

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 538**

51 Int. Cl.:

B29D 30/72 (2006.01)

B60C 13/00 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2010** **E 10810874 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015** **EP 2509781**

54 Título: **Método para producir porciones coloreadas en un neumático y neumático obtenido mediante dicho método**

30 Prioridad:

09.12.2009 IT TO20090964

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.04.2015

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
1-1, Kyobashi 3-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340 , JP

72 Inventor/es:

COTUGNO, SALVATORE;
SILICANI, JOSÉ ANTONIO y
STRAFFI, PAOLO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 533 538 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir porciones coloreadas en un neumático y neumático obtenido mediante dicho método

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir porciones coloreadas en un neumático y a un neumático obtenido mediante dicho método.

10 Técnica anterior

En los últimos años ha surgido la demanda en la industria de los neumáticos para producir porciones coloreadas en neumáticos para varios fines, no menos de los cuales son los motivos estéticos.

15 Las técnicas adoptadas hasta ahora se basan en la producción de mezclas de cauchos colorados con pigmentos adecuados.

Las técnicas más usadas comprenden sustancialmente el uso de tres capas: una capa de amortiguamiento en las capas internas del neumático; una capa coloreada fabricada a partir de la mezcla pigmentada a la que se ha hecho referencia anteriormente; y una capa de cobertura externa que se elimina antes de la comercialización.

20 El inconveniente de este método reside en el deterioro de la porción coloreada, principalmente a causa de agentes químicos que migran desde las capas internas del neumático a la mezcla pigmentada. Para frenar el deterioro, la práctica común es aumentar el espesor de la capa colorada, lo que invariablemente plantea problemas en términos de generación de calor y, por lo tanto, de resistencia a la rodadura.

25 El documento US 6.030.676 divulga un neumático que comprende un laminado decorativo que comprende tres capas, donde la capa exterior es una capa de recubrimiento transparente El documento EP 0972794 divulga un cemento para la producción de neumáticos que comprende un emulsionante que es universalmente eficaz sobre los diversos ingredientes del cemento.

Divulgación de la invención

35 Es un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir porciones coloreadas sobre un neumático, diseñado para eliminar los inconvenientes de la técnica conocida.

Según la presente invención, se proporciona un método para producir porciones coloreadas sobre un neumático; estando dicho método caracterizado por que comprende las etapas de:

- 40 - producir una capa protectora altamente impermeable depositando una emulsión de base acuosa en una parte del neumático que se va a colorear; y
- aplicar una pintura de base acuosa para dicha capa protectora.

45 La emulsión de base acuosa comprende al menos una base de polímero reticulable y un agente activo en superficie de fórmula molecular (I)



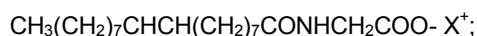
donde:

- 50 R₁ es un grupo alifático C₆-C₂₃,
R₂ es H o un grupo alifático C₁-C₈,
R₃ es H o un grupo alifático o aromático C₁-C₈,
X es un catión metálico, preferentemente un catión alcalino, y
55 n es un número entero de 1 a 3.

El grupo alifático R₁ comprende preferentemente un doble enlace.

60 Xⁿ⁺ es preferentemente Na⁺.

El agente activo en superficie tiene preferentemente una fórmula molecular en el grupo que comprende.



65 y



Los materiales de carga están preferentemente en el grupo que comprende caolín, arcilla, mica, feldespato, sílice, grafito, bentonita, y alúmina.

La base de polímero reticulable preferentemente comprende polímeros con una $T_g > 0^\circ\text{C}$.

El método de acuerdo con la presente invención preferentemente comprende una etapa preliminar de talla con láser de dicha parte del neumático que se va a colorear.

Dicha pintura de base acuosa comprende preferentemente fotoactivadores de curado UV.

Dicha porción coloreada se trata preferentemente con calor además de mejorar sus propiedades mecánicas.

Mejor modo para realizar la invención

Los siguientes son ejemplos puramente no limitantes para dar una comprensión más clara de la invención.

Ejemplos

La siguiente es una descripción de las mezclas a partir de las cuales fabricar las capas protectoras de la presente invención.

Estas mezclas se caracterizan todas por ser altamente impermeables, como resultado del uso de polímeros de alta T_g o de grandes cantidades de arcilla.

El uso de polímeros de alta T_g y cargas minerales se hace posible gracias a las mezclas que se preparan a partir de emulsiones de base acuosa que comprenden al menos un agente activo en superficie de la fórmula molecular (I). La producción de mezclas utilizando el método tradicional con mezclador Banbury, mezclando los componentes, tales como polímeros de alta T_g o cargas minerales requeriría demasiada potencia y, por tanto, sería inviable tanto ecológica como económicamente. Al mezclarse en emulsión, las mezclas de acuerdo con la presente invención, por otro lado, todos requieren todas la misma cantidad de energía, independientemente de los componentes utilizados.

Por consiguiente, las capas protectoras están hechas de las mezclas resultantes, depositando una emulsión de base acuosa en una parte del neumático para colorear, por ejemplo, la pared lateral y, a continuación, evaporando el agua.

Las emulsiones de base acuosa se producen cada una dispersando y mezclando los diversos componentes de la mezcla en agua y más específicamente dispersando todos los componentes en la Tabla I simultáneamente en 1 l de agua. La dispersión acuosa resultante se agita mecánicamente durante 30 minutos y después se somete a ultrasonidos durante 15 minutos para obtener una emulsión de base acuosa.

El método anterior de producir las emulsiones de base acuosa de ninguna manera constituye una limitación del método de acuerdo con la presente invención.

La emulsión se pulveriza o se aplica mediante cepillado sobre la pared lateral del neumático, y, una vez aplicada, el agua en la emulsión se evapora para formar normalmente una capa protectora de aproximadamente 0,3 mm de espesor, a la que se aplica una pintura de base acuosa. Más específicamente, se utiliza una pintura de base acuosa en el grupo conocido como "VERNICI IMC IDRO" o "IMC IDROFLEX", producido y comercializado por SIVAM VERNICI SPA.

La capa protectora y la capa de pintura de base acuosa pueden reticularse de forma simultánea con o después del curado del neumático. En otras palabras, el método de pintura se puede aplicar a un neumático curado o verde.

La resistencia del color se analizó para evaluar las ventajas de la invención con respecto a la técnica conocida.

Se utilizó un índice de decoloración ΔE , según lo establecido en la Comisión Internacional de Iluminación de 1976, y definido por la fórmula:

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

donde:

L es la luminosidad; a es la sensación de luz rojo-verde; y b es la sensación de amarillo-azul. La decoloración se midió utilizando un espectrofotómetro CM 2002 Minolta.

La diferencia en el color se determinó comparando el color el día en que se produjo la porción coloreada, con el color treinta días después. El valor 100 de ΔE corresponde a una ausencia completa de la decoloración.

La adherencia de la capa protectora a la pared lateral del neumático se determinó según la norma ASTM D624.

5 En los siguientes ejemplos se usaron dos agentes de superficie activa diferentes (a, b) en la clase de fórmula molecular (I):

- 10 - un agente activo en superficie (a) de fórmula molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$; y
 - un agente activo en superficie (b) de fórmula molecular $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$.

La Tabla I muestra las composiciones en phr de cinco mezclas de A - E hechas a partir de las respectivas emulsiones de acuerdo con la presente invención, y, para cada composición, el valor de decoloración relativo ΔE y la adherencia relativa con respecto a la pared lateral del neumático. En mezclas de A - E, la composición de la base de polímero se varió mediante la inserción de polímeros de T_g cada vez más alta.

TABLA I

	A	B	C	D	E
CI-IIR	70	70	70	70	70
CR	30	-	-	-	-
SBR	-	30	-	-	-
PMA	-	-	30	-	-
PEMA	-	-	-	30	-
ABS	-	-	-	-	30
NEGRO DE CARBONO	50	50	50	50	50
RESINA	10	10	10	10	10
ZnO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
AZUFRE	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
ACELERANTES	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
AGENTE ACTIVO EN SUPERFICIE (a)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ΔE	78	90	91	100	100
ADHERENCIA (N/mm)	3,8	4,1	3,2	2,8	2,5

20 CI-IIR representa caucho de clorobutilo; CR para cloropreno; SBR para el caucho de estireno-butadieno; PMA para polimetacrilato; PEMA para polietilmetilacrilato; y ABS de termopolímero de acrilonitrilo butadieno estireno.

Como se muestra claramente en la Tabla I, el método de acuerdo con la presente invención proporciona coloración altamente eficaz en términos de solidez, así como una adherencia satisfactoria de la capa protectora a la porción del neumático coloreado.

25 La Tabla II muestra las composiciones en phr de tres mezclas de F - H hechas a partir de las respectivas emulsiones de acuerdo con la presente invención, y, para cada composición, el valor de decoloración relativo ΔE y la adherencia relativa con respecto a la pared lateral del neumático. En LAS mezclas de FH, se insertó ARCILLA en cantidades gradualmente crecientes.

TABLA II

	F	G	H
CI-IIR	100	100	100
NEGRO DE CARBONO	50	50	50
ARCILLA	30	70	110
RESINA	10	10	10
ZnO	1,5	1,5	1,5
AZUFRE	2,8	2,8	2,8
ACELERANTES	1,5	1,5	1,5
AGENTE ACTIVO EN SUPERFICIE (b)	2,0	2,0	2,0
ΔE	92	95	97
ADHERENCIA (N/mm)	3,0	3,5	4,2

La Tabla II también muestra claramente cómo el método de acuerdo con la presente invención proporciona coloración altamente eficaz en términos de solidez y también de adherencia al neumático.

- 5 Las cargas usadas en la capa protectora de acuerdo con la presente invención comprenden preferentemente partículas minerales de 0,2 a 2 μm de diámetro, y una relación entre la anchura y la altura de 5 a 30 y preferentemente de 8 a 20, y están preferentemente en el grupo que comprende caolín, arcilla, mica, feldespato, sílice, grafito, bentonita y alúmina.
- 10 Un punto importante a tener en cuenta es el coste mucho más bajo del método de acuerdo con la presente invención, en comparación con métodos conocidos. De hecho, la producción de una mezcla de una emulsión de base acuosa, a diferencia de la mezcla en un mezclador Banbury, permite un considerable ahorro de energía, así como la dispersión óptima de los componentes de la emulsión, independientemente del tipo.
- 15 El método de acuerdo con la presente invención también proporciona la coloración de un neumático, añadiendo solamente capas muy delgadas de material, con prácticamente ningún efecto sobre la resistencia a la rodadura. De hecho, la capa protectora, que está hecha de una emulsión de base acuosa y una mezcla altamente impermeable, pueda hacerse muy delgada, de un espesor que varía de 0,001 a 0,5 mm.
- 20 Como se ha indicado, el método de acuerdo con la presente invención se aplica tanto a los neumáticos curados y verdes.
- 25 Al colorear un neumático curado, en una realización preferida de la presente invención, la parte del neumático para colorear está tallada primero con un láser, por ejemplo, un láser de CO_2 , para formar un patrón de surco, sobre la cual la capa protectora y la capa de pintura se aplican para sujetarlos mecánicamente al neumático y, así, asegurar un agarre más firme de la capa de pintura al neumático. De hecho, además de adherencia química de la capa protectora de la superficie del neumático, el agarre mecánico por el patrón de surco también ayuda en la obtención de la capa de pintura al neumático. El patrón del surco también reduce el estrés mecánico, para prolongar la vida útil de la capa de pintura.
- 30 En otra forma de realización preferida de la presente invención, al colorear un neumático curado, la pintura de base acuosa comprende fotoiniciadores de curado de UV para el curado rápido de la pintura localmente por iluminación UV apropiada, sin someter el neumático curado al estrés térmico adicional.
- 35 Finalmente, el método de acuerdo la presente invención comprende preferentemente una etapa de acabado, donde la parte coloreada se procesa con láser para producir un efecto geométrico atractivo en la capa de pintura, y reducir de este modo los efectos visuales de decoloración del caucho durante el funcionamiento.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir porciones coloreadas sobre un neumático; comprendiendo dicho método las etapas de:

- producir una capa protectora altamente impermeable depositando una emulsión de base acuosa en una parte del neumático que se va a colorear; y
 - aplicar una pintura de base acuosa para dicha capa protectora; comprendiendo dicha emulsión de base acuosa al menos una base de polímero reticulable y un agente activo en superficie de fórmula molecular (I)



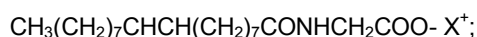
donde:

- R_1 es un grupo alifático C_6-C_{23} ,
 R_2 es H o un grupo alifático C_1-C_8 ,
 R_3 es H o un grupo alifático o aromático C_1-C_8 ,
 X es un catión metálico, preferentemente un catión alcalino, y
 n es un número entero de 1 a 3.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el grupo alifático R_1 comprende un doble enlace.

3. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** X^{n+} es Na^+ .

4. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el agente activo en superficie tiene una fórmula molecular en el grupo que comprende:



y



5. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha emulsión de base acuosa comprende una carga mineral que comprende partículas de 0,2 a 2 μm de diámetro, y una relación entre la anchura y la altura de 5 a 30.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** dicha carga mineral comprende partículas con una relación entre la anchura y la altura de 8 a 20.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, **caracterizado por que** dicha carga mineral está en el grupo que comprende caolín, arcilla, mica, feldespato, sílice, grafito, bentonita, y alúmina.

8. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la base de polímero reticulable comprende al menos un polímero de $T_g > 0^\circ C$.

9. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** comprende una etapa preliminar de talla con láser de dicha parte del neumático a colorear; produciendo la etapa de talla preliminar un patrón de surco sobre el que se deposita dicha capa protectora.

10. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha pintura de base acuosa comprende fotoiniciadores de curado UV.

11. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** comprende una etapa de acabado, donde la porción coloreada resultante se procesa por láser.

12. Un neumático, **caracterizado por que** comprende una porción coloreada formada de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.