



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 396 451

51 Int. Cl.:

B60C 9/00 (2006.01) **B60C 9/08** (2006.01) **B60C 17/00** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 29.05.2007 E 07744311 (7)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.10.2012 EP 2022651

(54) Título: Cubierta radial autoportante de neumáticos

(30) Prioridad:

06.06.2006 JP 2006157752

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 21.02.2013

73) Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%) 10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU TOKYO 104-0031, JP

(72) Inventor/es:

YAMAMOTO, MASAHIKO

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

DESCRIPCIÓN

Cubierta radial autoportante de neumáticos

Campo Técnico

5

25

30

50

La presente invención se refiere a una cubierta radial autoportante de neumático de un tipo denominado de refuerzo lateral, que se permite que ruede por refuerzo de las porciones de sus paredes laterales en un estado de cubierta plana cuando la presión interna de la cubierta disminuye anormalmente o se pincha la cubierta. Más específicamente, se refiere a una cubierta radial autoportante de neumático (de ahora en adelante también referida en pocas palabras como "cubierta autoportante") cuya durabilidad mejora con el rodaje.

Técnica Anterior

- Se propone una variedad de cubiertas, denominadas "cubiertas autoportantes", que pueden rodar en el estado de cubierta plana y permiten un rodaje seguro de una distancia incluso si la presión interna disminuye anormalmente o se pinchan las cubiertas. Se proponen típicamente como cubiertas de verano para rodar en superficies de carretera pavimentadas regulares. Se clasifican más o menos en una cubierta de tipo anillo de soporte y una cubierta de tipo de refuerzo lateral.
- La cubierta de tipo de anillo de soporte es una cubierta autoportante que incluye un soporte unido a la cubierta montado en una llanta. El soporte se configura para estar en contacto con la cara interna de la cubierta sólo cuando la presión interna disminuye anormalmente o se pincha la cubierta, para soportar de ese modo la cubierta pinchada desde su cara interna. Esto permite un rodaje del autoportante.
- Sin embargo, la cubierta autoportante de este tipo presenta una deficiente aptitud para ser trabajada cuando se monta la cubierta en una llanta, debido a que el soporte se debería ensamblar simultáneamente cuando la cubierta se monta en la llanta y esto también provoca el aumento de peso y coste. Adicionalmente, esta técnica requiere mucho esfuerzo y tiempo típicamente en su proceso de producción y similar.
 - Por el contrario, la cubierta autoportante de tipo de refuerzo lateral puede resolver todos los problemas que se producen en la cubierta de tipo de anillo de soporte. En la cubierta de tipo de refuerzo lateral, las porciones de la pared lateral se refuerzan disponiendo una capa de caucho de refuerzo con una dureza relativamente alta al menos sobre la cara interna de una carcasa que reside en las porciones de la pared lateral. Las dos porciones de pared lateral están reforzadas por la capa de caucho de refuerzo, llegando a ser resistentes de ese modo a la deformación y actúan soportando la carga cuando la presión interna disminuye anormalmente o se pincha la cubierta. Esto permite un rodaje autoportante (véase, por ejemplo, el Documento 1 de Patente).
 - Documento 1 de Patente: Publicación de la Solicitud de Patente No Examinada Japonesa Nº 2000-309211.

Otros documentos de patente alemana DE 41 15 874 A1 y europea EP 0963 863 A2 conocidos se refieren a cubiertas autoportantes ideadas para comportamiento a alta temperatura.

Descripción de la Invención

Problemas que Tiene que Resolver la Invención

Sin embargo, puede ocurrir en esta cubierta autoportante de autosoporte (SSR, por sus siglas en inglés) de tipo de refuerzo lateral que la cubierta presente una flexión aumentada cuando se pinche la cubierta y presente una presión interna disminuida; la capa de caucho de refuerzo genera calor por sí misma debido a la flexión y de ese modo se ablanda para provocar flexión aumentada adicional; esto conduce a rotura y el vehículo puede fallar en su rodaje dentro de un tiempo relativamente breve. En el caso del tipo de refuerzo lateral, la durabilidad autoportante del mismo en su uso práctico se debería conseguir engrosando la capa de caucho de refuerzo. Sin embargo, el peso aumenta de manera natural para aumentar la resistencia a la rodadura a fin de que empeore la comodidad de marcha.

De acuerdo con esto, un objeto de la presente invención es proporcionar una cubierta radial autoportante de neumático de tipo de refuerzo lateral, que presente durabilidad autoportante significativamente mejorada sin que afecte de manera adversa a las propiedades reales del vehículo tales como comodidad de marcha.

45 Medios para Resolver los Problemas

Después de intensas investigaciones para evitar que se ablande una capa de caucho de refuerzo debido a autocalentamiento y que aumente la flexión, el presente autor encontró que el objeto anterior se puede conseguir por control de la tensión de encogimiento térmico de un cordón de la tela de carcasa y el módulo de almacenamiento dinámico de elasticidad E' de la capa de caucho de refuerzo dentro de intervalos específicos en condiciones específicas. La presente invención se ha hecho basándose en estos hallazgos.

Específicamente, según la presente invención, se proporciona una cubierta radial autoportante de neumático que incluye una capa de carcasa; un cinturón principal; una porción de la superficie de rodadura; una porción de pared

lateral y una capa de caucho de refuerzo, en que la capa de carcasa incluye al menos una tela de carcasa radial con cordones que se disponen sustancialmente de manera radial entre un par de núcleos de resaltos embebidos respectivamente en un par de porciones de resaltos, el cinturón principal se dispone en una periferia externa de una porción de corona de la carcasa e incluye al menos dos capas de cinturón inclinadas conteniendo cada una cordones que se extienden en paralelo en una dirección inclinada con respecto a un plano ecuatorial de la cubierta, la porción de la superficie de rodadura está reforzada por el cinturón principal, la porción de pared lateral conecta entre la porción de la superficie de rodadura y las porciones de los resaltos y la capa de caucho de refuerzo se dispone en una cara interna de la carcasa que se extiende al menos a la porción de la pared lateral y presenta una sección transversal sustancialmente creciente, en que se usa un cordón con una diferencia en tensión de encogimiento térmico entre a 30° C y a 80° C de 3,0 x 10^{-2} cN/dtex o más como los cordones que constituyen al menos una tela de carcasa de la capa de carcasa, la pendiente α de la velocidad de disminución (%) del módulo de almacenamiento dinámico de elasticidad E' de la capa de caucho de refuerzo de 30° C a 50° C satisface la siguiente condición:

$$\alpha \leq$$
 -3,0 x 10 $^{\text{-2}}$ [%]/[grad] y

la pendiente β de velocidad de disminución (%) del modulo de almacenamiento dinámico de elasticidad E' de la capa de caucho de refuerzo de 50°C a 80°C satisface la siguiente condición:

$$\beta \ge -8.0 \times 10^{-2} \text{ [\%]/[grad]}.$$

Las pendientes α y β en la presente memoria se determinan de la siguiente manera. Específicamente, cuando E' a 30°C, E' a 50°C y E' a 80°C se indican como E' (30), E' (50) y E' (80), respectivamente, y asumiendo que el índice de E (30) es 100, el índice A de E' (50) y el índice B de E' (80) se indican por las siguientes ecuaciones:

$$A = (E' (50)/E' (30)) \times 100$$
$$B = (E' (80)/E' (30)) \times 100.$$

De acuerdo con esto, α y β se pueden determinar basándose en estos índices según las siguientes ecuaciones:

$$\alpha$$
 = (A - 100)/(50 - 30) [%]/[grad]

$$\beta = (B - A)/(80 - 50) [\%]/[grad].$$

En la cubierta radial autoportante del neumático según la presente invención, al menos un cordón de la tela de carcasa es preferiblemente un cordón que contiene 50% en masa o más de una fibra de policetona. La fibra de policetona presenta preferiblemente una resistencia a la tracción de 10 cN/dtex o más, preferiblemente presenta un módulo elástico de 200 cN/dtex o más y preferiblemente presenta un encogimiento térmico en el tratamiento por calor seco a 150°C durante 30 minutos de desde 1% a 5%. Se usa preferiblemente un cordón con una diferencia en tensión de encogimiento térmico entre a 30°C y a 80°C de 7,0 x 10^{-2} cN/dtex o más como los cordones que constituyen al menos una tela de carcasa de la capa de carcasa. Además, α y β satisfacen preferiblemente las siguientes condiciones:

$$\alpha$$
 < -4,5 x 10⁻² [%]/[grad]
 β > -7,4 x 10⁻² [%] / [grad]

Ventajas

5

10

15

20

25

30

35

Según la presente invención, la durabilidad autoportante de una cubierta autoportante del tipo de refuerzo lateral puede mejorar significativamente sin afectar de manera adversa a las propiedades reales del vehículo tales como comodidad de marcha.

40 Breve Descripción de los Dibujos

La Fig. 1 es una vista semitransversal en una dirección de la anchura de una cubierta autoportante según una realización preferida de la presente invención.

Números de Referencia

1	cubierta autoportante
2	porción de resalto
3	núcleo de resalto
4	carga de resalto

ES 2 396 451 T3

5	carcasa
6	porción de corona
7a, 7b	capa de cinturón inclinada
8	cinturón principal
9	porción de superficie de rodadura
10	capa de protección del cinturón
12	porción de pared lateral
13	capa de caucho de refuerzo
Е	plano ecuatorial de la cubierta

Mejores Modos de Llevar a Cabo la Invención

10

15

20

25

30

35

40

Algunas realizaciones preferidas de la presente invención se ilustrarán con detalle con referencia al dibujo adjunto.

La Fig. 1 representa una vista semitransversal representativa en una dirección de la anchura de una cubierta autoportante según una realización preferida de la presente invención. La cubierta 1 autoportante en la Fig. 1 incluye un par de porciones 2 de resalto; un par de núcleos 3 de resalto embebidos en el par de porciones 2 de resalto respectivamente; un par de cargas 4 de resalto y una carcasa 5 que incluye al menos una tela (una en la realización ilustrada) con cordones que están dispuestos sustancialmente de manera radial entre los núcleos 3 de resalto (específicamente, dispuestos a los ángulos de 70° a 90° con respecto al plano E ecuatorial de la cubierta). La carcasa 5 se forma enrollando al menos una tela alrededor del núcleo 3 de resalto y la carga 4 de resalto desde el lado interno al lado externo.

La cubierta 1 presenta además una porción 9 de superficie de rodadura en una periferia externa de una porción 6 de corona de la carcasa 5. La porción 9 de superficie de rodadura está reforzada por un cinturón 8 principal. El cinturón 8 principal incluye al menos dos capas de cinturón inclinadas (dos capas 7a y 7b de cinturón inclinadas en la realización ilustrada en la Fig. 1) con cordones que se disponen en paralelo y se extienden diagonalmente con respecto al plano E ecuatorial de la cubierta.

De las capas de cinturón inclinadas que constituyen el cinturón 8 principal, al menos dos capas 7a y 7b de cinturón inclinadas constituyen preferiblemente cinturones que se intersectan en que sus cordones son laminados a fin de que se intersecten entre sí con la interposición del plano E ecuatorial de la cubierta.

Aunque no se muestra en la figura, la porción 9 de superficie de rodadura se proporciona de manera apropiada con surcos de la superficie de rodadura tales como dos o más surcos circunferenciales que se extienden en una dirección circunferencial de la cubierta y/o dos o más surcos transversales que se extienden en dicha dirección como para atravesar los surcos circunferenciales y dos o más entalladuras, como en cubiertas regulares.

La Fig. 1 ilustra una realización en que se dispone una capa 10 de protección del cinturón entre el cinturón 8 principal y la porción 9 de superficie de rodadura a fin de que cubra sustancialmente la anchura completa del cinturón 8 principal. La capa 10 de protección del cinturón incluye cordones dispuestos sustancialmente en paralelo con el plano E ecuatorial de la cubierta. La capa 10 de protección del cinturón se dispone para evitar el fallo de la cubierta causado por la separación del borde del cinturón, se puede disponer convenientemente según la necesidad y sólo tiene que estar dispuesto al menos en ambos extremos del cinturón 8 principal.

Un par de porciones 12 de pared lateral se dispone cada una entre los dos extremos de la porción 9 de superficie de rodadura y las porciones 2 de resalto. Además, una capa 13 de caucho de refuerzo con una sección sustancialmente creciente se dispone al menos en la cara interna de la carcasa 5 que se extiende a la porción 12 de pared lateral. Así, la cubierta presenta una estructura de cubierta autoportante del tipo denominado de refuerzo lateral.

Según la presente invención, se puede mantener una buena comodidad de marcha no en el rodaje autoportante sino en el rodaje regular, puesto que la pendiente α de la velocidad de disminución (%) del módulo de almacenamiento dinámico de elasticidad E' de la capa 13 de caucho de refuerzo de 30°C a 50°C y la pendiente β de la velocidad de disminución (%) del módulo de almacenamiento dinámico de elasticidad E' de la capa 13 de caucho de refuerzo de 50°C a 80°C, respectivamente, satisfacen las siguientes condiciones:

$$\alpha \le -3.0 \text{ x } 10^{-2} \text{ [%]/[grad]}$$

 $\beta \ge -8.0 \text{ x } 10^{-2} \text{ [%]/[grad]}$

y preferiblemente satisfacen las siguientes condiciones:

$$\alpha$$
 < -4,5 x 10⁻² [%]/[grad] β > -7,4 x 10⁻² [%]/[grad].

La formulación de una composición de caucho que constituye la capa 13 de caucho de refuerzo no debería estar limitada en particular y se puede seleccionar de manera apropiada según un procedimiento común.

Según la presente invención, se usa un cordón con una diferencia en tensión de encogimiento térmico entre a 30°C y a 80°C de 3,0 x 10⁻² cN/dtex o más, preferiblemente 7,0 x 10⁻² cN/dtex o más, como los cordones que constituyen la tela de carcasa de la capa 5 de carcasa. Un cordón, si tiene una diferencia de tensión de encogimiento térmico entre a 30°C y a 80°C menor que 3,0 x 10⁻² cN/dtex, puede proporcionar una fuerza de reacción insuficiente para suprimir la flexión de la porción lateral debido a encogimiento térmico del cordón de la tela de carcasa que reside en el lado de tracción en el curvado de la capa de caucho de refuerzo, así la fuerza de reacción insuficiente puede no suprimir de manera suficiente la flexión y de ese modo no suprimir lo suficiente la generación de calor de la cubierta. Esto puede dar como resultado una durabilidad autoportante de la cubierta mejorada de manera eficaz de manera insuficiente.

El cordón de la tela de carcasa es preferiblemente un cordón que contiene preferiblemente 50% en masa o más, más preferiblemente 70% en masa o más y preferiblemente además 100% en masa de una fibra de policetona. Un cordón, si contiene 50% en masa o más de una fibra de policetona, contribuirá a buenas propiedades incluyendo resistencia y estabilidad térmica de la cubierta y adhesión con un caucho.

La resistencia a la tracción de la fibra de policetona contenida en el cordón de tela de carcasa es preferiblemente 10 cN/dtex o más y más preferiblemente 15 cN/dtex o más. Una fibra de policetona, si tiene una resistencia a la tracción menor que 10 cN/dtex, puede causar una resistencia insuficiente y un peso total aumentado de la cubierta.

20

25

30

35

40

45

50

El módulo elástico de la fibra de policetona contenida en el cordón de tela de carcasa es preferiblemente 200 cN/dtex o más y más preferiblemente 250 cN/dtex o más. Una fibra de policetona, si tiene un módulo elástico menor que 200 cN/dtex, puede no contribuir de manera suficiente al mantenimiento de la forma de la cubierta.

El encogimiento térmico de la fibra de policetona contenida en el cordón de tela de carcasa en el tratamiento por calor seco a 150°C, durante 30 minutos, es preferiblemente de 1% a 5% y más preferiblemente de 2% a 4%. Una fibra de policetona, si tiene un encogimiento térmico en tratamiento por calor seco a 150°C, durante 30 minutos, menor que 1%, se puede poner en paralelo significativamente de manera ineficaz con el calentamiento durante la producción de la cubierta y la cubierta puede tener una resistencia insuficiente. Por el contrario, una fibra de policetona, si tiene un encogimiento térmico en tratamiento por calor seco a 150°C, durante 30 minutos, mayor que 5%, puede causar un encogimiento notable del cordón como resultado de calentamiento durante la producción de la cubierta y la cubierta producto puede presentar una forma deteriorada.

A continuación, se ilustrarán con detalle las fibras utilizables en la presente invención, que contienen 50% en masa o más de una fibra de policetona (de ahora en adelante referida en pocas palabras como fibra "PC").

Fibras ejemplares distintas de fibras PC utilizables en la presente invención incluyen fibras de nailon, fibras de éster, fibras de rayón, fibras polinómicas, fibras de lyocell y fibras de vinylon.

El encogimiento térmico seco de una fibra de PC en la presente invención se determina realizando un tratamiento por calor seco de la fibra en una estufa a 150°C, durante 30 minutos, midiendo la longitud de la fibra antes y después de tratamiento por calor mientras se aplica una carga de 1/30 (cN/dtex) a la fibra y determinando el encogimiento térmico en seco basado en las longitudes medidas de las fibras según la siguiente ecuación:

Encogimiento térmico en seco (%) = (Lb - La)/Lb x 100

En la que Lb representa la longitud de la fibra antes de tratamiento por calor y La representa la longitud de la fibra después de tratamiento por calor. La resistencia a la tracción y el módulo elástico de tracción de una fibra de PC son valores medidos cada uno según el método especificado en JIS-L-1013 y el módulo elástico de tracción es un módulo elástico inicial, cuando se calcula a partir de una carga a una elongación de 0,1% y una carga a una elongación de 0,2%.

Específicamente, los cordones de la tela de carcasa para uso en la presente invención son preferiblemente cordones de fibras de PC como se describe con detalle más adelante. Es decir, los cordones de fibras de PC preferidos son cordones de fibras de PC retorcidas multifilamento con un decitex total por cordón de 1.000 a 20.000 decitex (dtex). Los cordones con un decitex total por cordón de 1.000 a 20.000 dtex pueden proporcionar alta rigidez y también pueden proporcionar un peso menor, como una calidad de fibras orgánicas, cuando se compara con cordones de acero. Los cordones, si tienen un decitex total por cordón menor que 1.000 dtex, pueden no proporcionar una rigidez suficientemente alta como tela de carcasa. Por el contrario, los cordones, si tienen un decitex total por cordón mayor que 20.000 dtex, puede ocasionar una medida excesivamente grande de la tela y esto puede provocar un peso de la cubierta aumentado y calidad de la cubierta deteriorada.

La tensión de encogimiento térmico máxima de los cordones se determina preparando una muestra de una fibra de PC no vulcanizada después de un tratamiento por inmersión general, calentamiento de la muestra, cuya longitud se fija a 25 cm, a una velocidad de aumento de la temperatura de 5°C/minuto y midiendo la tensión máxima en unidad de cN/dtex que se produce en el cordón a 177°C.

5 Los cordones tienen preferiblemente un coeficiente α de torsión de 0,25 a 1,25, en que el coeficiente α de torsión se define según la siguiente ecuación (I):

$$\alpha = T \times \sqrt{0.126 \times D/\rho} \times 10^{-3} \tag{I}$$

en la que T representa el número de torsión (torsiones/100 mm); D representa la finura total (dtex) del cordón; y ρ representa la densidad (g/cm³) del material de fibra usado en el cordón. Los cordones de fibra de PC, si tienen un coeficiente α de torsión menor que 0,25, pueden no asegurar una tensión de encogimiento térmico suficiente. Por el contrario, los cordones de fibra de PC, si tienen un coeficiente α de torsión mayor que 1,25, pueden no asegurar un módulo elástico suficiente y esto puede causar una capacidad de refuerzo insuficiente.

10

15

20

25

30

35

40

45

Las policetonas preferidas ejemplares como material para la fibra de policetona incluyen policetonas que incluyen sustancialmente unidades repetidas representadas por la siguiente fórmula general (II):

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & c \\
 & | \\
 & 0
\end{array}$$
(II)

en la que A representa un resto procedente de un compuesto insaturado como polimerizado por un enlace insaturado y como en las unidades repetidas respectivas pueden ser iguales o diferentes entre sí. De estas policetonas, se prefiere una policetona que contiene 97% por mol o más de 1-oxotrimetileno [-CH₂-CH₂-CO-] basado en las unidades totales repetidas, es más preferida una policetona que contenga 99% por mol o más de 1-oxotrimetileno basado en las unidades totales repetidas y lo más preferido es una policetona que contiene 100% por mol de 1-oxotrimetileno basado en las unidades totales repetidas.

En estas policetonas, los grupos cetona pueden estar unidos de manera parcial entre sí y los restos procedentes del compuesto insaturado pueden estar unidos entre sí. Sin embargo, el porcentaje de porciones donde los grupos cetona y los restos procedentes de un compuesto insaturado se disponen en orden alternado es preferiblemente 90% en masa o más, más preferiblemente 97% en masa o más y lo más preferiblemente 100% en masa.

El compuesto insaturado que constituye A en la fórmula (II) es lo más preferiblemente etileno, pero también pueden ser otros compuestos insaturados que etileno. Otros compuestos insaturados ejemplares incluyen hidrocarburos insaturados distintos de etileno, tales como propileno, buteno, penteno, ciclopenteno, hexeno, ciclohexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, estireno, acetileno y aleno y compuestos que contienen enlaces insaturados tales como: acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilamida, metacrilato de hidroxietilo, ácido undecenoico, undecenol, 6-clorohexeno, N-vinilpirrolidona, un éster dietílico de ácido sulnilfosfónico, estirenosulfonato de sodio, alilsulfonato de sodio, vinilpirrolidona y cloruro de vinilo.

El grado de polimerización de la policetona es preferiblemente de manera que la policetona presenta una viscosidad limitante $[\eta]$ de preferiblemente de 1 a 20 dl/g y más preferiblemente de 3 a 8 dl/g, en que la viscosidad limitante se define según la siguiente ecuación (III):

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{(T-t)}{(t \cdot c)}$$
 (III)

en la que t y T representan los tiempos de flujo a 25°C en un tubo de viscosidad de hexafluoroisopropanol con pureza de 98% o más y de una disolución diluida de la policetona en el hexafluoroisopropanol y c representa la masa (g) del soluto en 100 ml de la disolución diluida. Una policetona, si tiene una viscosidad limitante menor que 1 dl/g, presenta un peso molecular excesivamente pequeño y de ese modo puede ser difícil proporcionar cordones de alta resistencia de fibras de policetona y pueden causar frecuentemente problemas del proceso tales como esponjamiento y rotura de la hebra en el hilado, secado y estirado. Por el contrario, una policetona, si tiene una viscosidad limitante mayor que 20 dl/g, puede requerir más tiempo y coste para sintetizar el polímero y el polímero resultante puede no disolverse fácilmente de manera uniforme, dando como resultado efectos adversos sobre la aptitud para ser hilado y las propiedades físicas.

Adicionalmente, la fibra de PC presenta preferiblemente una estructura cristalina con un grado de cristalinidad de desde 50% a 90% y un grado de orientación del cristal de 95% o más. Una fibra de PC, si tiene un grado de cristalinidad menor que 50%, puede formar una estructura de fibra insuficiente y proporcionar de ese modo una

resistencia insuficiente. Además, esta fibra de PC puede presentar propiedades de encogimiento inestables en el calentamiento y estabilidad dimensional inestable. De acuerdo con esto, el grado de cristalinidad es preferiblemente de 50% a 90% y más preferiblemente de 60% a 85%.

La policetona se fibriza preferiblemente por un procedimiento (1) de hilado de un hilo no estirado, sometiendo el hilo tejido a estirado por calor multietapa y realizando estirado a una temperatura específica y una relación de estirado específica en la etapa de estirado final del estirado por calor multietapa o un procedimiento (2) de hilado de un hilo no estirado, realizando estirado por calor del hilo tejido y enfriando rápidamente la fibra después de la terminación de estirado por calor, mientras se aplica una tensión alta a la fibra. La policetona se puede fibrizar preferiblemente por el procedimiento (1) o (2) para proporcionar los filamentos deseados adecuados para la preparación de los cordones de fibra de policetona.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

El procedimiento de hilado para el hilo no estirado de policetona no está limitado en particular y se puede emplear cualquier procedimiento conocido. Específicamente, los procedimientos ejemplares incluyen procedimientos de hilado en húmedo usando un disolvente orgánico tal como hexafluoroisopropanol o m-cresol, como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa Nº 2-112413, la Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa (Traducción de la Solicitud de Patente PCT) Nº 4-505344 y procedimientos de hilado en húmedo usando una disolución acuosa típicamente de una sal de cinc, una sal de calcio, un ácido tiociánico o una sal de hierro, como se describe en la Publicación de Patente Internacional PCT Número WO 99/18143, la Publicación de Patente Internacional PCT Número WO 99/18143, la Publicación de Patente Internacional PCT Número WO 99/18149, la Publicación de Patente Internacional PCT Número WO 99/18149 y la Publicación de Ia Solicitud de Patente No Examinada Japonesa Nº 2004-218189 y la Publicación de la Solicitud de Patente No Examinada Japonesa Nº 2004-285221. Entre estos procedimientos, se prefieren los procedimientos de hilado en húmedo usando disoluciones acuosas de sales.

Como ejemplo, se puede obtener un hilo no estirado de policetona según un procedimiento de hilado en húmedo usando un disolvente orgánico por disolución de un polímero de policetona a una concentración de 0,25% a 20% en masa típicamente en hexafluoroisopropanol o m-cresol, extruyendo la disolución por boquillas de hilado en fibras y retirando el disolvente y lavando las fibras en un lote no de disolvente tal como: tolueno, etanol, isopropanol, n-hexano, isooctano, acetona o metil etil cetona.

Por otra parte, se puede obtener un hilo no estirado de policetona según un procedimiento de hilado en húmedo disolviendo un polímero de policetona a una concentración de desde 2% a 30% en masa en una disolución acuosa típicamente de una sal de cinc, una sal de calcio, una sal de ácido tiociánico o una sal de hierro, extruyendo la disolución a una temperatura de desde 50°C a 130°C por boquillas de hilado en un lote de coagulación para realizar hilado en gel y realizar además, por ejemplo, desalado y secado. La disolución acuosa en que se tiene que disolver el polímero de policetona contiene preferiblemente una mezcla de un haluro de cinc con un haluro de metal alcalino o haluro de metal alcalino-térreo. Los baños de coagulación ejemplares utilizables en la presente memoria incluyen agua, disoluciones acuosas de sales de metal y disolventes orgánicos tales como acetona y metanol.

El hilo no estirado resultante se estira preferiblemente por estirado en caliente, en que el hilo no estirado se calienta y de ese modo se estira a una temperatura mayor que la temperatura de transición vítrea del hilo no estirado. El estirado del hilo no estirado se realiza preferiblemente en dos o más etapas, aunque se puede realizar en una etapa en el procedimiento (2). El procedimiento de estirado en caliente no está limitado en particular y el procedimiento ejemplar incluye un procedimiento para permitir que el hilo se desplace sobre un rodillo de calentamiento o una placa de calentamiento. El estirado en caliente se realiza preferiblemente a una temperatura de desde 110°C hasta el punto de fusión de la policetona, con una relación total de estirado de preferiblemente 10 veces o más.

Cuando se fibriza la policetona por el procedimiento (1), la temperatura en la etapa final de estirado del estirado en caliente multietapa es preferiblemente de 110°C hasta [(la temperatura de estirado de una etapa de estirado inmediatamente precedente a la etapa de estirado final) - 3°C]. La relación de estirado en la etapa de estirado final del estirado multietapa es preferiblemente de 1,01 a 1,5 veces. Cuando se fibriza la policetona por el procedimiento (2), la tensión aplicada a la fibras después de la terminación de estirado en caliente es preferiblemente de 0,5 a 4 cN/dtex. El enfriamiento rápido se realiza preferiblemente a una velocidad de enfriamiento de 30°C/segundo o más a una temperatura de enfriamiento final de 50°C o menor. El procedimiento de enfriamiento rápido de la fibra de policetona estirada en caliente no está limitado en particular y se puede seleccionar de entre procedimientos conocidos comunes. Específicamente, se prefiere un procedimiento de enfriamiento usando un rodillo. La fibra de policetona resultante presenta una deformación elástica residual grande y de ese modo se somete preferiblemente en general a un tratamiento de relajación térmica a fin de que presente una longitud de las fibras menor que la de después de estirado en caliente. El tratamiento de relajación térmica se realiza preferiblemente a una temperatura de desde 50°C a 100°C y a una relación de relajación de desde 0,980 a 0,999 veces.

Para utilizar de la manera más eficaz las propiedades de encogimiento térmico altas de cordones de fibras de PC, es deseable que la temperatura de trabajo durante el proceso y la temperatura en el uso del producto resultante sean temperaturas cerca de la temperatura a la que la tensión de encogimiento térmico alcanza el máximo (temperatura de encogimiento térmico máxima). Como ejemplo específico, una temperatura de trabajo, tal como una temperatura de tratamiento de RFL (látex de resorcinol formaldehído, por sus siglas en inglés) o temperatura de vulcanización, en

un tratamiento adhesivo realizado según necesidad es preferiblemente de 100°C a 250°C. Adicionalmente, la temperatura de encogimiento térmico máxima es preferiblemente de 100°C a 250°C y más preferiblemente de 150°C a 240°C, debido a que la temperatura de la cubierta puede aumentar incluso a un intervalo de desde 100°C a 200°C cuando un material de la cubierta genera calor como resultado de uso repetido o rotación a alta velocidad.

5 Un caucho de recubrimiento que cubre los cordones de tela de carcasa según la presente invención puede presentar una variedad de formas. Las formas representativas del mismo incluyen un recubrimiento o una lámina. El caucho de recubrimiento no debería estar limitado en particular y puede presentar cualquier composición de caucho conocida como se emplea de manera conveniente.

Ejemplos

15

20

30

35

10 La presente invención se ilustrará con detalle con referencia a varios ejemplos a continuación.

(Ejemplo de Preparación de Fibras de PC)

Un polímero de policetona como copolímero completamente alternante de etileno y monóxido de carbono, con una viscosidad limitante de 5,3, se preparó según un procedimiento común. Se añadió el polímero de policetona a una disolución acuosa que contenía 65% en peso de cloruro de cinc y 10% en peso de cloruro sódico y se disolvió en la misma con agitación a 80°C durante 2 horas, para proporcionar un aditivo con una concentración de polímero de 8% en peso.

Se calentó el aditivo a 80°C, se filtró por un filtro sinterizado de 20 µm y se extruyó a una velocidad de descarga de 2,5 cc/minuto desde una hilera de 50 agujeros con un diámetro de agujero de 0,10 mm, se mantuvo el calor a 80°C por una abertura de aire de 10 mm en agua a 18°C conteniendo 5% en peso de cloruro de cinc, mientras se estiraba a una velocidad de 3,2 m/minuto, para proporcionar hilos coagulados.

Secuencialmente, los hilos coagulados se enjuagaron con una disolución de ácido sulfúrico acuoso con una concentración de 2% en peso a una temperatura de 25°C, se enjuagó además con agua a 30°C y se enrollaron los hilos resultantes solidificados a una velocidad de 3,2 m/minuto.

Se impregnaron los hilos enrollados con 0,05% en peso cada uno de IRGANOX 1098 (suministrado por Ciba Specialty Chemicals K. K.) e IRGANOX 1076 (suministrado por Ciba Specialty Chemicals K. K.), se secaron a 240°C, se trataron con un agente de acabado y se produjeron de ese modo hilos no estirados.

El agente de acabado usado presentaba la siguiente composición: oleato de laurilo/bisoxietilbisfenol A/poliéter (óxido de propileno/óxido de etileno = 35/65, peso molecular: 20.000)/ oleil éter añadido a poli(óxido de etileno) 10 moles / éter de aceite de ricino añadido a poli(óxido de etileno) 10 moles / estearilsulfonato de sodio/ dioctilfosfato de sodio = 30/30/10/5/23/1/1 (proporción en términos de % en peso).

Se sometieron los hilos no estirados resultantes a un primer estirado a 240°C, un segundo estirado posterior a 258°C, un tercer estirado a 268°C, un cuarto estirado a 272°C y un quinto estirado posterior a 200°C y una relación de estirado de 1,08 veces con una tensión de estirado de 1,8 cN/dtex y se enrollaron con una bobinadora. La relación de estirado total de los hilos no estirados a los hilos estirados resultantes después del quinto estirado fue 17,1 veces. Los hilos originales fibrosos presentaban propiedades satisfactoriamente de una resistencia de 15,6 cN/dtex, un porcentaje de elongación de 4,2% y un módulo elástico de 347 cN/dtex. También presentaban un encogimiento térmico con tratamiento por calor seco a 150°C, durante 30 minutos, de 4,3%. Las fibras de PC obtenidas se usaron como cordones bajo las condiciones mencionadas más adelante.

(EJEMPLOS 1 A 5 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 A 4)

Las cubiertas ensayadas fueron cubiertas autoportantes con un tamaño de 225/45R17. Cada una incluyó una carcasa 5 radial constituida por una tela de carcasa con cordones dispuestos de manera radial y una capa 13 de caucho de refuerzo dispuesta sobre una cara interna de la carcasa 5. El caucho A o B en la Tabla 1 a continuación se usó en la capa 13 de caucho de refuerzo de las cubiertas ensayadas de la manera indicada en la Tabla 2 a continuación. Se usaron las fibras de PC preparadas anteriormente como cordones de tela de carcasa bajo las condiciones en la Tabla 2. Se usaron fibras de rayón como los cordones para los Ejemplos Comparativos 2 a 4 bajo las condiciones en la Tabla 2. El módulo de almacenamiento dinámico de elasticidad E' y la durabilidad autoportante de las cubiertas ensayadas se evaluaron de la siguiente manera.

(Módulo de Almacenamiento Dinámico de Elasticidad E)

El módulo de almacenamiento dinámico de elasticidad E' se midió en trozos de ensayo (espesor de 2 mm) constituidos por los Cauchos A y B después de vulcanización, respectivamente, usando un espectrómetro (suministrado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) como una máquina para ensayos bajo las condiciones de una temperatura de 25°C, una frecuencia de 52 Hz, una carga inicial de 160 g y una deformación dinámica de 2,0%.

(Durabilidad Autoportante (RF, por sus siglas en inglés))

Se ensamblaron las cubiertas ensayadas respectivamente a un borde 71/2J y se realizó un ensayo de tambor de durabilidad de autoportante a una presión interna de 220 kPa. En este ensayo, una distancia de conducción hasta que la cubierta dejó de funcionar y se indicó la distancia conducida como un índice asumiendo que la distancia conducida del Ejemplo Comparativo 4 fue 100. Cuanto mayor el índice, mejor la durabilidad autoportante. Los resultados evaluados se muestran en la Tabla 2.

(Comodidad de Marcha)

5

10

Se ensamblaron las cubiertas ensayadas respectivamente a un borde 71/2J y después se ensamblaron a un coche real a una presión interna de 220 kPa y se condujo el coche en un tratamiento incluyendo una carretera ordinaria, una carretera de pavimento, una carretera pavimentada de piedra y una carretera con juntas. La comodidad de marcha se evaluó en términos de una sensación de paseo por un conductor experto según los siguientes criterios:

- +2, -2: Moderadamente buena, Moderadamente deficiente
- + 4, -4: Considerablemente buena, Considerablemente deficiente
- + 6, -6: Buena, Deficiente
- + 8, -8: Muy buena, Muy deficiente

Se evaluó la comodidad de marcha según los criterios como un índice que asume que la comodidad de marcha de la cubierta de control (Ejemplo Comparativo 4) es 100. Cuanto mayor el índice, mejor la comodidad de marcha. Los resultados evaluados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 1]

		Caucho A	Caucho B
Formulación (partes en peso)	Caucho natural	30	30
	Caucho de butadieno	70	70
	Negro de carbón (FEF)	50	45
	Aceite	3	-
	Resina termoendurecible	-	3
	Azufre	5	6

Ejemplo Compar. 4 fibra rayón $0,4 \times 10^{-2}$ dtex/2 -0,05 3680 0,75 0,07 100 100 66 6 Ø fibra rayón Ejemplo Compar. 3 0,4 × 10⁻² dtex/2 -0,101840 0,03 3680 103 100 66 96 8 Ø Ejemplo Compar. 2 fibra rayón dtex/2 0,3 × -0,101840 3680 10^{-2} 0,03 0,54 102 100 66 86 B Fibra PC Ejemplo5 10,7 x dtex/2 -0,101670 0,03 3340 10^{-2} 106 100 66 98 ш Fibra PC Ejemplo3 Ejemplo4 7,3 × dtex/2 -0,10 10^{-2} 1670 3340 0,03 0,62 105 100 161 8 99 മ Fibra PC dtex/2 $3,6 \times 10^{-2}$ -0,101670 0,03 3340 0,44 100 104 99 В 8 Ejemplo Compar. 1 Fibra PC dtex/2 2,5 x 10⁻² -0,101670 3340 0,26 0,03 100 108 102 86 8 B Ejemplo2 dtex/2 Fibra PC -0.05-0,07 1100 2200 0,79 158 100 104 99 97 Ø Ejemplo1 Fibra PC dtex/2 7,3 x 10⁻² -0,07 -0,05 1100 2200 0,62 100 125 103 99 97 K Comodidad marcha Estructura cordón Durabilidad RF (indice) 30°C **5**0°C 2008 80°C (cN/dtex) entre 30°C y encogimiento Diferencia en Coeficiente Material (indice) térmico dtex total tensión torsión Caucho B ರ Indice E' Capa caucho de refuerzo Tela carcasa Cubierta

10

[Tabla 2]

REIVINDICACIONES

1. Una cubierta (1) radial autoportante de neumático que comprende una capa (5) de carcasa; un cinturón (8) principal; una porción (9) de superficie de rodadura; una porción (12) de pared lateral y una capa (13) de caucho de refuerzo, en la que la capa de carcasa incluye al menos una tela de carcasa radial con cordones que se disponen sustancialmente de manera radial entre un par de núcleos (3) de resalto embebidos respectivamente en un par de porciones (2) de resalto, el cinturón principal se dispone en una periferia externa de una porción de corona de la carcasa e incluye al menos dos capas (7a, 7b) de cinturón inclinadas conteniendo cada una cordones que se extienden en paralelo en una dirección inclinada con respecto a un plano (E) ecuatorial de la cubierta, la porción de superficie de rodadura está reforzada por el cinturón principal, la porción de pared lateral conecta entre la porción de la superficie de rodadura y las porciones de los resaltos y la capa de caucho de refuerzo se dispone en una cara interna de la carcasa que se extiende al menos a la porción de la pared lateral y presenta una sección transversal sustancialmente creciente, caracterizada por un cordón con una diferencia en tensión de encogimiento térmico entre a 30°C y a 80°C de 3,0 x 10⁻² cN/dtex o más usado como los cordones que constituyen al menos una tela de carcasa de la capa (5) de carcasa,

5

10

15

30

la pendiente α de la velocidad de disminución (%) del módulo de almacenamiento dinámico de elasticidad E' de la capa (13) de caucho de refuerzo de 30°C a 50°C satisfaciendo la siguiente condición:

$$\alpha \le -3.0 \text{ x } 10^{-2} \text{ [\%]/[grad] y}$$

la pendiente β de velocidad de disminución (%) del módulo de almacenamiento dinámico de elasticidad E' de la capa (13) de caucho de refuerzo de 50°C a 80°C satisfaciendo la siguiente condición:

$$\beta \ge -8.0 \times 10^{-2} \text{ [%]/[grad]}.$$

- 20 2. La cubierta radial autoportante de neumático según la reivindicación 1, en la que los cordones que constituyen al menos una tela de carcasa es un cordón que contiene 50% en masa o más de una fibra de policetona.
 - 3. La cubierta radial autoportante de neumático según la reivindicación 2, en la que la fibra de policetona presenta una resistencia a la tracción de 10 cN/dtex o más.
- 4. La cubierta radial autoportante de neumático según la reivindicación 2, en la que la fibra de policetona presenta un módulo elástico de 200 cN/dtex o más.
 - 5. La cubierta radial autoportante de neumático según la reivindicación 2, en la que la fibra de policetona presenta un encogimiento térmico en tratamiento por calor seco a 150°C, durante 30 minutos, de desde 1% a 5%.
 - 6. La cubierta radial autoportante de neumático según la reivindicación 1, en la que un cordón con una diferencia en tensión de encogimiento térmico entre a 30°C y a 80°C de 7,0 x 10⁻² cN/dtex o más, se usa como los cordones que constituyen al menos una tela de carcasa.

Fig.1

