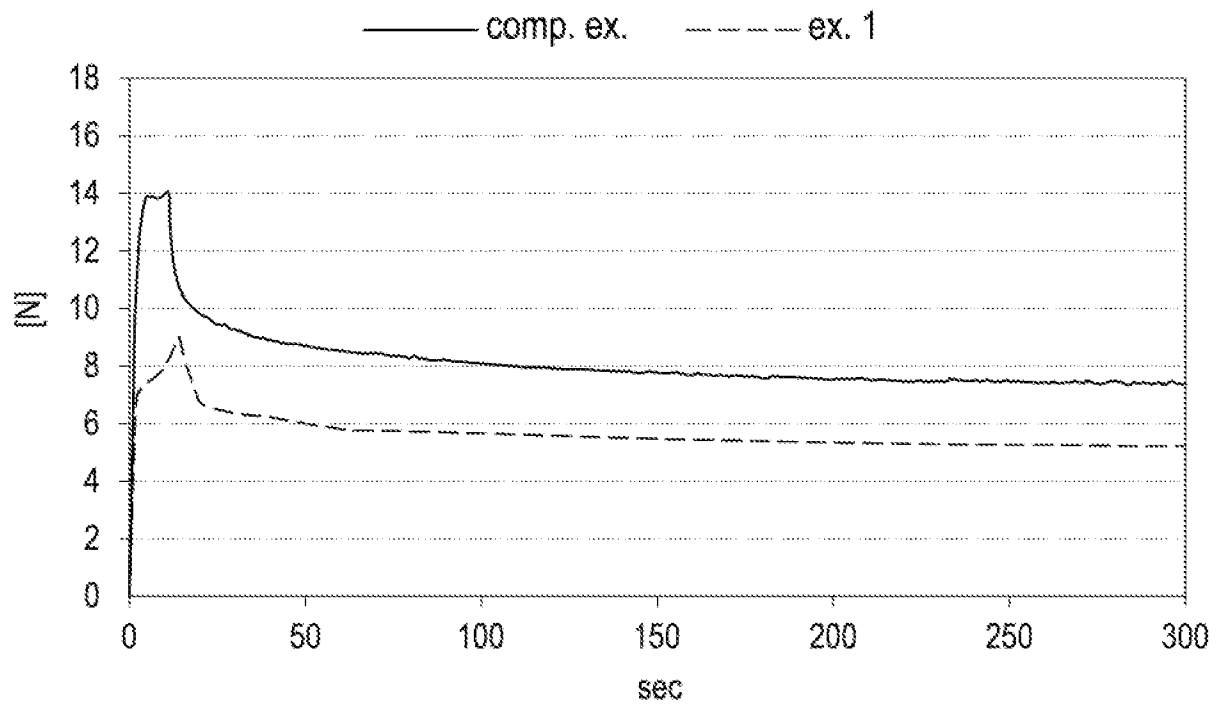
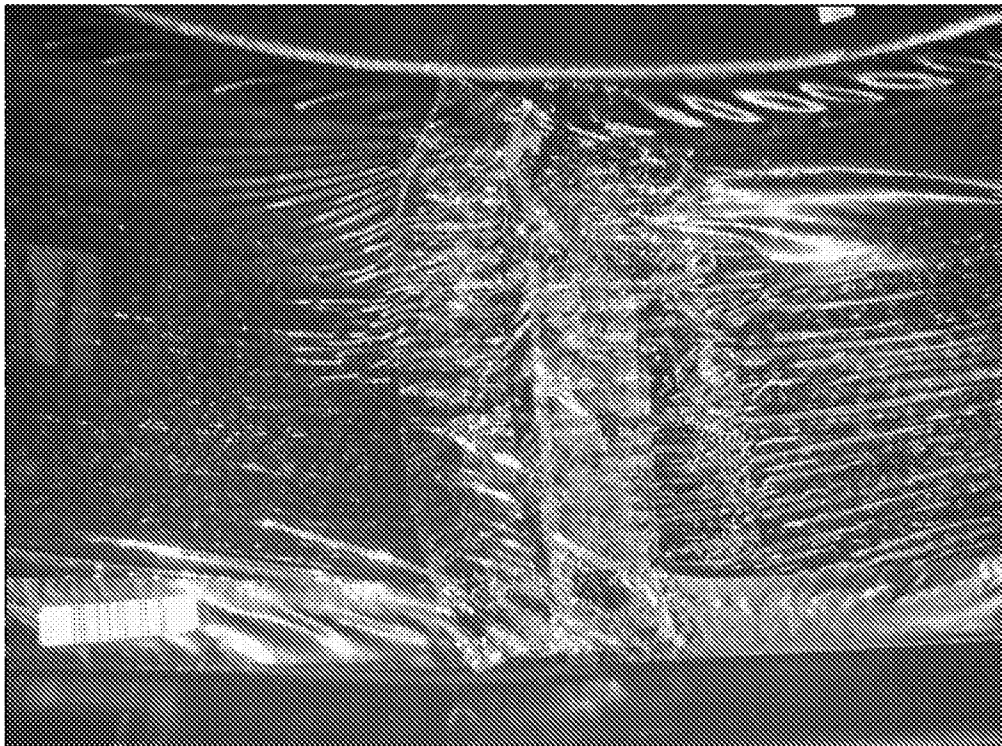


FIG.5 (stato dell'arte)



5 / 5

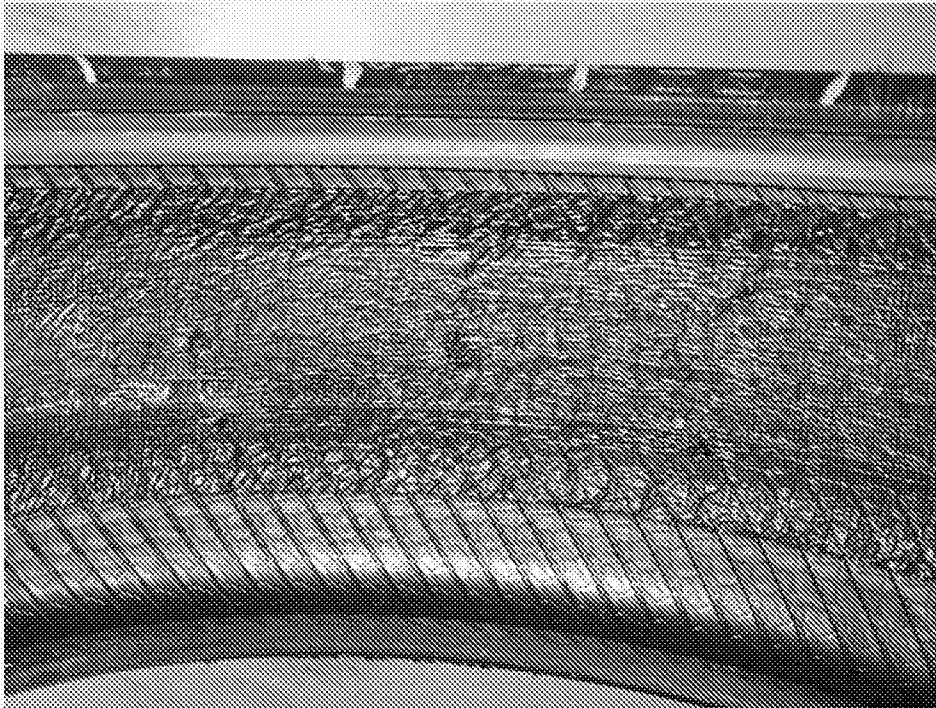


FIG. 6a



FIG. 6b