

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 318**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/25 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2008 E 08721285 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2116396**

54 Título: **Cubierta neumática**

30 Prioridad:

05.03.2007 JP 2007054483

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

30.06.2014

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

ISHIZUKA, KATSUYOSHI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 472 318 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

Cubierta neumática

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a una cubierta neumática y, más particularmente, a un neumático radial de alta resistencia en el que la resistencia a la fractura es alta, un aspecto durante una etapa final del rodaje es bueno y una acumulación de calor es baja.

Técnica anterior

10 En un neumático de alta resistencia, una porción de banda de rodadura comúnmente tiene lo que se denomina "estructura de tapa/base" que comprende un caucho de tapa y un caucho base, y usa un caucho de tapa que tiene una excelente resistencia al desgaste y un caucho base que tiene un excelente aspecto y una baja acumulación de calor durante una etapa final del rodaje, o para establecer simultáneamente la resistencia al desgaste y el aspecto y la baja acumulación de calor durante la etapa final del rodaje.

15 Respecto al caucho base, es preferible un caucho que tiene un gran alargamiento a rotura y baja tensión de tracción (módulo elástico) para mejorar el aspecto durante la etapa final del rodaje, y es preferible un caucho que tiene una alta tensión de tracción y capaz de suprimir la deformación durante la rotación para reducir la acumulación de calor. Por lo tanto, normalmente es difícil establecer simultáneamente el aspecto y la baja acumulación de calor del caucho base durante la etapa final del rodaje.

20 Como otro método para reducir la acumulación de calor se ha mencionado un método de obtención de una baja pérdida por histéresis del caucho base. Por ejemplo, aumentando una cantidad de azufre combinado en una composición de caucho usada en el caucho base, puede reducirse la pérdida por histéresis del caucho base, pero la tensión de tracción resulta excesivamente grande y, de esta manera, el aspecto durante la etapa final del rodaje se deteriora.

25 Asimismo, reduciendo una cantidad de una carga combinada en la composición de caucho usada en el caucho base, puede reducirse la pérdida por histéresis del caucho base y, en este caso, puede mejorarse también el alargamiento a rotura del caucho base. Sin embargo, cuando la cantidad de carga combinada se reduce excesivamente, se sabe que el caucho base está sometido fácilmente a un corte desde una superficie de la carretera que provocaría el deterioro del aspecto durante la etapa final del rodaje.

El documento JP 10 095204 describe composiciones de caucho para cubiertas neumáticas que comprenden caucho natural, negro de carbono y sílice.

30 Divulgación de la invención

Por lo tanto, un objeto de la invención es resolver los problemas mencionados anteriormente de las técnicas convencionales y proporcionar una cubierta neumática en la que el aspecto durante la etapa final del rodaje es bueno y la acumulación de calor es baja.

35 El inventor ha realizado diversos estudios para conseguir los objetos anteriores y ha descubierto que en un neumático que comprende una porción de banda de rodadura que tiene una estructura de tapa/base, el aspecto del neumático durante la etapa final del rodaje puede mejorarse y la acumulación de calor puede reducirse usando en el caucho base una composición de caucho combinado con negro de carbono y sílice en una cantidad específica y limitando cada uno de una tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) y una tangente de pérdida ($\tan \delta$) del caucho base dentro de un intervalo especificado y, como resultado, se ha conseguido la invención.

40 Es decir, la cubierta neumática de acuerdo con la invención es como se define en la reivindicación 1.

En una realización preferible de la cubierta neumática de acuerdo con la invención, el componente de caucho de la composición de caucho usada en el caucho base es caucho natural o una combinación de caucho natural y caucho de poliisopreno.

45 En otra realización preferible de la cubierta neumática de acuerdo con la invención, la composición de caucho usada en el caucho base comprende además 0,1-5 partes en masa de un compuesto de hidrazida y 0,1-5 partes en masa de un compuesto (Z) que tiene en su molécula al menos un grupo reactivo a para el componente de caucho y dos o más grupos de adsorción b para la sílice basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

En otra realización preferible de la cubierta neumática de acuerdo con la invención, una cantidad de la sílice combinada es 3-8 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

50 En otra realización preferible de la cubierta neumática de acuerdo con la invención, la composición de caucho usada en el caucho base no comprende un agente de acoplamiento de silano.

En la otra realización preferible de la cubierta neumática de acuerdo con la invención, una superficie externa del caucho base en una dirección radial del neumático está localizada más hacia fuera en una dirección radial del neumático que un fondo de surco del neumático.

5 De acuerdo con la invención, puede proporcionarse una cubierta neumática según la reivindicación 1 con un aspecto durante la etapa final del rodaje que es bueno y la acumulación de calor es baja.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en sección de una realización de la cubierta neumática de acuerdo con la invención.

Mejor modo para realizar la invención

10 La invención se describirá en detalle a continuación. La cubierta neumática de acuerdo con la invención comprende una porción de banda de rodadura que tiene un caucho de tapa y un caucho base, y se caracteriza por que se usa una composición de caucho que comprende no menos de 30 partes en masa de negro de carbono y no menos de 2 partes en masa de sílice basado en 100 partes en masa de un componente de caucho en el caucho base, y el caucho base tiene una tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) de 10-14 MPa y una tangente de pérdida ($\tan \delta$) de 0,1 o menor. Haciendo que la cantidad de negro de carbono combinada sea no menor que 30 partes en masa y adicionalmente haciendo que la cantidad de sílice combinada no sea menor que 2 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho usada en el caucho base, puede mejorarse una resistencia al corte del neumático para hacer que el aspecto durante la etapa final del rodaje sea bueno.

20 Además, haciendo que la tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) del caucho base sea no mayor que 14 MPa y haciendo adicionalmente que la tangente de pérdida ($\tan \delta$) del caucho base sea 0,1 o menor, puede reducirse una acumulación de calor del neumático mejorando el aspecto del neumático durante la etapa final del rodaje. Cuando la tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) del caucho base supera 14 MPa, el aspecto durante la etapa final del rodaje no se mejora suficientemente. Asimismo, cuando la tangente de pérdida ($\tan \delta$) del caucho base supera 0,1, la tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) debe ser mayor que 14 MPa para reducir suficientemente la acumulación de calor y, de esta manera, el aspecto durante la etapa final del rodaje y la acumulación de calor no pueden equilibrarse. Adicionalmente, cuando tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) del caucho base es menor que 10 MPa, la acumulación de calor no puede reducirse suficientemente incluso haciendo que la tangente de pérdida ($\tan \delta$) sea de 0,1 o menor. Además, el caucho base preferiblemente tiene una tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) de 10-13 MPa y una tangente de pérdida ($\tan \delta$) de 0,09 o menor, más preferiblemente una tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) de 10-12 MPa y una tangente de pérdida ($\tan \delta$) de 0,09 o menor.

35 En la composición de caucho para el caucho base, el negro de carbono tiene un área superficial específica de adsorción de nitrógeno (N_2SA) no mayor que $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y un número de adsorción de dibutil ftalato (DBP) no mayor que $90 \text{ ml}/100 \text{ g}$. Cuando la N_2SA del negro de carbono supera los $100 \text{ m}^2/\text{g}$, la tangente de pérdida ($\tan \delta$) del caucho base tiende a superar 0,1 porque la cantidad de negro de carbono combinado no es menor que 30 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho. Adicionalmente, cuando el número de adsorción DBP supera $90 \text{ ml}/100 \text{ g}$, puede deteriorarse una resistencia a fatiga, provocando el deterioro del aspecto durante la etapa final del rodaje.

40 En la composición de caucho para el caucho base, la cantidad de sílice combinada preferiblemente está dentro de un intervalo de 3 a 8 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho. Cuando la cantidad de sílice combinada es menor que 3 partes en masa, la resistencia al corte del caucho base tiende a degradarse, mientras que cuando supera 8 partes en masa, la cantidad de negro de carbono combinado debe reducirse para hacer que la tangente de pérdida ($\tan \delta$) del caucho base sea de 0,1 o menor y, de esa manera, la propiedad de refuerzo del caucho base tiende a deteriorarse y también la resistencia al corte tiende a deteriorarse.

45 El componente de caucho usado la composición de caucho para el caucho base no está particularmente limitado, e incluye cauchos sintéticos tales como caucho de polibutadieno (BR), caucho de poliisopreno (IR), caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR) y similares, además de caucho natural (NR). Entre ellos, el caucho natural es particularmente preferible desde el punto de vista de su excelente resistencia a la fractura. Estos componentes de caucho pueden usarse en solitario o en combinación y, como la combinación es preferible una combinación de caucho natural y caucho de poliisopreno. Adicionalmente, como el componente de caucho, puede usarse cualquiera de un caucho no modificado y un caucho modificado y se usa preferiblemente un caucho natural modificado.

55 Por ejemplo, el caucho natural modificado puede producirse añadiendo un monómero que contiene un grupo polar a un látex de caucho natural para polimerizar por injerto el monómero que contiene el grupo polar sobre una molécula de caucho natural en el látex de caucho natural, coagulándolo y secándolo adicionalmente. El látex de caucho natural usado para producir el caucho natural modificado no está particularmente limitado y puede incluir, por ejemplo, un látex de campo, un látex tratado con amoniaco, un látex concentrado centrifugamente, un látex desproteinizado tratado con un tensioactivo o una enzima, y una combinación de los mismos.

El monómero que contiene el grupo polar añadido al látex de caucho natural tiene al menos un grupo polar en su molécula y no está particularmente limitado siempre y cuando pueda polimerizarse por injerto con la molécula de caucho natural. El monómero que contiene el grupo polar es preferible que tenga un doble enlace carbono-carbono en su molécula para la polimerización por injerto con la molécula de caucho natural y es preferible un monómero basado en vinilo que contenga un grupo polar. Como un ejemplo concreto del grupo se mencionan preferiblemente el grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno, grupo alcoxisililo, grupo que contiene estaño y similares. Estos monómeros que contienen un grupo polar pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene grupo amino se mencionan monómeros polimerizables que contienen en su molécula al menos un grupo amino seleccionado de grupos amino primario, secundario y terciario. Entre los monómeros polimerizables que tienen el grupo amino, es particularmente preferible un monómero que contiene un grupo amino terciario tal como (met)acrilato de dialquilaminoalquilo o similares. Estos monómeros que contienen grupo amino pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más. Como el monómero que contiene grupo amino primario se menciona acrilamida, metacrilamida, 4-vinilanilina, (met)acrilato de aminometilo, (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de aminopropilo, (met)acrilato de aminobutilo y similares. Como el monómero que contiene grupo amino secundario se mencionan (1) anilinoestirenos tales como anilinoestireno, β -fenil-*p*-anilinoestireno, β -ciano-*p*-anilinoestireno, β -ciano- β -metil-*p*-anilinoestireno, β -cloro-*p*-anilinoestireno, β -carboxi-*p*-anilinoestireno, β -metoxicarbonil-*p*-anilinoestireno, β -(2-hidroxi-etoxi)carbonil-*p*-anilinoestireno, β -formil-*p*-anilinoestireno, β -formil-*p*-metil-*p*-anilinoestireno, α -carboxi- β -carboxi- β -fenil-*p*-anilinoestireno y similares, (2) anilino-fenil butadienos tales como 1-anilino-fenil-1,3-butadieno, 1-anilino-fenil-3-metil-1,3-butadieno, 1-anilino-fenil-3-cloro-1,3-butadieno, 3-anilino-fenil-2-metil-1,3-butadieno, 1-anilino-fenil-2-cloro-1,3-butadieno, 2-anilino-fenil-1,3-butadieno, 2-anilino-fenil-3-metil-1,3-butadieno, 2-anilino-fenil-3-cloro-1,3-butadieno y similares, y (3) (met)acrilamidas *N*-monosustituidas tales como *N*-metil (met)acrilamida, *N*-etil(met)acrilamida, *N*-metilol acrilamida, *N*-(4-anilino-fenil) metacrilamida y similares. Como el monómero que contiene grupo amino terciario se mencionan (met)acrilato de aminoalquilo *N,N*-disustituido, (met)acrilamida de aminoalquilo *N,N*-disustituida y similares. Como el (met)acrilato de aminoalquilo *N,N*-disustituido se mencionan ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico tales como (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminometilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminobutilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminopropilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminobutilo, (met)acrilato de *N*-metil-*N*-etilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dipropilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dibutilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dibutilaminopropilo, (met)acrilato de *N,N*-dibutilaminobutilo, (met)acrilato de *N,N*-dihexilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dioctilaminoetilo, acrilol morfolina y similares. Entre ellos, son particularmente preferibles (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-diocetilaminoetilo, (met)acrilato de *N*-metil-*N*-etilaminoetilo y similares. Asimismo, como la aminoalquil (met)acrilamida *N,N*-disustituida se mencionan compuestos de acrilamida y compuestos de metacrilamida tales como *N,N*-dimetilaminometil (met)acrilamida, *N,N*-dimetilaminoetil (met)acrilamida, *N,N*-dimetilaminopropil (met)acrilamida, *N,N*-dimetilaminobutil (met)acrilamida, *N,N*-dietilaminoetil (met)acrilamida, *N,N*-dietilaminopropil (met)acrilamida, *N,N*-dietilaminobutil (met)acrilamida, *N*-metil-*N*-etilaminoetil (met)acrilamida, *N,N*-dipropilaminoetil (met)acrilamida, *N,N*-dibutilaminoetil (met)acrilamida, *N,N*-dibutilaminopropil (met)acrilamida, *N,N*-dibutilaminobutil (met)acrilamida, *N,N*-dihexilaminoetil (met)acrilamida, *N,N*-dioctilaminopropil (met)acrilamida y similares. Entre ellas, son particularmente preferibles *N,N*-dimetilaminopropil (met)acrilamida, *N,N*-dietilaminopropil (met)acrilamida, *N,N*-dioctilaminopropil (met)acrilamida y similares.

Como el monómero que contiene grupo nitrilo se mencionan (met)acrilonitrilo, cianuro de vinilideno y similares. Estos monómeros que contienen grupo nitrilo pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene grupo hidroxilo se mencionan monómeros polimerizables que tienen en una molécula al menos un grupo hidroxilo seleccionado entre grupos hidroxilo primario, secundario y terciario. Como tal monómero se mencionan monómeros basados en ácido carboxílico insaturados que contienen grupo hidroxilo, monómeros basados en éter de vinilo que contienen grupo hidroxilo, monómeros basados en vinil cetonas que contienen grupo hidroxilo y similares. Como el monómero que contiene grupo hidroxilo se mencionan concretamente (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo y similares; mono (met)acrilatos de polialquilenglicol (el número de unidades alquilenglicol es, por ejemplo, 2-23) tal como polietilenglicol, polipropilenglicol y similares; amidas insaturadas que contienen el grupo hidroxilo tales como *N*-hidroximetil (met)acrilamida, *N*-(2-hidroxi-etil) (met)acrilamida, *N,N*-bis(2-hidroxi-etil) (met)acrilamida y similares; compuestos vinilaromáticos que contienen el grupo hidroxilo tales como *o*-hidroxiestireno, *m*-hidroxiestireno, *p*-hidroxiestireno, *o*-hidroxi- α -metilestireno, *m*-hidroxi- α -metilestireno, *p*-hidroxi- α -metilestireno, alcohol *p*-vinilbencílico y similares. Entre ellos, son preferibles monómeros basados en ácido carboxílico insaturado que contienen el grupo hidroxilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo y compuestos vinilaromáticos que contienen el grupo hidroxilo, y los monómeros basados en ácido carboxílico insaturado que contienen el grupo hidroxilo son particularmente preferibles. Como el monómero basado en ácido carboxílico insaturado que contiene el grupo hidroxilo se mencionan derivados tales como ésteres, amidas, anhídridos y similares de ácido acrílico, ácido

metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y similares. Entre ellos, los ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y similares son particularmente preferibles. Estos monómeros que contienen el grupo hidroxilo pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

5 Como el monómero que contiene el grupo carboxilo se mencionan ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido tetracónico, ácido cinámico y similares; ésteres que contienen el grupo carboxilo libre tales como monoésteres de un ácido carboxílico polivalente no polimerizable tal como ácido ftálico, ácido succínico, ácido adípico o similares y un compuesto insaturado que contiene el grupo hidroxilo tal como alcohol (met)alílico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo o similares, y sales de los mismos. Entre ellos, los ácidos carboxílicos insaturados son particularmente preferibles. Estos monómeros que contienen el grupo
10 carboxilo pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene el grupo epoxi se mencionan glicidil éter de (met)alilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-oxiciclohexilo y similares. Estos monómeros que contienen el grupo epoxi pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

15 Como el anillo heterocíclico que contiene nitrógeno en el monómero que contiene el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno se mencionan pirrol, histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina, melamina y similares. Además, el anillo heterocíclico que contiene nitrógeno puede incluir otro heteroátomo en su anillo. Un monómero que contiene el grupo piridilo como el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno incluye compuestos de vinilo que contienen grupos piridilo tales como 2-
20 vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina y similares. Entre ellos, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y similares son particularmente preferibles. Estos monómeros que contienen el grupo heterocíclico pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene el grupo alcoxisililo se mencionan (met)acriloximetil trimetoxisilano, (met)acriloximetil metil dimetoxisilano, (met)acriloximetil dimetil metoxisilano, (met)acriloximetil trietoxisilano, (met)acriloximetil metil dietoxisilano, (met)acriloximetil dimetil etoxisilano, (met)acriloximetil tripropoxisilano, (met)acriloximetil metil dipropoxisilano, (met)acriloximetil dimetil propoxisilano, γ -(met)acriloxipropil trimetoxisilano, γ -
25 (met)acriloxipropil metil dimetoxisilano, γ -(met)acriloxipropil dimetil metoxisilano, γ -(met)acriloxipropil trietoxisilano, γ -(met)acriloxipropil metil dietoxisilano, γ -(met)acriloxipropil dimetil etoxisilano, γ -(met)acriloxipropil tripropoxisilano, γ -(met)acriloxipropil metil dipropoxisilano, γ -(met)acriloxipropil dimetil propoxisilano, γ -(met)acriloxipropil metil difenoxisilano, γ -(met)acriloxipropil dimetil fenoxisilano, γ -(met)acriloxipropil metil dibenciloxisilano, γ -
30 (met)acriloxipropil dimetil benciloxisilano, trimetoxi vinilsilano, trietoxi vinilsilano, 6-trimetoxisilil-1,2-hexeno, *p*-trimetoxisilil estireno y similares. Estos monómeros que contienen el grupo alcoxisililo pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que tiene el grupo que contiene estaño se mencionan monómeros que contienen estaño tales como alil tri-*n*-butil estaño, alil trimetil estaño, alil trifenil estaño, alil tri-*n*-octil estaño, (met)acriloxi-*n*-butil estaño, (met)acriloxi trimetil estaño, (met)acriloxi trifenil estaño, (met)acriloxi-*n*-octil estaño, vinil tri-*n*-butil estaño, vinil trimetil
35 estaño, vinil trifenil estaño, vinil tri-*n*-octil estaño y similares. Estos monómeros que contienen estaño pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

La polimerización de injerto del monómero que contiene el grupo polar sobre la molécula de caucho natural puede realizarse como una polimerización en emulsión. En la polimerización en emulsión, comúnmente es preferible añadir una solución formada añadiendo agua y, si fuera necesario, un agente de emulsionado, al látex de caucho natural con el monómero que contiene el grupo polar y añadir adicionalmente un iniciador de la polimerización, y agitar a una temperatura dada para polimerizar el monómero que contiene el grupo polar. Durante la adición del monómero que contiene el grupo polar al látex de caucho natural, el agente de emulsionado puede añadirse previamente al látex de caucho natural, o el monómero que contiene el grupo polar puede emulsionarse con el agente de emulsionado y después añadirse al látex de caucho natural. El agente de emulsionado utilizable en la emulsión del látex de caucho natural y/o el monómero que contiene el grupo polar no están particularmente limitados e incluyen tensioactivos no iónicos tales como lauril éter de polioxietileno y similares.
40
45

El iniciador de polimerización no está particularmente limitado y puede incluir diversos iniciadores de polimerización para la polimerización en emulsión, y el método de adición del mismo tampoco está particularmente limitado. Como el iniciador de polimerización usado comúnmente se mencionan peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, *terc*-butil hidroperóxido, di-*terc*-butil peróxido, 2,2-azobisisobutironitrilo, hidrocloreto de 2,2-azobis(2-diaminopropano), dihidrocloreto de 2,2-azobis(2-diaminopropano), 2,2-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), persulfato potásico, persulfato sódico, persulfato amónico y similares. Además, es preferible usar un iniciador de polimerización tipo redox para reducir la temperatura de polimerización. Como un agente reductor que se va a combinar con un peróxido en el iniciador de polimerización tipo redox se mencionan por ejemplo, tetraetilen pentamina, mercaptanos, sulfito sódico ácido, un ión metálico reductor, ácido ascórbico y similares. Como una combinación preferible del peróxido y el agente reductor en el iniciador de polimerización de tipo redox se menciona una combinación de hidroperóxido de *terc*-butilo y tetraetilen pentamina y similares. Para mejorar la pérdida por histéresis baja y la resistencia al desgaste de la composición de caucho usando el caucho natural modificado sin deteriorar la capacidad de procesamiento, es importante introducir uniformemente una pequeña cantidad del
50
55
60

monómero que contiene el grupo polar en cada una de las moléculas de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad de iniciador de polimerización añadido preferiblemente está dentro de un intervalo de 1-100 % en moles y más preferiblemente del 10-100 % en moles basado en el monómero que contiene el grupo polar.

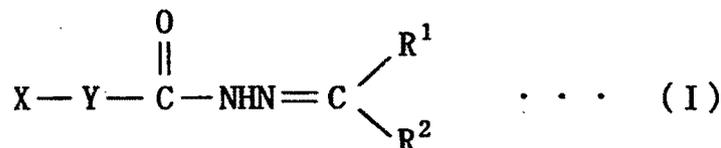
5 Los componentes mencionados anteriormente se cargan en un recipiente de reacción y se hacen reaccionar a 30-80 °C durante 10 minutos a 7 horas para obtener el látex de caucho natural modificado en el que el monómero que contiene el grupo polar se copolimeriza por injerto sobre la molécula de caucho natural. Adicionalmente, el látex de caucho natural modificado se coagula y se lava, y después se seca usando una máquina de secado, tal como una secadora de vacío, una secadora de aire, una secadora de tambor o similares para obtener el caucho natural modificado. El agente de coagulación usado para coagular el látex de caucho natural modificado no está particularmente limitado, pero incluye ácidos tales como ácido fórmico, ácido sulfúrico y similares, y sales tales como cloruro sódico y similares.

10 El contenido del grupo polar en el caucho natural modificado preferiblemente está dentro de un intervalo de 0,001 a 0,5 mmol/g, más preferiblemente dentro de un intervalo de 0,02 a 0,3 mmol/g, y aún más preferiblemente dentro de un intervalo de 0,003 a 0,2 mmol/g basado en el componente de caucho en el caucho natural modificado. Cuando el contenido del grupo polar en el caucho natural modificado es menor que 0,001 mmol/g, el bajo factor de pérdida y la resistencia al desgaste de la composición de caucho no pueden mejorarse suficientemente. Aunque, cuando el contenido del grupo polar en el caucho natural modificado supera 0,5 mmol/g, las propiedades físicas inherentes al caucho natural tal como viscoelasticidad, característica S-S (curva de tensión-deformación en la máquina de ensayo de tracción) y similares cambian en gran medida disminuyendo las excelentes propiedades físicas inherentes al caucho natural y también la capacidad de procesamiento de la composición de caucho puede deteriorarse en gran medida.

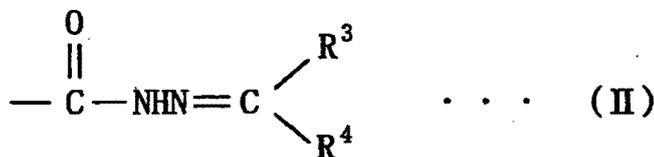
25 Es preferible que la composición de caucho para el caucho base comprenda adicionalmente 0,1-5 partes en masa de un compuesto de hidrazida y 0,1-5 partes en masa de un compuesto (Z) que tiene en su molécula al menos un grupo reactivo a para el componente de caucho y dos o más grupos de adsorción b para la sílice basado en 100 partes en masa del componente de caucho, además del negro de carbono y la sílice.

30 El compuesto de hidrazida suprime la reversión de la composición de caucho y, de esta manera, tiene el efecto de reducir la acumulación de calor de la composición de caucho. Cuando la cantidad del compuesto de hidrazida combinado es menor que 0,1 partes en masa, el efecto de suprimir la reversión de la composición de caucho y el efecto de reducir la acumulación de calor de la composición de caucho son pequeños, mientras que cuando supera 5 partes en masa, el coste aumenta pero los efectos no mejoran adicionalmente.

Como el compuesto de hidrazida son preferibles compuestos representados por la siguiente fórmula (I):



35 [en la que Y es un grupo arileno, un residuo hidantoína divalente o un grupo hidrocarburo de cadena divalente saturado o insaturado que tiene un número de carbonos de 1-18; X es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino o un grupo representado por la siguiente fórmula (II):

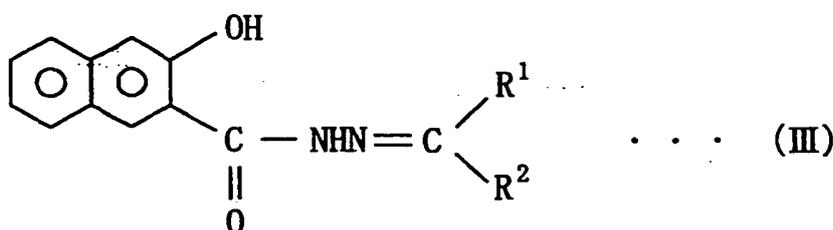


; y R¹-R⁴ son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene un número de carbonos de 1-18, con la condición de que R¹ y R² y/o R³ y R⁴ puedan estar unidos entre sí para formar una estructura de anillo].

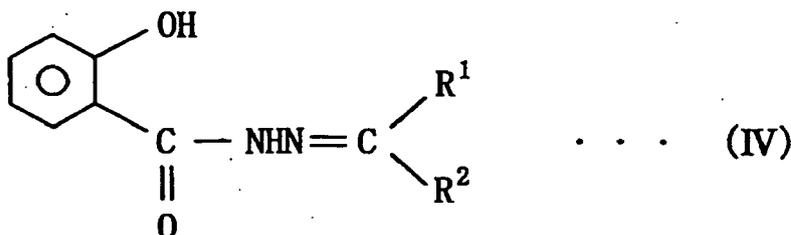
40 El grupo arileno como Y en la fórmula (I) incluye un grupo heterocíclico aromático divalente. Como el grupo arileno, son preferibles un grupo fenileno y un grupo naftileno y estos grupos pueden tener sustituyentes adecuados tales como grupos alquilo inferiores y grupos alcoxilo inferiores en el anillo. Adicionalmente, el residuo hidantoína divalente puede tener sustituyentes adecuados tales como grupos alquilo inferiores y grupos alcoxilo inferiores en el anillo. Como el grupo hidrocarburo de cadena divalente saturado o insaturado que tiene un número de carbonos de 1-18 se mencionan grupos alquileno que tienen un número de carbonos de 1-18 y grupos alquenileno que tienen un número de carbonos de 2-18. Estos grupos pueden ser lineales o ramificados. Como el grupo alquileno y el grupo alquenileno se mencionan un grupo metileno, grupo etileno, grupo propileno, grupo butileno, grupo hexileno, grupo octileno, grupo decileno, grupo vinileno, grupo alileno, grupo propenileno, grupo butenileno, grupo hexenileno, grupo octenileno, grupo decenileno y similares.

Como el grupo hidrocarbilo que tiene un número de carbonos de 1-18 como R¹-R⁴ en las fórmulas (I) y (II) se mencionan grupos alquilo lineales o ramificados que tienen un número de carbonos de 1-18, grupos alqueno lineales o ramificados que tienen un número de carbonos de 2-18, grupos cicloalquilo que tienen un número de carbonos de 3-18, grupos arilo que tienen un número de carbonos de 6-18 y grupos aralquilo que tienen un número de carbonos de 7-18. Los grupos cicloalquilo, los grupos arilo y los grupos aralquilo pueden tener sustituyentes adecuados tales como grupos alquilo inferiores, grupos alcoxilo inferiores, grupo amino, grupos amino sustituidos con alquilo y grupo hidroxilo en el anillo. Como el grupo alquilo se menciona el grupo metilo, grupo etilo, grupo *n*-propilo, grupo isopropilo, grupo *n*-butilo, grupo isobutilo, grupo *sec*-butilo, grupo *terc*-butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo octilo, grupo decilo y similares. Como el grupo alqueno se mencionan el grupo vinilo, grupo alilo, grupo propenilo, grupo butenilo, grupo hexenilo, grupo octenilo, grupo decenilo y similares. Como el grupo cicloalquilo se mencionan el grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo metilciclohexilo y similares. Como el grupo arilo se mencionan el grupo fenilo, grupo toliilo, grupo xililo, grupo naftilo, grupo metilnaftilo y similares. Como el grupo aralquilo se mencionado el grupo bencilo, grupo fenetilo, grupo naftilmetilo y similares.

Entre los compuestos representados por la fórmula (I), son preferibles los compuestos en los que Y es el grupo arileno y X es el grupo hidroxilo, y los compuestos representados por la siguiente fórmula (III):



[en la que cada uno de R¹ y R² tienen el mismo significado que el mencionado anteriormente] y los compuestos representados por la siguiente fórmula (IV):



[en la que cada uno de R¹ y R² tienen el mismo significado que el mencionado anteriormente] son particularmente preferibles.

Como el compuesto representado por la fórmula (III) se mencionan concretamente hidrazida del ácido 3-hidroxi-*N'*-(1-metiletiliden)-2-naftoico, hidrazida del ácido 3-hidroxi-*N'*-(1-metilpropiliden)-2-naftoico, hidrazida del ácido 3-hidroxi-*N'*-(1-metilbutiliden)-2-naftoico, hidrazida del ácido 3-hidroxi-*N'*-(1,3-metilbutiliden)-2-naftoico, hidrazida del ácido 3-hidroxi-*N'*-(2,6-dimetil-4-heptiliden)-2-naftoico, hidrazida del ácido 3-hidroxi-*N'*-(1,2-difeniletiliden)-2-naftoico y similares. Como el compuesto representado por la fórmula (IV) se mencionan concretamente, hidrazida del ácido *N'*-(1-metiletiliden)-salicílico, hidrazida del ácido *N'*-(1-metilpropiliden)-salicílico, hidrazida del ácido *N'*-(1-metilbutiliden)-salicílico, hidrazida del ácido *N'*-(1,3-dimetilbutiliden)-salicílico, hidrazida del ácido *N'*-(2,6-dimetil-4-heptiliden)-salicílico y similares. Entre estos compuestos de hidrazida, la hidrazida del ácido 3-hidroxi-*N'*-(1,3-dimetilbutiliden)-naftoico es particularmente preferible. Estos compuestos de hidrazida pueden sintetizarse por calentamiento para hacer reaccionar la hidrazida del ácido 3-hidroxi-2-naftoico de partida o similar con acetona, metil isobutil cetona o similares.

Por otro lado, el compuesto (Z) que tiene en su molécula al menos un grupo reactivo a para el componente de caucho y dos o más grupos de adsorción b para la sílice tiene el efecto de elastificar altamente la composición de caucho. Cuando la cantidad del compuesto (Z) combinada es menor que 0,1 partes en masa basadas en 100 partes en masa del componente de caucho, la elasticidad de la composición de caucho no puede mejorarse suficientemente, mientras que cuando supera las 5 partes en masa, la elasticidad de la composición de caucho no mejora adicionalmente, ocasionando un aumento del coste.

En el compuesto (Z), es preferible que el grupo reactivo a para el componente de caucho sea un grupo que tiene un doble enlace y al que es adyacente un grupo de activación de doble enlace, y particularmente preferiblemente un grupo con doble enlace conjugado no aromático o un grupo con doble enlace al cual es adyacente un grupo seleccionado de un grupo carbonilo, un grupo carboxilo, un grupo oxicarbonilo y un grupo amida. El término "adyacente" en la presente memoria significa que tiene un grupo seleccionado de un grupo carbonilo, un grupo carboxilo, un grupo oxicarbonilo y un grupo amida en ambos extremos o en un extremo del doble enlace.

En el compuesto (Z), el grupo reactivo es preferiblemente un grupo derivado de un ácido carboxílico insaturado seleccionado entre ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido sórbico, más preferiblemente un grupo derivado de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y, lo más preferiblemente, un grupo derivado de ácido maleico y ácido acrílico. Por otro lado, el grupo de adsorción b es preferiblemente un grupo carboxilo.

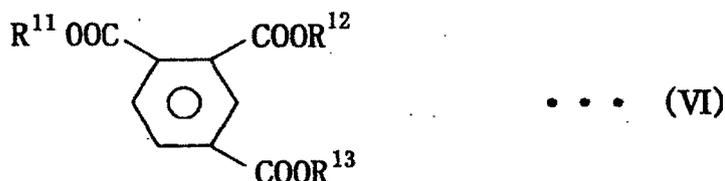
Además, es preferible que el compuesto (Z) tenga adicionalmente un grupo oxialquileno. Cuando el compuesto (Z) tiene el grupo oxialquileno, la compatibilidad con el componente de caucho se mejora adicionalmente y la afinidad con la sílice se mejora adicionalmente. Un número de moles de adición promedio del grupo oxialquileno está dentro de un intervalo de preferiblemente 1 a 30 moles, más preferiblemente de 1 a 20 moles, y particularmente preferiblemente de 2 a 15 moles por grupo reactivo a para el componente de caucho.

Como el compuesto (Z) se mencionan concretamente mono(met)acrilolioxialquil ésteres de ácidos policarboxílicos tales como ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido cítrico y similares (en este contexto, (met)acrilolío representa metacrilolío o acrilolío; (poli)ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con ácidos oxicarboxílicos tales como maleato de ácido monomálico y similares; ésteres, que tienen ácidos carboxílicos en ambos extremos, de dioles tales como etilenglicol, hexanodiol y ciclohexanodimetanol con ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico; ácido N-(carboxialquil)maleámico tal como ácido N-(2-carboxietil)maleámico; y un compuesto representado por la siguiente fórmula (V), (VI) o (VII):



En la fórmula (V), R⁵ es un grupo representado por la fórmula de -R⁶O-, un grupo representado por la fórmula de -(R⁷O)_s-, un grupo representado por la fórmula de -CH₂CH(OH)CH₂O- o un grupo representado por la fórmula de -(R⁸O-COR⁹-COO-)_nR⁸O-. En este caso, R⁶ es un grupo alquileno o un grupo alquenileno que tiene un número de carbonos de 2 a 36 o un grupo hidrocarburo aromático bivalente, preferiblemente un grupo alquileno que tiene un número de carbonos de 2 a 18 o un grupo fenileno y, más preferiblemente, un grupo alquileno que tiene un número de carbonos de 4 a 12. Asimismo, R⁷ es un grupo alquileno que tiene un número de carbonos de 2 a 4, preferiblemente un grupo etileno o grupo propileno, y s es un número de 1 a 60, preferiblemente de 2 a 40, más preferiblemente de 4 a 30, que muestra un número de moles promedio de un grupo oxialquileno añadido. R⁸ es un grupo alquileno o un grupo alquenileno que tiene un número de carbonos de 2 a 18, un grupo hidrocarburo aromático bivalente o un grupo representando por la fórmula -(R¹⁰O)_nR¹⁰- (en la que R¹⁰ es un grupo alquileno que tiene un número de carbonos de 2 a 4; y u es un número de 1 a 30 que muestra un número de moles promedio de un grupo oxialquileno añadido). R⁹ es un grupo alquileno o un grupo alquenileno que tiene un número de carbonos de 2 a 18 o un grupo hidrocarburo aromático bivalente, preferiblemente un grupo alquileno que tiene un número de carbonos de 2 a 12 o un grupo fenileno y, más preferiblemente, un grupo alquileno que tiene un número de carbonos de 2 a 8. Asimismo, t es un número de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 20 y, más preferiblemente, de 1 a 15 como un valor promedio.

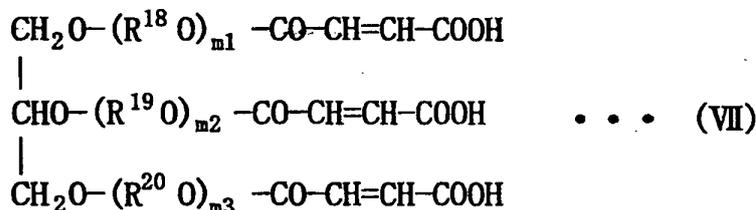
Como el compuesto representado por la fórmula (V) se mencionan concretamente dimaleatos de alquiliendoles tales como dimaleato de glicerina, dimaleato de 1,4-butanodiol, dimaleato de 1,6-hexanodiol y similares, difumaratos de alquiliendoles tales como difumarato de 1,6-hexanodiol y similares; dimaleatos de polioxialquilenglicoles tales como dimaleato de PEG 200, dimaleato de PEG 600 y similares (en el que cada uno de PEG 200 y PEG 600 representa polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 200 o 600); ambos poliésteres de polialquilenglicol/ácido maleico de tipo ácido carboxílico terminal tal como maleato de polibutileno que tiene grupos carboxilo en ambos extremos, maleato de poli(PEG 200) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos y similares; maleato de polibutileno adipato que tiene grupos carboxilo en ambos extremos, difumaratos de polioxialquilenglicoles tales como difumarato de PEG 600 y similares; y ambos poliésteres de de polialquilenglicol/ácido fumarico de tipo ácido carboxílico terminal tal como fumarato de polibutileno que tiene grupos carboxilo en ambos extremos, fumarato de poli(PEG 200) que tiene grupos carboxilo en ambos extremos y similares.



En la fórmula (VI), uno de R¹¹, R¹² y R¹³ es un grupo representado por la fórmula de -(R¹⁴O)_n-CO-CR¹⁵=CR¹⁶-R¹⁷, y los otros son átomos de hidrógeno. En este contexto, R¹⁴ es un grupo alquileno que tiene un número de carbonos de 2-4, preferiblemente un grupo etileno o un grupo propileno. Adicionalmente R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; preferiblemente R¹⁵ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R¹⁶ y R¹⁷ son átomos de hidrógeno. El n es un número de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 20 y, más preferiblemente, de 2 a 15 que muestra un número de moles promedio de un grupo oxialquileno añadido.

Como el compuesto representado por la fórmula (VI) se mencionan concretamente, trimelitato de mono(ω-(met)acriloloxi POA(n)) (en el que (met)acrilolío representa metacrilolío o acrilolío, y POA(n) representa polioxietileno

(en lo sucesivo en la presente memoria abreviado "POE") o polioxipropileno (en lo sucesivo en la presente memoria abreviado "POP") en el que se añaden como promedio de 1 a 30 moles de oxietileno u oxipropileno) tal como trimelitato de mono(2-(met)acrililoiloxietilo), trimelitato de mono[2-(2-(met)acrililoiloxietoxi)etilo], trimelitato de niono(ω -(met)acrililoiloxi polioxietileno(10)) y similares.



En la fórmula (VII), R^{18} , R^{19} y R^{20} son independientemente un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 2 a 4, preferiblemente un grupo etileno o un grupo propileno, cada uno de m_1 , m_2 y m_3 es un número que muestra un número de moles promedio de un grupo oxialquileo añadido, y $m_1 + m_2 + m_3$ es de 0 a 90, preferiblemente de 3 a 60 y, más preferiblemente, de 6 a 45.

Como el compuesto representado por la fórmula (VII) se mencionan concretamente trimaleato de POA(m) glicerina (en el que POA(m) representa polioxietileno o polioxipropileno, en el que se añaden como promedio de 0 a 90 moles de oxietileno u oxipropileno) tal como trimaleato de POE(8) glicerina, trimaleato de POE(3) glicerina, trimaleato de POP(10) glicerina y similares.

Entre estos compuestos (Z), son preferibles los ésteres parciales de ácidos polibásicos, y son más preferibles los compuestos representados por la fórmula (V). Además, el compuesto representado por la fórmula (V) en la que R^5 es del grupo representado por la fórmula $-(\text{R}^6\text{O}-\text{COR}^9-\text{COO})_t\text{R}^8\text{O}-$ es aún más preferible, y el compuesto en el que R^8 es el grupo butileno, R^9 es grupo vinileno y t es 4 $[\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO})_5-\text{OH}]$ es particularmente preferible. Adicionalmente, el compuesto (Z) tiene un peso molecular preferiblemente no menor que 250, más preferiblemente de 250 a 5000, y particularmente preferiblemente de 250 a 3000. Cuando el peso molecular está dentro del intervalo, tiene un punto de inflamación alto y es preferible desde un punto de vista de seguridad, y adicionalmente tiene menos humo y es preferible desde un punto de vista del entorno de trabajo. Los compuestos (Z) pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

Preferiblemente, la composición de caucho para el caucho base no comprende un agente de acoplamiento de silano. Cuando se introduce el agente de acoplamiento de silano en la composición de caucho para el caucho base, se eleva la tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) del caucho base y el aspecto durante la etapa final del rodaje tiende a degradarse.

En la composición de caucho para el caucho base pueden introducirse apropiadamente aditivos normalmente usados en la industria del caucho tales como un antioxidante, un agente de vulcanización, un acelerador de la vulcanización y similares, además del componente de caucho anterior, negro de carbono, sílice, el compuesto de hidrazida, y el compuesto (Z) de acuerdo con el fin de uso. Como estos aditivos pueden usarse preferiblemente los disponibles en el mercado. La composición de caucho para el caucho base puede producirse combinando el componente de caucho con el negro de carbono y la sílice y, si fuera necesario, los aditivos seleccionados apropiadamente, y molienda, calentamiento, extrusión y similares.

A continuación, se describirá en detalle la cubierta neumática de acuerdo con la invención con referencia al dibujo adjunto. El neumático mostrado en la Figura 1 comprende un par de porciones de talón 1, un par de porciones de flanco 2, una porción de banda de rodadura 3, una carcasa radial 5 que se extiende toroidalmente entre los núcleos de talón 4 embebidos en las porciones de talón 1 respectivamente, y una correa 6 compuesta de varias capas de correa dispuestas en el exterior de una porción de corona de la carcasa radial 5 en la dirección radial del neumático, en el que la porción de banda de rodadura 3 tiene un caucho base 7 dispuesto en un exterior de la correa 6 en la dirección radial del neumático y un caucho de tapa 8 dispuesto en un exterior del caucho base 7 en la dirección radial del neumático, es decir, lo que se denomina "estructura de tapa/base".

En el caucho base 7 de la cubierta neumática ilustrada, se usa la composición de caucho mencionada anteriormente que no comprende menos de 30 partes en masa de negro de carbono y no menos de 2 partes en masa de sílice basado en 100 partes en masa del componente de caucho, y el caucho base 7 tiene una tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) de 10-14 MPa y una tangente de pérdida ($\tan \delta$) no mayor que 0,1, en el que el aspecto durante la etapa final del rodaje es bueno y la acumulación de calor se reduce suficientemente. En este contexto, los otros miembros excepto el caucho base 7 de la cubierta neumática de acuerdo con la invención no están particularmente limitados, y pueden usarse miembros conocidos. Además, como un gas lleno dentro de la cubierta neumática de la invención puede usarse aire normal o aire que tiene una presión parcial de oxígeno regulada, pero también gases inertes tales como nitrógeno, argón, helio y similares.

En la cubierta neumática de acuerdo con la invención, una superficie externa 9 del caucho base 7 en una dirección radial del neumático (es decir, una interfaz entre el caucho base 7 y el caucho de tapa 8) se localiza preferiblemente

- 5 más hacia fuera en una dirección radial del neumático que un fondo de surco 10 del neumático. Puesto que el caucho base 7 tiene un buen aspecto durante la etapa final del rodaje y tiene una baja acumulación de calor, estos efectos se expresan notablemente cuando la superficie externa 9 del caucho base 7 en una dirección radial del neumático se localiza más hacia fuera que el fondo de surco 10 del neumático en una dirección radial del neumático. Además, la cubierta neumática de la invención es preferiblemente un neumático de alta resistencia.

<Ejemplos>

Los siguientes ejemplos se dan como ilustración de la invención y no pretenden ser limitaciones de la misma.

- 10 Se prepara una composición de caucho que tiene una formulación como la mostrada en las Tablas 1 y 2 de acuerdo con un método habitual y se prepara una cubierta neumática de alta resistencia que tiene una estructura mostrada en la Figura 1, un tamaño del neumático de 11R22.5 y un patrón de bloques usando la composición de caucho en el caucho base. El neumático resultante se corta en rodajas y el caucho base se extrae de las mismas para preparar una muestra de ensayo JIS nº 3 de acuerdo con el método predeterminado, y se mide una tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) del mismo realizando un ensayo de tracción de acuerdo con JIS K 6251. Adicionalmente, se mide una tangente de pérdida ($\tan \delta$) usando un espectrómetro fabricado por Toyo Seiki Corporation en una condición en la que la deformación es del 1 %, la frecuencia es de 52 Hz y la temperatura es de 15 100 °C. Adicionalmente, se evalúan una temperatura durante el ensayo y una resistencia a la fractura de acuerdo con los siguientes métodos. Los resultados se muestran las Tablas 1 y 2.

(1) Temperatura durante el ensayo

- 20 El neumático de ensayo se hace rodar sobre un tambor en una condición en la que una carga es normal y una velocidad es de 60 km/h, una temperatura cerca del borde de la correa en esta ocasión se mide con un termopar, y se determina una diferencia de temperatura basándose en una temperatura cerca del borde de la correa en el neumático del Ejemplo 1. El lado negativo indica que la temperatura cerca del borde de la correa durante el ensayo es baja y que la acumulación de calor baja es excelente.

(2) Resistencia la factura

- 25 El neumático de ensayo se monta en un árbol de transmisión de un camión y se hace rodar en la práctica durante 50.000 km. Después, se recoge el neumático y se cuenta visualmente el número de fragmentos de grava en el neumático. Cuanto menor es el número, más excelente es la resistencia a la fractura.

Tabla 1 Todos los ejemplos marcados con "*" no son parte de la invención

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4*	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Resumen de la Formulación	Caucho natural	100	100	100	100	0	0
	Caucho natural modificado *1	0	0	0	0	100	100
	Negro de carbono (N326) *2	40	30	30	0	40	30
	Negro de carbono (N330) *3	0	0	0	30	0	0
	Sílice *4	5	8	8	5	5	8
	Ácido esteárico	3	3	3	3	3	3
	Blanco de cinc	5	5	5	5	5	5
	Antioxidante 6C *5	1	1	1	1	1	1
	BM56 *6	3	3	1	1	3	3
	BMH *7	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	PK900 *8	1	1	1	1	1	1
	Acelerador de la vulcanización CBS *9	1	1	1	1	1	1
	Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Propiedades	M300	12	12,5	13,8	11,1	10,2	10,7
	tan δ	0,095	0,085	0,095	0,081	0,072	0,092
	Temperatura durante el ensayo	conven- cional	-2	0	-3	-3	-2
Rendimiento	Resistencia a la fractura (el número de fragmentos de grava)	3	2	4	11	0	4

Rendimiento	Ejemplo Comparativo 1*		Ejemplo Comparativo 2*	Ejemplo Comparativo 3*	Ejemplo Comparativo 4*	Ejemplo Comparativo 5*
	Temperatura durante el ensayo	°C				
Resistencia a la fractura (el número de fragmentos de grava)	+5	2	+4	+3	+5	+7
		número	6	17	3	1

*1 Se usa el caucho natural modificado sintetizado de acuerdo con el siguiente método.

*2 Número de absorción DBP = 72 ml/100 g, N₂SA = 78 m²/g

*3 Número de absorción DBP = 102 ml/100 g, N₂SA = 79 m²/g

*4 Nippon Silica Industrial Co., Ltd., Nipsil AQ

*5 Polimaleato de N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina 6 butilenglicol, un compuesto de fórmula (V) en la que R⁵ es el grupo representado por -(R⁵O-COR⁵-COO-)R⁸O-, R⁸ es el grupo butileno, R⁹ es el grupo vinileno y t es 4 [HOOC-CH=CH-CO-(OC₄H₈O-CO-CH=CH-CO)]₅-OH]

*7 Hidrazida del ácido 3-hidroxi-N'-(1,3-dimetilbutiliden)-2-naftoico

*8 1,3-bis(citraconimidametil)benzeno, fabricado por FLEXSYS, nombre comercial: "PERKALINK 900"

*9 N-ciclohexil-2-benzotiazil sulfenamida

<Ejemplo de producción de caucho natural modificado>

Se somete un látex de campo a una separación centrífuga con un separador de látex [fabricado por Saito Separator Limited] a una velocidad de revolución de 7500 rpm para obtener un látex concentrado que tenía una concentración de caucho seco del 60 %. Se cargan 1000 g del látex concentrado en un recipiente de reacción inoxidable provisto de un agitador y una camisa de regulación de temperatura, y una emulsión previamente formada añadiendo 10 ml de agua y se añaden 90 mg de un agente emulsionante [Emulgen 1108, fabricado por Kao Corporation] a 3,0 g de metacrilato de *N,N'*-dietilaminoetilo junto con 990 ml de agua, y después se agita durante 30 minutos a temperatura normal mientras se sustituye con nitrógeno. Después, se añaden 1,2 g de hidroperóxido de *terc*-butilo y 1,2 g de tetraetilen pentamina como un iniciador de la polimerización para realizar la reacción a 40 °C durante 30 minutos, con lo que se obtiene un látex de caucho natural modificado. El látex de caucho natural modificado se coagula añadiendo ácido fórmico para ajustar el pH a 4,7. El sólido obtenido de esta manera se trata 5 veces con un dispositivo de golpeo, se desmigaja a través de una trituradora y se seca con una secadora de aire caliente a 110 °C durante 210 minutos para obtener un caucho natural modificado. Se confirma a partir de una masa del caucho natural modificado obtenido de esta manera que la conversión de metacrilato de *N,N'*-dietilaminoetilo añadido como un monómero es del 100 %. Asimismo, la separación de un homopolímero se ensaya extrayendo el caucho natural modificado con un éter de petróleo y se extrae adicionalmente con un disolvente mixto 2:1 de acetona y metanol, pero el homopolímero no se detecta del análisis del extracto, de manera que se confirma que el 100 % del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural. Por lo tanto, el contenido del grupo polar en el caucho natural modificado resultando es de 0,027 mmol/g basado en el componente de caucho en el látex de caucho natural.

Como puede verse a partir de la Tabla 1, los neumáticos de los Ejemplos que comprenden el caucho base que tiene una tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) de 10-14 MPa y una tangente de pérdida ($\tan \delta$) de 0,1 o menor tienen una acumulación de calor suficientemente reducida, una buena resistencia a la fractura (es decir, el número de fragmentos de grava es pequeño), y un buen aspecto incluso durante la etapa final del rodaje.

Por el contrario, los neumáticos de los Ejemplos Comparativos 1, 2, 4 y 5 que comprenden el caucho base que tiene una tangente de pérdida ($\tan \delta$) mayor que 0,1 tienen una alta acumulación de calor. Adicionalmente, el neumático del Ejemplo Comparativo 3 que comprende el caucho base que tiene una tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) mayor que 14 MPa tiene una alta acumulación de calor, en el que el número de fragmentos de grava es grande y el aspecto durante la etapa final del rodaje es malo.

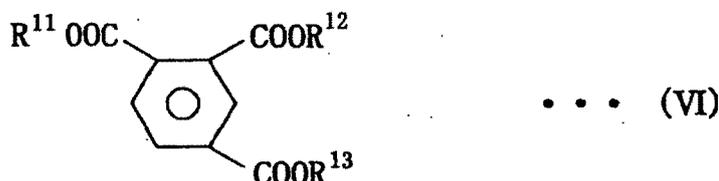
30

REIVINDICACIONES

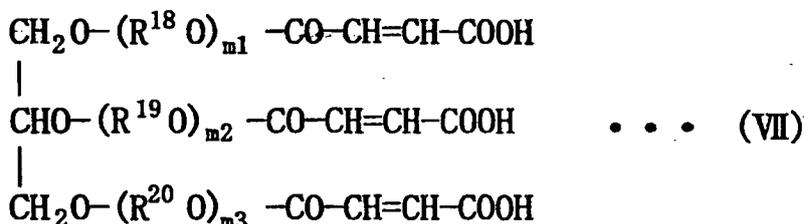
1. Una cubierta neumática que comprende una porción de banda de rodadura que tiene un caucho de tapa y un caucho base, **caracterizada por que** se usa una composición de caucho que comprende no menos de 30 partes en masa de negro de carbono y no menos de 2 partes en masa de sílice basado en 100 partes en masa de un componente de caucho en el caucho base, el caucho base tiene una tensión de tracción al 300 % de alargamiento (M_{300}) de 10-14 MPa y una tangente de pérdida ($\tan \delta$) medida a una deformación del 1 %, una frecuencia de 52 Hz y una temperatura de 100 °C de 0,1 o menor y el negro de carbono tiene un área superficial específica de adsorción de nitrógeno (N_2SA) no mayor que 100 m²/g y un número de adsorción de dibutil ftalato (DBP) no mayor que 90 ml/100 g.
2. Una cubierta neumática según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el componente de caucho de la composición de caucho usada en el caucho base es caucho natural o una combinación de caucho natural y caucho de poliisopreno.
3. Una cubierta neumática según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la composición de caucho usada en el caucho base comprende adicionalmente 0,1-5 partes en masa de un compuesto de hidrazida y 0,1-5 partes en masa de un compuesto (Z) que tiene en su molécula al menos un grupo reactivo a para el componente de caucho y dos o más grupos de adsorción b para la sílice, basado en 100 partes en masa del componente de caucho, y el compuesto (Z) está representado por las siguientes fórmulas (V), (VI) o (VII):



[en la fórmula (V), R^5 es un grupo representado por la fórmula de $-R^6O-$, un grupo representado por la fórmula de $-(R^7O)_s-$, un grupo representado por la fórmula de $-CH_2CH(OH)CH_2O-$ o un grupo representado por la fórmula de $-(R^8O-COR^9-COO-)_tR^8O-$, en la que R^6 es un grupo alquileo o un grupo alquenileno que tiene un número de carbonos de 2 a 36 o un grupo hidrocarburo aromático bivalente, R^7 es un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 2 a 4, s es un número de 1 a 60 que muestra un número de moles promedio de un grupo oxialquileo añadido, R^8 es un grupo alquileo o un grupo alquenileno que tiene un número de carbonos de 2 a 18, un grupo hidrocarburo aromático bivalente o un grupo representando por la fórmula de $-(R^{10}O)_uR^{10}-$ (en la que R^{10} es un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 2 a 4; y u es un número de 1 a 30 que muestra un número de moles promedio de un grupo oxialquileo añadido), R^9 es un grupo alquileo o un grupo alquenileno que tiene un número de carbonos de 2 a 18 o un grupo hidrocarburo aromático bivalente, y t es un número de 1 a 30 como valor promedio],



[en la fórmula (VI), uno de R^{11} , R^{12} y R^{13} es un grupo representado por la fórmula de $-(R^{14}O)_n-CO-CR^{15}=CR^{16}-R^{17}$, y los otros son átomos de hidrógeno, en la que R^{14} es un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 2-4, R^{15} , R^{16} y R^{17} son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y n es un número de 1 a 30 que muestra un número de moles promedio de un grupo oxialquileo añadido],



[en la fórmula (VII), R^{18} , R^{19} y R^{20} son independientemente un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 2 a 4, cada uno de m_1 , m_2 y m_3 es un número que muestra un número de moles promedio de un grupo oxialquileo añadido, y $m_1 + m_2 + m_3$ es de 0 a 90].

4. Una cubierta neumática según la reivindicación 1, **caracterizada por que** una cantidad de la sílice combinada es 3-8 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho.
5. Una cubierta neumática según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la composición de caucho usada en el caucho base no comprende un agente de acoplamiento de silano.
6. Una cubierta neumática según la reivindicación 1, **caracterizada por que** una superficie externa del caucho base

en una dirección radial del neumático está localizada más hacia fuera en una dirección radial del neumático que un fondo de surco del neumático.

FIG. 1

