

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 338**

51 Int. Cl.:

**B60C 5/14** (2006.01)

**B32B 25/08** (2006.01)

**C08L 9/00** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07791201 .2**

96 Fecha de presentación: **23.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2045102**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2009**

54 Título: **Forro para neumático y neumático**

30 Prioridad:  
**24.07.2006 JP 2006200762**  
**24.07.2006 JP 2006200895**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.07.2012**

73 Titular/es:  
**BRIDGESTONE CORPORATION**  
**10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU**  
**TOKYO 104-8340, JP y**  
**KURARAY CO., LTD.**

72 Inventor/es:  
**NOHARA, Daisuke;**  
**KATOU, Daisuke;**  
**TAKAHASHI, Yuwa;**  
**NAKAGAWA, Daisuke;**  
**ISOYAMA, Kota;**  
**WATANABE, Tomoyuki y**  
**IKEDA, Kaoru**

74 Agente/Representante:  
**de Elizaburu Márquez, Alberto**

ES 2 384 338 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**

Forro para neumático y neumático.

**Campo técnico**

5 Esta invención se refiere a un forro para neumáticos y a un neumático hecho usando el forro para neumáticos y, más en particular, a un forro para neumáticos que tiene unas excelentes propiedades de barrera para gases y resistencia a flexión, y que es capaz de disminuir el peso de un neumático a la vez que mejora la capacidad de retención de la presión interior en un neumático nuevo o después de haber rodado.

**Técnica antecedente**

10 Hasta el momento, se usa un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado o similar como material principal en un forro dispuesto como capa barrera para aire en la superficie interior de un neumático para retener la presión interior del neumático. Sin embargo, dado que tales composiciones de caucho en las que se usan estos cauchos basados en butilo como material principal tienen bajas propiedades de barrera al aire cuando la composición de caucho se aplica al forro, se requiere que el espesor del forro sea de en torno a 1 mm. Por tanto, el peso ocupado por el forro en el neumático es de aproximadamente 5%, lo que es un obstáculo cuando se disminuye el peso del neumático para mejorar el consumo de combustible en un automóvil.

15 Por otra parte, se sabe que un copolímero de etileno-alcohol vinílico (que en lo que sigue se puede abreviar como EVOH) es excelente en cuanto a las propiedades de barrera. Dado que el EVOH tiene una permeabilidad al aire de no más de una centésima de la de la composición anterior de base butilo para forros, incluso si el espesor es de no más de 100  $\mu\text{m}$ , se puede mejorar mucho la capacidad de retención de la presión interior del neumático y se puede y también disminuir el peso del neumático.

20 Aunque existen muchas resinas que tienen una permeabilidad al aire más baja que la del caucho basado en butilo, cuando la permeabilidad al aire es aproximadamente un décimo de la del forro basado en butilo, el efecto de mejora de la capacidad de retención de la presión interior es pequeño a no ser que el espesor exceda de 100  $\mu\text{m}$ . Si el espesor excede de 100  $\mu\text{m}$ , el efecto de disminución del peso del neumático es pequeño, y se producen grietas de rotura en el forro debido a la deformación por flexión del neumático y, por tanto, es difícil retener las propiedades de barrera.

25 Por el contrario, es posible usar EVOH incluso en un espesor de no más de 100  $\mu\text{m}$ . de manera que, cuando se use, la deformación a flexión durante la rotación del neumático difícilmente cause la rotura y el agrietamiento. Por tanto se puede decir que es eficaz aplicar EVOH al forro para neumáticos con el fin de mejorar la capacidad de retención de la presión interior del neumático. Por ejemplo, el documento JP-A-H06-40207 describe un neumático que comprende un forro hecho de EVOH.

30 Sin embargo, cuando se usa como forro un EVOH normal, se puede causar la rotura y el agrietamiento por la deformación a flexión a causa de que el EVOH normal tiene un módulo elástico notablemente más alto en comparación con un caucho habitualmente usado en el neumático, aunque el efecto de mejora de la capacidad de retención de la presión interior del neumático es grande. En el caso de usar el forro hecho de EVOH, por tanto, la capacidad de retención de la presión interior antes de usar el neumático se mejora mucho. pero la capacidad de retención de la presión interior después de usar el neumático sometido a deformación por flexión durante la rotación del neumático puede ser menor en comparación con la de antes del uso. Como medio para resolver este problema, el documento JP-A-2002-52904 describe una técnica en la que se aplica como forro una composición de resina que comprende de 60 a 99% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 20 a 70% en moles y un grado de saponificación de no menos de 85%, y de 1 a 40% de un plastificante hidrófobo.

35 Además, el documento JP-A-2004-176048 da cuenta de una técnica en la que se usa en el forro un copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico obtenido haciendo reaccionar 1 a 50 partes en peso de un compuesto epoxídico con 100 partes en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 25 a 50% en moles. El forro tiene resistencia a flexión a la vez que retiene las propiedades de barrera como el forro de neumático hecho de un EVOH convencional.

A mayor abundamiento, el forro descrito en el documento JP-A-2004-176048 preferiblemente se usa por laminación de una capa auxiliar hecha de un elastómero mediante una capa adhesiva para mejorar la capacidad de retención de la presión interior de un neumático.

50 Se describen forros para neumáticos en los documentos U.S. 6314919 y EP-A-1419903. Se describen estructuras laminares multicapa en los documentos EP-A-1479725, 07869Yi 3/62 2006/059621 y EP-A-077434.

**Descripción de la invención**

Sin embargo, hay todavía espacio para mejorar la resistencia a flexión del forro incluso si se aplica la técnica descrita en el documento JP-A-2004-176048.

5 Los inventores han examinado un cuerpo laminar hecho usando una capa de película de resina que contiene una resina termoplástica y una capa de elastómero gomoso y han encontrado que la propiedad de adherencia entre la capa de película de resina que contiene la resina termoplástica y la capa de elastómero gomoso generalmente es baja. Por tanto, cuando se usa tal cuerpo laminar como forro, la capa de película de resina que contiene la resina termoplástica se separa fácilmente por peladura de la capa de elastómero gomoso. En este momento hay, por tanto, oportunidad de mejorar la resistencia a la peladura del cuerpo laminar puesto que la adherencia entre la capa de película de resina que contiene la resina termoplástica y la capa de elastómero gomoso es baja incluso si se aplica la técnica descrita en el documento JP-A-2004-176048.

Por tanto, es un objetivo de la invención proporcionar un forro para neumáticos que tenga unas excelentes propiedades de barrera a gases y resistencia a la flexión, y que sea capaz de aminorar el peso del neumático. Además es otro objetivo de la invención proporcionar un neumático hecho usando el forro.

15 Los inventores han hecho varios estudios y han descubierto que un forro que comprende al menos una capa de una composición de resina en el que una resina blanda que tiene un módulo de Young a 23°C más bajo que el de un copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico dispersado en una matriz hecha del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico obtenido por reacción de un copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene excelentes propiedades de barrera de gases y resistencia a flexión, y que, colocando el forro para neumáticos, se obtiene un neumático que es excelente en cuanto a la capacidad de retención de la presión interior en un neumático nuevo y después de que haya rodado; como resultado se ha realizado la invención.

25 El forro para neumáticos de acuerdo con la invención comprende al menos una capa de una composición de resina (R), en el que una resina blanda (Q) que tiene un módulo de Young a 23°C más bajo que el de un copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) está dispersado en una matriz hecha del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) obtenido por reacción de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (O), en el que el módulo de Young a -20°C de la resina (R) es de no más de 1500 MPa.

30 Actualmente se requiere que el forro para neumáticos de acuerdo con la invención comprenda al menos una capa de la composición de resina (R) y puede comprender otra capa o puede estar constituida por solo la capa de la composición de resina (R). Además, el copolímero modificado de etileno-alcohol de vinilo (P) de la composición de resina (R) existe como matriz, significando matriz una fase continua.

En el forro para neumáticos de acuerdo con la invención, preferiblemente el módulo de Young a 23°C de la resina blanda (Q) es de no más de 500 MPa.

En una realización preferente del forro para neumáticos de acuerdo con la invención, la resina blanda (Q) tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo.

35 En otra realización preferente del forro para neumáticos de acuerdo con la invención, el contenido de etileno del copolímero de etileno-alcohol vinílico (O) es de 25 a 50% en moles.

En otra realización preferente del forro para neumáticos de acuerdo con la invención, el grado de saponificación del copolímero de etileno-alcohol vinílico (O) no es inferior a 90%.

40 En otra realización preferente más de la invención del forro para neumáticos de la invención, el copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) se obtiene haciendo reaccionar de 1 a 50 partes en masa de un compuesto epoxídico (S) con 100 partes en masa del copolímero de etileno-alcohol vinílico (O). En este momento, el compuesto epoxídico (S) preferiblemente es glicidol o epoxipropano.

En otra realización preferente de la invención del forro para neumáticos de la invención, el contenido de la resina blanda (Q) en la composición de resina (R) está en el intervalo de 10 a 30% en masa.

45 En otra realización preferente del forro para neumáticos de acuerdo con la invención, el tamaño medio de partícula de la resina blanda (Q) es de no más de 2 µm.

En otra realización preferente del forro para neumáticos de acuerdo con la invención, la capa de la composición de resina (R) está reticulada.

50 En otra realización preferente más del forro para neumáticos de acuerdo con la invención, la capa de la composición de resina (R) tiene un coeficiente de permeabilidad al oxígeno, a 25°C y humedad relativa de 65% de no más de  $3,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg.}$

En otra realización preferente más del forro para neumáticos de acuerdo con la invención, el espesor de la capa de la composición de resina (R) es de no más de 100  $\mu\text{m}$ .

5 En otra realización más del forro para neumáticos de acuerdo con la invención, el forro comprende además al menos una capa auxiliar (T) hecha de un elastómero, adyacente a la capa de la composición de resina (R). En este momento, es preferible proveer al menos una capa adhesiva (U) en al menos un sitio entre la capa de la composición de resina (R) y la capa auxiliar (T) y entre la capa auxiliar (T) y la capa auxiliar (T). También es preferible que la capa auxiliar (T) tenga a un coeficiente de permeabilidad al oxígeno a 20°C y 65% de h.r. de no más de  $3,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}$  de Hg.

10 Cuando el forro para neumáticos de acuerdo con la invención se proporciona con al menos una capa auxiliar (T) adyacente a la capa hecha de la composición de resina (R), es preferible que la capa auxiliar (T) comprenda un caucho de butilo y/o un caucho de butilo halogenado, un elastómero basado en dieno o un elastómero termoplástico basado en uretano. También, cuando el forro para neumáticos de acuerdo con la invención se proporciona con al menos una capa auxiliar (T) adyacente a la capa hecha de la composición de resina (R), es preferible que el espesor total de la(s) capa(s) auxiliar(es) (T) esté en el intervalo de 50 a 2000  $\mu$ .

15 El neumático de acuerdo con la invención comprende un par de porciones de cama, un par de porciones de pared lateral, una porción de piso que continúa hasta las porciones de pared laterales, una carcasa que se extiende toroidalmente entre las dos porciones de cama para reforzar estas porciones y una banda dispuesta en una parte exterior de una porción de corona de la carcasa en la dirección radial del neumático, en el que el forro antes mencionado para neumáticos se proporciona en una superficie interior del neumático dentro de la carcasa.

20 En una realización preferente del neumático de la invención, el forro para neumáticos dispuesto sobre la superficie interior dentro de la carcasa se proporciona con al menos una capa auxiliar (T) adyacente a la capa hecha de la composición de resina (R), en el que una porción de la resina auxiliar (T) que corresponde a una anchura radial de como mínimo 30 mm en una región desde un extremo de la banda a la porción de cama es más gruesa en al menos 0,2 mm que una porción de la capa auxiliar (T) correspondiente a una porción de fondo de la banda.

25 De acuerdo con la invención, se puede proveer un forro para neumáticos que tiene excelentes propiedades barrera de gases y resistencia a flexión y que es capaz de disminuir el peso del neumático usando una capa hecha de una composición de resina en el que una resina blanda que tiene a 23°C un módulo de Young inferior al de un copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico está dispersado en una matriz compuesta por el copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico obtenido haciendo reaccionar un copolímero de etileno-alcohol vinílico.

30 Además, se puede proveer un neumático usando tal forro.

### Breve descripción de la invención

La Fig. 1 es una vista en sección parcial de una realización del neumático de acuerdo con la invención.

La Fig. 2 es una vista en sección parcial ampliada de otra realización del neumático de acuerdo con la invención.

La Fig. 3 es una vista en sección parcial ampliada de otra realización del neumático de acuerdo con la invención.

### 35 Modo mejor para realizar la invención

#### *Forro para neumáticos*

Seguidamente se describirá el forro para neumáticos de acuerdo con la invención. El forro para neumáticos de acuerdo con la invención se caracteriza por comprender al menos una capa hecha de una composición de resina (R) en el que una resina blanda (Q) que tiene a 23°C un módulo de Young menor que el de un copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) está dispersado en una matriz hecha del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) obtenido haciendo reaccionar un copolímero de etileno-alcohol vinílico (O). El copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P), obtenido haciendo reaccionar un copolímero de etileno-alcohol vinílico (O) con, por ejemplo, un compuesto epoxídico (S), es de módulo elástico bajo en comparación con un EVOH usual. También, se puede rebajar más el módulo elástico dispersando la resina blanda (Q), satisfaciendo las propiedades señaladas antes. Por tanto, en la composición de resina (R) formada por dispersión de la resina blanda (Q) en la matriz del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P), el módulo elástico se ha rebajado mucho y, consecuentemente, la resistencia a la rotura al flexionar es alta y difícilmente se genera agrietamiento.

50 El copolímero de etileno-alcohol vinílico (O) es preferible que tenga un contenido de etileno de 25 a 50% en moles, más preferiblemente de 30 a 48% en moles, aún más preferiblemente de 35 a 45% en moles. Cuando el contenido de etileno es inferior a 25% en moles, se pueden deteriorar la resistencia a flexión, la resistencia a fatiga y la conformabilidad en estado fundido, mientras que, si excede de 50% en moles, pueden no estar suficientemente aseguradas las propiedades de barrera para gases. También es preferible que el copolímero de etileno-alcohol

vinílico (O) tenga un grado de saponificación de no menos de 90%, más preferiblemente de no menos de 95%, aún más preferiblemente de no menos de 99%. Cuando el grado de saponificación es inferior a 90%, las propiedades de barrera a gases y la estabilidad térmica durante la conformación pueden ser insuficientes. Además, el copolímero de etileno-alcohol vinílico (O) es preferible que tenga una fluidez en estado fundido (MFR) a 190°C, bajo carga de 2160 g, de 0,1 a 30 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 25 g/10 min.

En la invención, el procedimiento para producir el copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) no está particularmente limitado y preferiblemente incluye un procedimiento de producción en el que el copolímero de etileno-alcohol vinílico se hace reaccionar con el compuesto epoxídico (S) en una solución. Más en particular, el copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) se puede producir añadiendo y haciendo reaccionar el compuesto epoxídico (S) en una solución del copolímero de etileno-alcohol vinílico (O) en presencia de un catalizador ácido o un catalizador álcali, preferiblemente en presencia del catalizador ácido. Como disolvente de reacción se mencionan disolventes polares apróticos tales como dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y similares. Como catalizador ácido se mencionan ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido sulfúrico, trifluoruro de boro y similares. Como catalizador álcali se mencionan hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, metóxido sódico y similares. Además, la cantidad del catalizador preferiblemente está dentro del intervalo de 0,0001 a 10 partes en relación a 100 partes en masa del copolímero de etileno-alcohol vinílico (O).

En cuanto al compuesto epoxídico (S), preferiblemente es un compuesto epoxídico monovalente. Un compuesto epoxídico que tiene no menos de dos funcionalidades se reticula con el copolímero de etileno-alcohol vinílico (O) formando un gel, un grano o similar, que puede rebajar la calidad del forro. Entre los compuestos epoxídicos monovalentes son particularmente preferibles glicidol y epoxipropano en razón a la facilidad de producción, las propiedades de barrera para gases y la resistencia a la fatiga del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P). También es preferible hacer reaccionar de 1 a 50 partes en masa, más preferiblemente de 2 a 40 partes en masa, aún más preferiblemente de 5 a 35 partes en masa del compuesto epoxídico (S) con 100 partes en masa del copolímero de etileno-alcohol vinílico (O).

El copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) es preferible que tenga una fluidez en estado fundido (MFR) a 190°C, bajo carga de 2160 g, de 0,1 a 30 g/10 min, más preferiblemente de 0,3 a 25 g/10 min, aún más preferiblemente de 0,5 a 20 g/min, en razón a la obtención de las propiedades de barrera a gases, la resistencia a flexión y la resistencia a fatiga,

La resina blanda (Q) dispersada en la matriz hecha del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) se requiere que tenga un módulo de Young a 23°C inferior al del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P), que preferiblemente es de no más de 500 MPa. Cuando el módulo de Young a 23°C de la resina blanda (Q) es inferior al del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P), se puede rebajar el módulo elástico de la composición de resina (R) y, por tanto, se puede mejorar la resistencia a flexión. También es preferible que la resina blanda (Q) tenga un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo. Cuando la resina blanda (Q) tiene el grupo funcional que reacciona con el grupo hidroxilo, la resina blanda (Q) se dispersa uniformemente en el copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P). Como grupo funcional que reacciona con el grupo hidroxilo se mencionan restos de anhídrido maleico, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo amino y similares. Como resina blanda (Q) que tiene tal grupo funcional reactivo con el grupo hidroxilo se mencionan concretamente un copolímero de bloque de estireno-etileno-butadieno-estireno modificado con anhídrido maleico e hidrogenado, un polietileno de densidad ultrabaja modificado con anhídrido maleico y similares.

El contenido de la resina blanda (Q) en la composición de resina (R) preferiblemente está en el intervalo de 10 a 30% en masa. Cuando el contenido de la resina blanda (Q) es inferior a 10% en masa, el efecto de mejora de la resistencia a flexión es pequeño, mientras que si excede de 30% en masa, pueden ser más bajas las propiedades de barrera de gases. Además, la resina blanda (Q) ha de tener preferiblemente un tamaño de partícula de no más de 2  $\mu\text{m}$ . Cuando el tamaño medio de partícula de la resina blanda (Q) excede de 2  $\mu\text{m}$ , la resistencia a flexión de la capa hecha de la composición de resina (R) puede no haberse mejorado suficientemente y, por tanto, se puede causar la bajada de las propiedades de barrera de gases y además el deterioro de la capacidad de retención de la presión interior del neumático. El tamaño medio de partícula de la resina blanda (Q) en la composición de resina (R) se determina, por ejemplo, congelando una muestra y cortando la muestra con un microtomo y observando mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

La composición de resina (R) es preferible que tenga un módulo de Young a  $-20^{\circ}\text{C}$  de no más de 1500 MPa. Cuando el módulo de Young a  $-20^{\circ}\text{C}$  no es de más de 1500 MPa, se puede mejorar la durabilidad del uso en una región fría.

La composición de resina (R) se puede preparar moliendo el copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) y la resina blanda (Q). También, es preferible que la composición de resina (R) sea similar a una película en la producción del forro. La capa hecha de la composición de resina (R) se conforma como película, una hoja o similar

a una temperatura de fusión de, preferiblemente, 150 a 270°C mediante conformación en estado fundido, preferiblemente mediante extrusión, tal como por un procedimiento de boquilla en T, un procedimiento de inflación o similar, y se usa como forro.

5 La capa hecha de la composición de resina (R) preferiblemente está reticulada. Cuando la capa de la composición de resina (R) no está reticulada, el forro se deforma seriamente en la etapa de vulcanización del neumático y se hace no uniforme, por lo que se pueden deteriorar las propiedades de barrera de gases, la resistencia a flexión y la resistencia a fatiga. Como procedimiento de reticulación es preferible un procedimiento de irradiación de energía. Como fuente de irradiación de energía se mencionan rayos ultravioleta, haz de electrones, rayos X y radiación ionizante tal como rayos  $\alpha$ , rayos  $\gamma$ , o similares; entre ellas, es particularmente preferible el haz de electrones. La irradiación de electrones preferiblemente se ha de realizar después de que la composición de resina (R) se haya conformado a película, hoja o similar. La dosis de haz de electrones preferiblemente está en el intervalo de 20 a 50 Mrad. Cuando la dosis del haz de electrones es inferior a 10 Mrad, es difícil que se promueva la reticulación, mientras que si excede de 60 Mrad, es fácil que se produzca el deterioro del cuerpo conformado.

15 La capa de la composición de resina (R) preferiblemente ha de tener un coeficiente de permeabilidad para el oxígeno, a 23°C y a una humedad relativa de 65%, de no más de  $3,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ , más preferiblemente de no más de  $1,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ , aún más preferiblemente de no más de  $5,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ . Cuando el coeficiente de permeabilidad a 23°C del oxígeno y a una humedad relativa de 65% excede de  $3,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ , la capa de la composición de resina (R), se debe hacer mayor el espesor de la capa de la composición de resina (R) con el fin de intensificar la capacidad de retención de la presión interior del neumático cuando se usa como forro y, por tanto, no se puede disminuir suficientemente el peso del neumático.

25 El espesor de la capa hecha de la composición de resina (R) preferiblemente es de no más de 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  como límite inferior y más preferiblemente del intervalo de 1 a 40  $\mu\text{m}$ , muy preferiblemente en el intervalo de 5 a 30  $\mu\text{m}$ . Cuando el espesor de la capa hecha de la composición de resina (R) excede de 100  $\mu\text{m}$ , el efecto de disminución del peso es pequeño en comparación con el forro convencional basado en butilo y también disminuyen la resistencia a flexión y la resistencia a fatiga, produciéndose fácilmente la rotura y grietas causadas por la deformación a flexión durante la rodadura del neumático, creciendo fácilmente la grieta y, por tanto, la capacidad de retención de la presión interior del neumático puede ser más baja en comparación con la de antes de usar el neumático. Si es inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ , las propiedades de barrera de gases pueden ser insuficientes y puede no estar suficientemente asegurada la capacidad de retención de la presión interior del neumático.

35 El forro para neumáticos de acuerdo con la invención preferiblemente comprende además al menos una capa auxiliar (T) hecha de un elastómero, adyacente a la capa hecha de la composición de resina (R). La capa auxiliar (T) es de alta adherencia para el grupo hidroxilo del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) por usar el elastómero y se separa difícilmente por pelado de la capa de la composición de resina (R). Por tanto, incluso si se produce la rotura y el agrietamiento en la capa de la composición de resina (R), difícilmente crece la grieta, por lo que quedan suprimidos males efectos tales como una rotura y grietas grandes y similares, y se puede retener suficientemente la capacidad de retención de la presión interna del neumático. También se puede proveer el forro para neumáticos de acuerdo con la invención de al menos una capa adhesiva (U) en al menos una zona entre la capa de la composición de resina (R) y la capa auxiliar (T) y entre la capa auxiliar (T) y la capa auxiliar (T). A mayor abundamiento, el adhesivo usado en la capa adhesiva (U) incluye un adhesivo basado en caucho de isocianato clorado.

40 Cuando el forro para neumáticos de acuerdo con la invención está provisto de la capa auxiliar (T) y, si es necesario, la capa adhesiva (U) además de la capa hecha de la composición de resina (R), se forma como un cuerpo laminar. Como procedimiento para producir el cuerpo laminar se mencionan, por ejemplo, un procedimiento en el que la capa hecha de la composición de resina (R) y otra(s) capa(s) se laminan por coextrusión, un procedimiento en el que la capa hecha de la composición de resina (R) y la capa auxiliar (T) se laminan entre sí mediante la capa adhesiva (U), si es necesario, y un procedimiento en el que la capa hecha de la composición de resina (R) y la capa auxiliar (T) se laminan en un tambor con, si es necesario, la capa adhesiva (U) al construir el neumático, etc.

50 Preferiblemente, la capa auxiliar (T) ha de tener un coeficiente de permeabilidad para el oxígeno, a 20°C y 65% de humedad relativa, de no más de  $3,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ , más preferiblemente de no más de  $1,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ . Si el coeficiente de permeabilidad para el oxígeno a 20°C y 65% de h.r. no es de más de  $3,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ , el efecto de mejora de las propiedades de barrera para gases se ha desarrollado suficientemente y es posible mantener en alto grado la capacidad de retención de la presión interior del neumático.

55 Como elastómero usado en la capa auxiliar (T) se pueden mencionar preferiblemente un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un elastómero basado en dieno y un elastómero termoplástico basado en uretano. Desde el punto de vista de las propiedades de barrera de gases, son preferibles el caucho de butilo y el caucho de

- butilo halogenado, siendo más preferible el caucho de butilo halogenado. También son preferibles el caucho de butilo y el elastómero basado en dieno con el fin de suprimir el crecimiento de la grieta cuando se ha producido en la capa de la composición de resina (R). Además, el elastómero termoplástico basado en uretano preferiblemente se usa para suprimir la formación y crecimiento de las grietas al disminuir el espesor de la capa auxiliar (T).
- 5 Además, las capas auxiliares (T) son aptas para ser laminadas, y es particularmente preferible que las capas auxiliares (T) hechas de elastómeros que tienen diversas características sean multicapa. Estos elastómeros pueden usarse solos o como combinación de dos o más.
- Como elastómero basado en dieno se mencionan concretamente un caucho natural (NR), un caucho de isopreno (IR), un caucho de butadieno (BR), un caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR), un caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), un caucho de cloropreno (CR) y similares. Entre ellos son preferibles el caucho natural y el caucho de butadieno. Estos elastómeros basados en dieno se pueden usar solos o como combinación de dos o más.
- 10 El elastómero termoplástico basado en uretano se obtiene por reacción de un polioliol, un compuesto isocianato y un diol de cadena corta. El polioliol y el diol de cadena corta forman un poliuretano de cadena lineal por reacción con el compuesto isocianato. El polioliol forma una porción flexible y el isocianato y el diol se convierten en una porción rígida en el elastómero termoplástico basado en uretano. Además, las propiedades del elastómero termoplástico basado en uretano se pueden variar en un amplio intervalo cambiando una clase de un material de partida, la cantidad a componer, las condiciones de polimerización, etc.
- 15 El espesor total de la(s) capa(s) auxiliare(s) preferiblemente está en el intervalo de 50 a 2000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente en el intervalo de 100 a 1000  $\mu\text{m}$  y, aún más preferiblemente, en el intervalo de 300 a 800  $\mu\text{m}$ . Cuando el espesor total de la(s) capa(s) auxiliar(es) (T) es interior a 50  $\mu\text{m}$ , el efecto de refuerzo no se ha desarrollado suficientemente y por tanto es difícil suprimir los efectos malos cuando se han causado la rotura y agrietamiento en la capa de la composición de resina (R), pudiendo no mantenerse suficientemente la capacidad de retención de la presión interior. Mientras que, si el espesor total de la(s) capa(s) auxiliar(es) (T) excede de 2000  $\mu\text{m}$ , el efecto de disminución del peso del neumático es pequeño.
- 20 Preferiblemente, la capa auxiliar (T) ha de tener una tensión a tracción al 100% de alargamiento de no más de 10 MPa, más preferiblemente de no más de 8 MPa, aún más preferiblemente de no más de 7 MPa. Cuando la mencionada tensión excede de 10 MPa, las resistencia a flexión y la resistencia a fatiga pueden ser más bajas si se usa la capa auxiliar (T) en el forro.
- 30 El neumático de acuerdo con la invención se caracteriza por usar el forro antes mencionado en el neumático. En el neumático que comprende el forro para neumáticos están notablemente mejoradas las capacidades de retención de la presión interior, en la condición de producto nuevo y después de rodar.
- Se describirá detalladamente el neumático de acuerdo con la invención haciendo referencia a los dibujos que se acompañan. La Fig. 1 es una vista en corte parcial de una realización del neumático de acuerdo con la invención. El neumático representado en la Fig. 1 comprende un par de porciones de cama 9, un par de porciones de pared lateral 10, una porción de suelo 11 que continúa a ambas porciones de pared lateral 10, una carcasa 12 que se extiende toroidalmente entre el par de las porciones de cama 9 para reforzar estas porciones 9, 10, 11 y una banda 13 dispuesta en un lado exterior de una porción de la corona de la carcasa 12 en una dirección radial del neumático compuesta por dos capas de banda, e incluye además un forro 14 situado en una cara interior del neumático dentro de la carcasa 12.
- 35 40
- En el neumático de la realización ilustrada, la carcasa 12 está compuesta por una porción del cuerpo principal que se extiende entre un par de núcleos de cama 15 embebidos en las respectivas porciones de cama 9 y una porción de resistencia situada en torno a cada núcleo de cama 15 desde un interior a un exterior en una dirección a lo ancho del exterior del neumático en la dirección radial. En el neumático de acuerdo con la invención, el número de láminas y la estructura de la carcasa 12 no es una limitación.
- 45
- La banda 13 del neumático ilustrado comprende dos capas de banda, pero el número de capas de banda que constituyen la banda no tiene esta limitación en el neumático de la invención. Usualmente, la capa de la banda es una capa de cuerdas cauchificadas de las que cada una se extiende oblicuamente respecto a un plano ecuatorial del neumático, y la banda 13 está hecha por laminación de dos capas de banda para que las cuerdas de las capas de la banda se crucen entre sí respecto al plano ecuatorial. Además, el neumático ilustrado está provisto de una capa de banda de refuerzo 16 situada en el exterior de la banda 13 en la dirección radial del neumático para cubrir la totalidad de la banda 13. Sin embargo, el neumático de acuerdo con la invención puede no estar provisto de la capa de refuerzo 16 de la banda, o puede estar provisto de una capa de refuerzo de la cinta con otra estructura. Actualmente, la capa de refuerzo 16 de la banda usualmente es una capa de refuerzo de cuerdas cauchificadas dispuesta sustancialmente en paralelo respecto a la dirección circunferencial del neumático. Además, el neumático de acuerdo con la invención puede estar provisto además de un miembro bien conocido tal como una carga de
- 55

perlas, una protección del borde guarda o similar, si es necesario.

En el neumático de acuerdo con la invención, el forro anterior neumáticos se aplica al forro 14. Actualmente, el forro para neumáticos puede tener sólo una capa hecha de la composición de resina (R) o puede tener al menos una capa auxiliar (T) como se muestra en las Figs. 2 y 3, con el fin de mejorar la resistencia a flexión de la capa hecha de la composición de resina (R).

Las Figs. 2 y 3 son una vista parcial en corte ampliada de otra realización del neumático de acuerdo con la invención que corresponde a una zona III enmarcada de la Fig. 1. El neumático representado en la Fig. 2 está provisto de un forro 21 que comprende una capa 17 hecha de la composición de resina (R), dos capas auxiliares (T) 18 y 19 situadas adyacentes a la capa 17 de la composición de resina y una capa adhesiva 20 dispuesta en el exterior de la capa auxiliar (T) 19 en vez del forro 14 representado en la Fig. 1. El forro mostrado en la Fig. 3 está provisto de un forro 23 que tiene una capa auxiliar (T) 22 en el exterior de la capa adhesiva (U) 20 mostrada en la Fig. 2. En el neumático de acuerdo con la invención, el número de capas auxiliares (T) que constituyen el forro no está limitado a lo indicado. Como elastómero usado en la capa auxiliar (T) se mencionan un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un elastómero basado en dieno, un elastómero termoplástico basado en uretano y similares, que se puede seleccionar apropiadamente de acuerdo con la finalidad. Además, los neumáticos mostrados en las Figs. 2 y 3 están provistos de una capa adhesiva (U) 20 en la parte exterior de la capa auxiliar (T) 19, pero el segundo neumático de acuerdo con la invención puede no estar provisto de la capa adhesiva (U) 20 o puede estar provisto de al menos una capa entre las otras capas.

En cuanto al espesor total de la capa auxiliar (T) del segundo neumático de acuerdo con la invención, es preferible que una parte de la capa auxiliar (T) que corresponde a una anchura radial de como mínimo 30 mm en una zona desde el extremo de la banda 13 a la porción de cama 9 sea más gruesa en al menos 0,2 mm que una parte de la capa auxiliar (T) que corresponde a una porción de fondo de la banda 13. Esto es debido al hecho de que la zona desde el extremo de la banda a la porción de cama es una zona de la deformación más fuerte en la que fácilmente se producen grietas y por ello es eficaz engrosar la capa exterior (T) en esta zona con el fin de mejorar su durabilidad.

El forro para neumáticos de acuerdo con la invención se puede producir de acuerdo con el procedimiento usual aplicando la antes mencionada composición de resina (R) y, posiblemente, la capa auxiliar (T) y la capa adhesiva (U) al forro. En los neumáticos de acuerdo con la invención, se puede usar como gas de llenado aire usual o aire que tiene una presión de gas regulada, pero también gases inertes tales como nitrógeno, etc.

### 30 Ejemplo

Los ejemplos siguientes se dan a fines ilustrativos de la invención y no tienen fines limitativos de la misma.

*(Ejemplo de Síntesis 1 de copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P)).*

En un tanque de reacción a presión se cargan 2 partes en masa de un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 44% en moles y un grado de saponificación de 99,9% (MFR a 190°C bajo carga de 2160 g: 5,5 g/10 min) y 8 partes en masa de N-metil-2-pirrolidona, que se agitan bajo calentamiento a 120°C durante 2 horas, disolviendo completamente el copolímero de etileno-alcohol vinílico. A la solución resultante se añaden 0,4 partes en masa de epoxipropano como compuesto epoxídico y se calienta a 160°C durante 4 horas. Finalizado el calentamiento, se precipita la masa de reacción en 100 partes en masa de agua destilada y la N-metil-2-pirrolidona y el epoxipropano sin reaccionar se lavan con una gran cantidad de agua destilada, obteniéndose un copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico. Luego, el copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico así obtenido se pulveriza finamente en una trituradora a un tamaño de partícula de aproximadamente 2 mm y se lava suficientemente con una gran cantidad de agua destilada. Después de lavar, las partículas se secan a temperatura ambiente en vacío durante 8 h y se funden a 200°C en una extrusora biaxial obteniéndose pélets. El copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico resultante tiene un módulo de Young a 23°C de 1300 MPa. En este momento se mide de acuerdo con el procedimiento siguiente el módulo de Young a 23°C del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico.

(1) Medida del módulo de Young a 23°C.

Se usan los pelets en una extrusora biaxial fabricada por Toyo Seiki Co., Ltd. en las siguientes condiciones de extrusión para preparar una película individual de 20 µm de espesor. Luego se usa la película para hacer una muestra de tira de 15 mm de ancho que se deja en reposo en una habitación a temperatura constante de 23°C y 50% de h.r. durante 1 semana y luego se mide una curva tensión frente a deformación a 23°C y 50% de h.r. usando un aparato auto-graph (modelo AG-A500) fabricado por Shimadzu Corporation en las condiciones de una distancia entre puntos de 10 mm y una velocidad de sollicitación de 50 mm/min para determinar el módulo de Young a partir de la pendiente inicial de la curva tensión-deformación.

Tornillo: 20 mm de Ø, tramo entero.

Temperaturas fijadas en los cilindros y la boquilla: C1/C2/C3/boquilla = 200/200/200/200°C.

El contenido de etileno y el grado de saponificación del copolímero de etileno-alcohol vinílico son valores calculados a partir del espectro obtenido por RMN <sup>1</sup>H [usando un espectrómetro modelo JNM-OX-GX-500, fabricado por JEOL Ltd] usando dimetilsulfóxido como disolvente. La fluidez en estado fundido (MFR) del copolímero de etileno-alcohol vinílico se determina a partir de la cantidad de resina extruida por unidad de tiempo (g/10 min) cargando una muestra en un cilindro de un diámetro exterior de 9,55 mm y una longitud de 162 mm en un medidor L244 [fabricado por Takara Kogyo K.K.], fundiendo a 190°C y aplicando luego uniformemente una carga con un émbolo que tiene un peso de 2160 g y un diámetro de 9,48 mm para extruir a través de un orificio que tiene un diámetro de 2,1 mm, localizado en el centro del cilindro. Cuando el punto de fusión del copolímero de etileno-alcohol vinílico está en torno a 190°C o a más de 190°C, la fluidez en estado fundido (MFT) se representa como valor calculado por medición a temperaturas plurales por encima del punto de fusión bajo una carga de 2160 g y trazando los valores recíprocos de la temperatura absoluta en las abscisas y los logaritmos de MFT en las ordenadas en un gráfico semilogarítmico y extrapolando a 190°C.

*(Ejemplo 2 de Síntesis de copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P))*

Se sintetiza un copolímero de etileno-alcohol vinílico para obtener pélets de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 1 excepto que se usa un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 32% en moles y un grado de saponificación de 99,9% (MFR a 190°C bajo carga de 2160 g: 7,0 g/10 min) en vez del copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 44% en moles y un grado de saponificación de 99,9% (MFR a 190°C bajo carga de 2160 g: 5,5 g/10 min). El copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico tiene un módulo de Young a 23°C de 1700 MPa.

*(Ejemplo de Síntesis 3 de resina blanda (Q))*

Se sintetiza de acuerdo con procedimientos bien conocidos un copolímero de bloque etileno-butadieno-estireno modificado con anhídrido maleico e hidrogenado para obtener pélets. El copolímero de bloque de estireno-etileno-butadieno-estireno modificado con anhídrido maleico e hidrogenado resultante tiene un módulo de Young a 23°C de 3 MPa, un contenido de estireno de 20% y una cantidad de anhídrido maleico de 0,3 mequiv/g. Además, el módulo de Young se mide por el mismo procedimiento del Ejemplo de Síntesis 2.

*(Ejemplo de Síntesis 4 de resina blanda (Q))*

Se sintetiza un polietileno modificado con anhídrido maleico, de densidad ultrabaja, de acuerdo con procedimientos bien conocidos para obtener pélets. El polietileno modificado con anhídrido maleico, de densidad ultrabaja resultante tiene un módulo de Young a 23°C de 40 MPa y una cantidad de anhídrido maleico de 0,04 mequiv/g.

*Forro para neumáticos y neumático producido usando tal forro*

(Producción de películas 1-1 a 1-8)

Se obtiene una composición de resina (R) que tiene una receta de composición según se muestra en la Tabl 3 por molienda del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (R) obtenido en los Ejemplos de Síntesis 1 y 2 y la resina blanda (Q) obtenida en los Ejemplos de Síntesis 3 y 4 con una extrusora biaxial. El tamaño medio de partícula de la resina blanda (Q) en la composición de resina (R) se mide por microscopía electrónica de transmisión después de haber congelado una muestra de la composición de resina (R) resultante y se haya cortado en trozos con un microtomo. El módulo de Young a -20°C de la composición de resina (R) se mide de la misma manera que en el procedimiento antes indicado de medición del módulo de Young, excepto que la temperatura fijada se cambia a -20°C. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Luego la composición de resina (R) resultante y el de tres capas 1.1 a 1.8 (capa termoplástica de poliuretano/capa de composición de resina (R)/capa de termoplástica de poliuretano) con un aparato de coextrusión de dos tipos y tres capas en las siguientes condiciones de coextrusión. El espesor de cada capa usado en cada película se muestra en la Tabla 1. Además, en las películas 1-7 y 1-8, sólo se usa un EVOH modificado (P) en vez de la composición de resina (R).

Cada temperatura de extrusión de resinas: C1/C2/C3/boquilla = 170/170/200/200°C.

Especificación de la extrusora para cada resina:

Poliuretano termoplástico: extrusora P25-18AC [fabricada por Ohsaka Seiki Kosaku Co., Ltd.], Ø 25 mm.

Composición de resina (R) o EVOH modificado (P): extrusora de laboratorio ME modelo CO-EXT [fabricada por Toyo Seiki Co., Ltd.] de 20 mm de Ø. Especificación de boquilla en T: para dos tipos y tres capas de 500 mm de anchura (fabricado por Plastic Engineering Laboratory Co., Ltd.).

## ES 2 384 338 T3

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 50°C- Velocidad de recogida: 4 m/min.

El coeficiente de permeabilidad para oxígeno y la resistencia a flexión de las películas obtenidas según se ha mencionado antes se evalúan de conformidad con los procedimientos siguientes. Los resultados se dan en la Tabla 1.

5 (5) Medida del coeficiente de permeabilidad

10 Cada película se acondiciona durante 5 días a 20°C y 65% de h.r. Se usan las dos películas acondicionadas y se determina su coeficiente de permeabilidad con un dispositivo MOCON OX-TRAN 2/20 fabricado por Modern Control Inc. de acuerdo con JIS K7126 (procedimiento de presión igual) en condiciones de 20°C y 65% de h.r., a partir de lo cual se calcula el valor medio. Además, se calcula de la misma manera el coeficiente de permeabilidad para oxígeno de cada capa que forma la película (el resultado se muestra en la Tabla 1).

(6) Evaluación de la resistencia a flexión

15 Se preparan cincuenta películas cortadas de 21 cm x 30 cm y se acondicionan a 0°C durante 7 días. Luego se flexionan estas películas en un número de flexiones de 50 veces, 75 veces, 100 veces, 125 veces, 150 veces, 175 veces, 225 veces, 250 veces, 300 veces, 400 veces, 500 veces, 600 veces, 700 veces, 800 veces, 1000 veces o 1500 veces usando un aparato Galbo Flex Tester fabricado por Rigaku Industrial Corporation de acuerdo con ASTM F 192-74 para medir el número de picaduras muy pequeñas. La medida se realiza 5 veces para cada número de flexiones y su valor medio se considera como número de picaduras. Los resultados medidos se representan gráficamente poniendo como abscisas el número de flexión (P) y el número de picaduras (N) como ordenadas, determinándose por extrapolación el número de flexiones para una picadura (Np1). Se señala que para una película en la que no se observan picaduras a una flexión de 1500 veces, se repite la observación cada flexión adicional de 500 veces y se usa como Np1 el número de flexiones al que se observa una picadura.

20

Tabla 1

| Película     | Composición de resina (R) |  |   |  | Coeficiente de permeabilidad para oxígeno $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ |                       | Espesor de cada capa $\mu\text{m}$ | Coeficiente de permeabilidad para oxígeno $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ | Resistencia a flexión (Npl) [número de flexiones] |
|--------------|---------------------------|--|---|--|---|-----------------------|------------------------------------|---|---|
|              | Composición               | Cantidad que se ha compuesto % en masa | Tamaño medio de partícula $\mu\text{m}$ | Módulo de Young a $20^\circ\text{C}$ MPa | Capa de composición de resina (R)   | Capa de TPU           |                                    |   |   |
| Película 1-1 | Síntesis1                 | 80                                     | -                                       | 750                                      | $9.3 \times 10^{-13}$   | $4.6 \times 10^{-11}$ | $9.1 \times 10^{-13}$              | 500   |   |
|              | Síntesis3                 | 20                                     | 1.2                                     |  |   |                       |                                    |   |   |
| Película 1-2 | Síntesis1                 | 80                                     | -                                       | 760                                      | $9.3 \times 10^{-13}$   | $4.6 \times 10^{-11}$ | $9.1 \times 10^{-13}$              | 500   |   |
|              | Síntesis4                 | 20                                     | 1.2                                     |  |   |                       |                                    |   |   |
| Película 1-3 | Síntesis2                 | 80                                     | -                                       | 1160                                     | $3.1 \times 10^{-13}$   | $4.6 \times 10^{-11}$ | $3.1 \times 10^{-13}$              | 400   |   |
|              | Síntesis3                 | 20                                     | 0.7                                     |  |   |                       |                                    |   |   |
| Película 1-4 | Síntesis2                 | 80                                     | -                                       | 1170                                     | $3.1 \times 10^{-13}$   | $4.6 \times 10^{-11}$ | $3.1 \times 10^{-13}$              | 400   |   |
|              | Síntesis4                 | 20                                     | 1.0                                     |  |   |                       |                                    |   |   |
| Película 1-5 | Síntesis2                 | 80                                     | -                                       | 1160                                     | $8.8 \times 10^{-13}$   | $4.6 \times 10^{-11}$ | $5.2 \times 10^{-13}$              | 700   |   |
|              | Síntesis3                 | 20                                     | 0.7                                     |  |   |                       |                                    |   |   |
| Película 1-6 | Síntesis2                 | 80                                     | -                                       | 1170                                     | $8.8 \times 10^{-13}$   | $4.6 \times 10^{-11}$ | $5.2 \times 10^{-13}$              | 700   |   |
|              | Síntesis4                 | 20                                     | 1.0                                     |  |   |                       |                                    |   |   |
| Película 1-7 | Síntesis1                 | 100                                    | -                                       | 940                                      | $6.2 \times 10^{-13}$   | $4.6 \times 10^{-11}$ | $6.1 \times 10^{-13}$              | 100   |   |
| Película 1-8 | Síntesis2                 | 100                                    | -                                       | 1450                                     | $2.7 \times 10^{-13}$   | $4.6 \times 10^{-11}$ | $2.7 \times 10^{-13}$              | 50  |   |

\*19 Capa de TPU/capa de composición de resina (R)/capa de TPU

5 Como se puede ver en la Tabla 1, las películas (películas 1-1 a 1-6) en las que se usa la capa hecha de la composición de resina (R), en las que la resina blanda (Q) está dispersada en una matriz hecha del copolímero modificado de estireno-alcohol vinílico (P) son excelentes en cuanto a la resistencia a flexión en comparación con las películas (películas 1-7 y 1-8) en las que se ha usado la capa hecha del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P).

(Ejemplos 2-1, 2-3 a 2,7 y Ejemplos Comparativos 2-2 y 2-3)

10 Cada una de las película 1-1 a 1-6 se somete a tratamiento de reticulación por irradiación con haz de electrones con una máquina "Curetron for industrial production EBC200-100" fabricada por Nissin High Voltaje Co., Ltd. en condiciones de un voltaje de aceleración de 200 kV y energía de irradiación de 30 Mrad. En una superficie lateral de la película reticulada resultante se aplica Metalock R30M fabricado por Toyo Kagaku Laboratory como capa adhesiva (U) que se lamina como capa auxiliar (T) en una superficie interior de una capa de composición de caucho de 500  $\mu\text{m}$  de espesor para producir un forro. El forro resultante se usa para preparar de acuerdo con el procedimiento usual un neumático para un automóvil de pasajeros que tiene la estructura mostrada en la Fig. 3 y un tamaño de neumático de 195/65R15. La clase de la película usada figura en la Tabla 2. En la capa de la composición de caucho de 500  $\mu\text{m}$  de espesor se usa una composición de caucho preparada componiendo 60 partes en masa de negro de carbón GPF [nº. 55, fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd], 7 partes en masa de SUNPAR 2280 [fabricado por Japan Sun Oil Co., Ltd.], 1 parte en masa de ácido esteárico [fabricado por Asahi Denka Industrial Co., Ltd], 1,3 partes en masa de NOCCELER DM [fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industries, Ltd.], 3 partes en masa de óxido de zinc [fabricado por Hokusui Chemical Industries Co., Ltd.] y 0,5 partes en masa de azufre [fabricado por Karuizawa Refinery Co.] en relación a 30 partes en masa de caucho natural y 70 partes en masa de caucho de butilo bromado [Bromobutyl 2244, fabricado por JSR Corporation]. La capa de la composición de caucho tiene una sollicitación a tracción a un alargamiento del 100% de 6,5 MPa y un coeficiente de permeabilidad al oxígeno de  $6,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}$  de Hg. La sollicitación a tracción a un alargamiento de 25 300% se mide de acuerdo con JIS K6251-1993 y el coeficiente de permeabilidad para el oxígeno se mide de las misma manera descrita antes.

(Ejemplo 2-3)

30 Se prepara un neumático para un automóvil de pasajeros de la misma manera que en el Ejemplo 2-1, excepto que el espesor de la capa de la composición de caucho se cambia a 1000  $\mu\text{m}$ . La capa de la composición de caucho tiene un coeficiente de permeabilidad al oxígeno de  $9,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}$  de Hg.

(Ejemplo 2-8)

Se prepara un neumático para un automóvil de pasajeros que tiene la estructura mostrada en la Fig. 2 de la misma manera que en el Ejemplo 2-1, excepto que no se usa la capa de la composición de caucho.

(Ejemplo Comparativo 2-1)

35 Se prepara una composición de caucho componiendo 60 partes en masa de negro de carbón GPF [nº. 55, fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd], 7 partes en masa de SUNPAR 2280 [fabricado por Japan Sun Oil Co., Ltd.], 1 parte en masa de ácido esteárico [fabricado por Asahi Denka Industrial Co., Ltd], 1,3 partes en masa de NOCCELER DM [fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industries Co., Ltd.] 3 partes en masa de óxido de zinc [fabricado por Hokusui Chemical Industries Co., Ltd.] y 0,5 partes en masa de azufre [fabricado por Karuizawa Refinery Co.] en relación a 40 100 partes en masa de caucho de butilo bromado [Bromobutyl 2244, fabricado por JSR Corporation], que se usa para producir un forro de 1500  $\mu\text{m}$  de espesor y un neumático para un automóvil de pasajeros usando el forro de la misma manera que la descrita antes en el ejemplo. El forro tiene una sollicitación a tracción a 300% de alargamiento de 6,0 MPa y un coeficiente de permeabilidad para el oxígeno de  $3,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}$  de Hg.

45 El neumático obtenido como se ha descrito se hace rodar 10.000 km en un tambor que gira a un número de revoluciones que corresponde a una velocidad de 80 km/h a una presión de aire de 140 kPa estando sometido a presión baja una carga de 6 kN. La capacidad de retención de la presión interior se evalúa usando un neumático antes de rodarlo y después de rodarlo como se describe seguidamente. La capacidad de retención de la presión interna se evalúa midiendo la presión interna después de tres meses cuando se monta un neumático de ensayo en un bastidor de 6JJ x 15 y luego se infla a una presión interior de 240 kPa, y se representa por un índice de acuerdo con la siguiente ecuación:

Capacidad de retención de la presión interior =  $[(240-b)/(240-a)] \times 100$  (índice). En la ecuación, a es la presión interior (kPa) después de 3 meses del neumático de ensayo y b es la presión interior (kPa) después de 3 meses de un neumático que previamente ha rodado descrito en el Ejemplo Comparativo 2-1.

55 También se observa visualmente el aspecto del forro del neumático después de la rodadura en el tambor para evaluar la presencia o ausencia de grietas. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

|  | Ejemplo 2-1  | Ejemplo 2-2  | Ejemplo 2-3  | Ejemplo 2-4  | Ejemplo 2-5  | Ejemplo 2-6  | Ejemplo 2-7  | Ejemplo 2-8  | Ejemplo comp..2-1 | Ejemplo comp.2-2 | Ejemplo comp..2-3 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Clase de película  | Película 1-1 | Película 1-1 | Película 1-2 | Película 1-3 | Película 1-4 | Película 1-5 | Película 1-6 | Película 1-1 | Sin película      | Película 1-7     | Película 1-8      |
| Espesor de la capa de composición de caucho [ $\mu\text{m}$ ]*20 | 500          | 1000         | 500          | 500          | 500          | 500          | 500          | ninguno      | 1500              | 500              | 500               |
| Capacidad de retención de la presión interior                    | 430          | 490          | 430          | 1270         | 1270         | 750          | 750          | 380          | 100               | 640              | 1450              |
|  | 430          | 490          | 430          | 1270         | 1270         | 750          | 750          | 360          | 100               | 150              | 334               |
| Aspecto después de la rodadura                                   | Sin grietas       | Hay grietas      | Hay grietas       |

\* 20 El espesor del forro se muestra en el Ejemplo Comparativo 2-1.

5 Como se deduce de la Tabla 2, los neumáticos de los ejemplos mejoran mucho la capacidad de retención de la presión interior antes y después de la rodadura en comparación con el Ejemplo Comparativo 2-1 y no presentan grietas después de haber rodado. Por otra parte, los neumáticos de los Ejemplos Comparativos 2-2 y 2-3 tienen una capacidad alta de retención de la presión interior antes de rodar, pero no pueden retener la capacidad de retención de la presión interna porque se producen grietas en los neumáticos después de la rodadura. También, la capa de composición de caucho en los neumáticos de los ejemplos es más delgada que el espesor del forro del Ejemplo Comparativo 2-1, por lo que se puede reducir el peso del neumático.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un forro para neumáticos que comprende al menos una capa de una composición de resina (R), en el que una resina blanda(Q) que tiene un módulo de Young a 23°C más bajo que el de un copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) está dispersado en una matriz hecha del copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) obtenido por reacción de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (O), en el que el módulo de Young a -20°C de la composición de resina (R) es de no más de 1500 MPa.
2. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el módulo de Young a 23°C de la resina blanda (Q) es de no más de 500 MPa.
3. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina blanda (Q) tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo.
- 10 4. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de etileno del copolímero de etileno-alcohol vinílico (O) es de 25 a 50% en moles.
5. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grado de saponificación del etileno-alcohol vinílico (O) no es inferior a 90%.
- 15 6. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero modificado de etileno-alcohol vinílico (P) se obtiene por reacción de 1 a 10 partes en masa de un compuesto epoxídico (S) con 100 partes en masa del copolímero de etileno-alcohol vinílico (O).
7. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto epoxídico (S) es glicidol o epoxipropano.
- 20 8. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de resina blanda (Q) en la composición de resina (R) está en el intervalo de 10 a 30% en masa.
9. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tamaño medio de partícula de la resina blanda (Q) no es de más de 2 µm.
10. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de la composición de resina (R) está reticulada.
- 25 11. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de la composición de resina (R) tiene un coeficiente de permeabilidad para el oxígeno, a 20°C y 63% de humedad relativa, de no más de  $3,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ .
12. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el espesor de la capa de resina (R) es de no más de 100 µm.
- 30 13. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende al menos una capa auxiliar (T) hecha de un elastómero, adyacente a la capa de la composición de resina (R).
14. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 13, en el que se proporciona al menos una capa adhesiva (U) al menos en una zona entre la capa de la composición de resina (R) y la capa auxiliar (T) y entre la capa auxiliar (T) y la capa auxiliar (T).
- 35 15. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la capa auxiliar (T) tiene un coeficiente de permeabilidad para el oxígeno, a 20°C y 63% de humedad relativa, de no más de  $3,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ .
16. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la capa auxiliar (T) comprende un caucho de butilo y/o un caucho de butilo halogenado.
- 40 17. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la capa auxiliar (T) comprende un elastómero basado en dieno.
18. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la capa auxiliar (T) comprende un elastómero termoplástico basado en uretano.
- 45 19. Un forro para neumáticos de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el espesor total de la(s) capa(s) auxiliar(es) está en el intervalo de 50 a 2000 µm.
20. Un neumático que comprende porciones de cama, un par de porciones de pared lateral, una porción de piso

que continúa hasta ambas porciones de pared laterales, una carcasa que se extiende toroidalmente entre las dos porciones de cama para reforzar estas porciones y una banda dispuesta en el exterior de una porción de corona de la carcasa en la dirección radial del neumático, que está provisto de un forro para neumáticos según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en una superficie interior del neumático en el interior de la carcasa.

5

21. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 20, que comprende un forro para neumáticos según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19 dispuesto en la superficie interior del neumático dentro de la carcasa, en el que una parte de la capa auxiliar (T) que corresponde a una anchura radial de el menos 30 mm en una zona desde el extremo de la banda a la parte de cama región es más gruesa en al menos 0,2 mm que una parte de la capa auxiliar (T) que corresponde a una parte de fondo de la banda.

10

Fig. 1

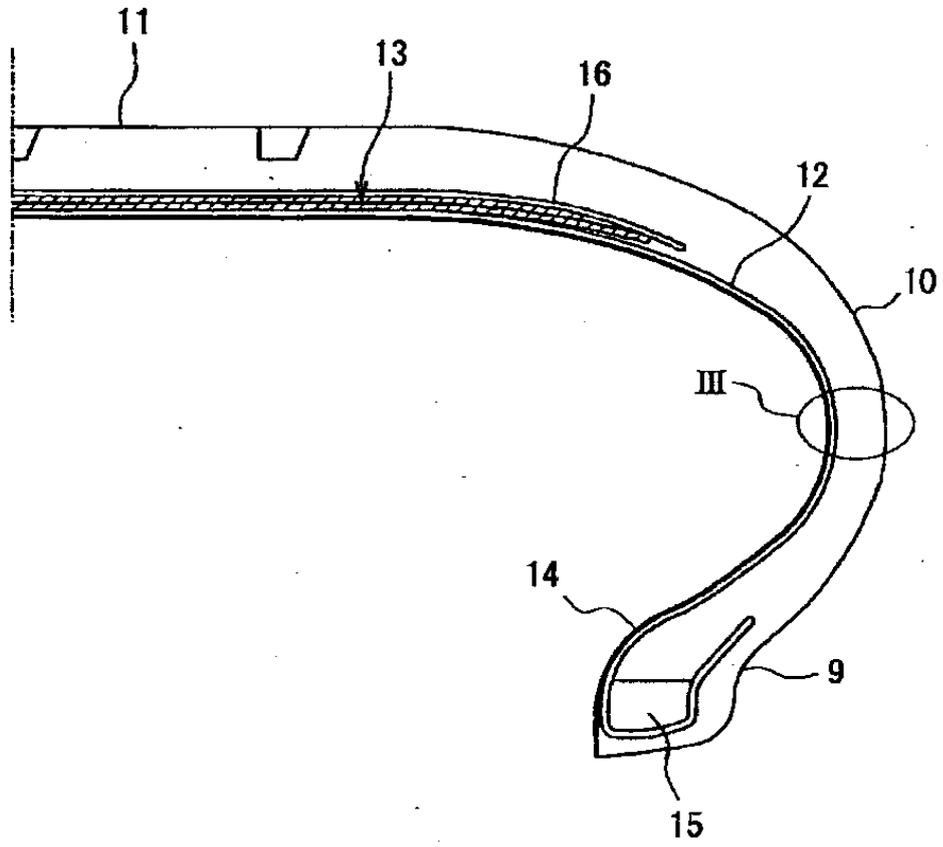


Fig. 2

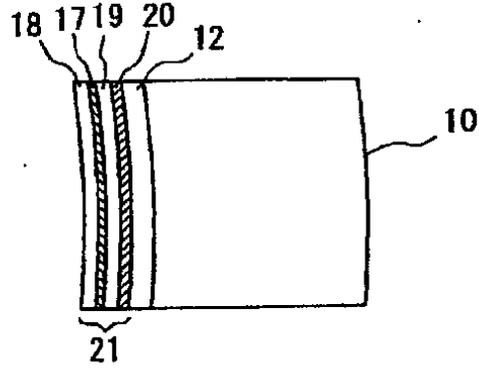


Fig. 3

