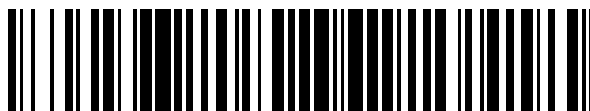


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 608**

51 Int. Cl.:

B60C 5/14 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2008** **E 08752902 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015** **EP 2147803**

54 Título: **Neumático radial para una carga pesada**

30 Prioridad:

17.05.2007 JP 2007131486

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

07.10.2015

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP

72 Inventor/es:

ISHIDA, KOUJI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 547 608 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

Neumático radial para una carga pesada

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un neumático radial para una carga pesada usado para camiones y autobuses. Más específicamente, se refiere a un neumático radial para una carga pesada en el que la durabilidad es compatible con una reducción en el peso.

Técnica relacionada

- 10 Considerando la durabilidad de un neumático frente a los contratiempos de la cintura, es importante impedir que el caucho que cubre el cordón de una capa que cruza la cintura se deteriore oxidándose por la penetración del oxígeno contenido en el aire que se ha introducido en el neumático. Por lo tanto, de acuerdo con las investigaciones que se han realizado hasta ahora, el caucho que recubre el cordón de la capa que cruza la cintura haya hasta ahora impedido que se deteriore aumentando el calibre de los revestimientos interiores o reduciendo la permeabilidad al oxígeno de los revestimientos interiores, y se ha encontrado que mientras se aumenta la durabilidad, está limitado el equilibrio de la misma con una reducción del peso del neumático.
- 15 Por otra parte, una reducción en los espesores de los calibres de los diversos miembros, una simplificación de la estructura de cintura (una disminución del número de capas de la cintura) y las combinaciones de ellas son posibles como una estructura de reducción del peso de los neumáticos. En los últimos años se ha propuesto una estructura de la cintura de tres capas que es reducida en cinturas en una capa por la optimización de un ángulo de la cintura frente a una estructura de cintura convencional de cuatro capas en la que está dispuesta una capa que cruza la
- 20 cintura en la segunda o tercera capa, y se ha investigado como una estructura en la que se impide el aumento de kilometraje además de conseguir una reducción en el peso. No obstante, se ha confirmado que la estructura de la cintura de tres capas permanece en un estado en el que la capa que cruza la cintura está dispuesta en una cara interior del neumático en comparación con la estructura de la cintura de cuatro capas, de modo que la penetración del oxígeno contenido en el aire alcanza la capa que cruza la cintura y acelera el deterioro del caucho cubierto para reducir la durabilidad del neumático debido a problemas de la cintura. Por lo tanto, se puede aumentar el calibre de los revestimientos interiores en un espesor, pero permanece en una tendencia opuesta a una reducción en el peso. Con el fin de aplicar una estructura de cintura ligera simplificada para permitir que la durabilidad sea compatible con una reducción del peso, el asunto más importante es controlar la cantidad de permeación de oxígeno que ejerce una influencia sobre el grado de deterioro del caucho cubierto de un cordón de la cintura.
- 25 Muchos revestimientos interiores que son excelentes en una resistencia a la permeación de oxígeno se han desarrollado como un método para controlar la cantidad de permeación de oxígeno anterior. Por ejemplo, incluyen la optimización de sistemas mezclados con caucho butilo, particularmente caucho butilo halogenado, el uso de películas de resina que tienen una baja permeabilidad al aire, películas de metal depositado y similares. Las materias primas de componentes de bajo peso molecular que tienen una permeabilidad inferior al oxígeno y carbonato cálcico y arcilla plana como un relleno que tiene una propiedad de cierre de aire pueden ser usadas como un método para optimizar los sistemas mezclados. Además, unas resinas que comprenden alcohol etileno-vinilo como esqueleto (hágase referencia, por ejemplo, al documento 1 de la patente), mezclas de resinas termoplásticas / elastómero que comprenden caucho butilo que es un copolímero clorinado o brominado modificado de un copolímero de una resina de nailon con monoolefina y parametilestireno se pueden usar para películas de resina
- 30 (refiérase, por ejemplo, al documento 2 o 3 de la patente).
- Además, también pueden usarse las películas de metal depositado que tienen una propiedad de cierre de aire muy alto (hágase referencia, por ejemplo, al documento 4 de la patente). Cuando se hace uso de películas y de películas de metal depositado, una masa de un revestimiento interior que comprende un componente de caucho puede ser reducida en una gran medida, y por lo tanto son muy ventajosas para una reducción del peso.
- 35 También, además de una resistencia a la permeación de oxígeno de un revestimiento interior, la distancia desde una interfaz de caucho contigua a una capa de revestimiento interior que cierra el paso de oxígeno a una interfaz de una capa que cruza la cintura es un factor importante. Un método para controlar una distancia hasta una capa que cruza la cintura incluye un cambio en el caucho de unión (capa B de revestimiento interior) presente entre un revestimiento interior y una capa de lona y el caucho (inserto de lona) entre una lona y una cintura y un aumento y una disminución en el número de capas de la cintura, y una reducción en el espesor de los calibres de los respectivos miembros y la disminución de ellos lleva a una reducción en el peso del neumático. No obstante, si se permite cuidadosamente que la distancia hasta la capa de cruce de cintura esté cerca de la cara interior de un neumático, se produce un deterioro en la durabilidad, lo que origina problemas en la cintura, como se ha descrito antes.
- 40 No obstante, se desean requerimientos para el desarrollo de tecnologías que permitan que una reducción en el peso de un neumático sea compatible con una durabilidad del mismo con el fin de que el ahorro de recursos y energía sea cada vez mayor, y el posterior desarrollo de los mismos.

Documento de Patente 2: Solicitud de Patente Japonesa abierta a la inspección pública N° 199713/1999

Documento de Patente 3: WO 2004/081099

Documento de Patente 4: WO 98/33688

Documento de Patente 5: EP 0732224 A1

5 Descripción de la invención

A la luz de la situación antes descrita, un objeto de la presente invención es proporcionar un neumático radial para una carga pesada en el que la durabilidad sea compatible con una reducción del peso del mismo.

Unas investigaciones intensivas repetidas por los presentes inventores con el fin de conseguir el objeto antes descrito han dado como resultado que el objetivo puede ser conseguido controlando el rendimiento = P del revestimiento interior ((la cantidad de permeación de oxígeno ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$) de la capa A de revestimiento interior a 20°C y $65\% \text{ RH}$) $\times 10^{10} / G$ (calibre (mm) del producto) del revestimiento interior (capa A) que determina la cantidad de oxígeno que permea en el interior de la capa que cruza la cintura hasta un valor específico o inferior y que controla D (distancia (mm) desde la interfaz de la capa A de revestimiento interior en una parte de fuera en una dirección del diámetro del neumático hasta la interfaz de caucho cubierto en una capa de cruce) hasta un valor específico o inferior. La presente invención ha sido realizada sobre la base de los anteriores conocimientos. Esto hace posible mejorar también un consumo de combustible bajo.

Esto es, la presente invención proporciona los siguientes apartados:

[1] un neumático radial para una carga pesada que comprende un núcleo de talón, una capa de lona de la carcasa, una capa A de revestimiento interior, una cintura y una banda de rodadura, en donde se satisfacen al mismo tiempo la siguiente ecuación relacional (I):

$$P/G \leq 1,00 \quad (\text{I})$$

(en donde P/G representa el rendimiento de resistencia a la permeación de oxígeno de la capa A de revestimiento interior; P representa el valor mostrado por (una cantidad de permeación de oxígeno ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$) de la capa A de revestimiento interior a 20°C y $65\% \text{ RH}$) $\times 10^{10}$; y G representa el calibre (mm) del producto de la capa A de revestimiento interior), y la ecuación relacional (II):

$$D \leq 6,0 \quad (\text{II})$$

(en donde D representa una distancia desde la interfaz de la capa A de revestimiento interior en un exterior en una dirección del diámetro del neumático hasta la interfaz de caucho cubierto en la capa que cruza la cintura),

[2] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con el apartado [1] anterior, en donde la capa B de revestimiento interior está dispuesta en el interior de la capa de lona de la carcasa, y la capa A de revestimiento interior está dispuesta en la capa más interior de ella,

[3] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con el apartado [1] o [2] anterior, en donde el espesor de la capa A de revestimiento interior es de 4 mm a 1×10^{-5} mm,

[4] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con el apartado [1] anterior, en donde se satisfacen al mismo tiempo la siguiente ecuación relacional (III):

$$P/G \leq 0,50 \quad (\text{III})$$

y la ecuación relacional (IV):

$$D \leq 5,2 \quad (\text{IV})$$

[5] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con cualquiera de los anteriores apartados [1] a [4], en donde el valor P de la capa A de revestimiento interior a 20°C y $65\% \text{ HR}$ es 0,03 o menor,

[6] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con cualquiera de los anteriores apartados [1] a [5], en donde la capa A de revestimiento interior comprende una capa que comprende un copolímero de alcohol etileno-vinilo obtenido por la reacción de 100 partes por masa de un copolímero de alcohol etileno-vinilo que tiene un contenido de 25 a 50 moles % con 1 a 50 partes por masa de un compuesto de epoxi,

[7] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con cualquiera de los anteriores apartados [1] a [6], en donde la capa A de revestimiento interior es una única capa de película de resina termoplástica que comprende una

capa de un compuesto de resina en el que una resina blanda está dispersa en una resina matriz de una capa de una película de resina termoplástica multicapa que comprende la anterior capa del compuesto de resina,

[8] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con el apartado [7] anterior, en donde el módulo de Young de la resina blanda es 500 MPa o menos a 23°C,

5 [9] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con el anterior apartado [7] u [8], en donde la resina blanda tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo,

[10] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con cualquiera de los anteriores apartados [1] a [9], en donde el módulo de Young del compuesto de resina es 1.500 MPa o menos a -20°C,

10 [11] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con cualquiera de los anteriores apartados [1] a [10], en donde el contenido de la resina blanda en el compuesto de resina es de 10 a 30% por masa, y la resina blanda dispersa en la resina matriz tiene un diámetro de partículas medio de 2 µm o menor,

[12] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con cualquiera de los anteriores apartados [1] a [11], en donde la capa que comprende el anterior compuesto de resina es reticulado,

15 [13] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con cualquiera de los anteriores apartados [7] a [12], en donde la resina matriz que constituye la capa A de revestimiento comprende el anterior copolímero alcohol etileno-vinilo modificado, y

[14] el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con cualquiera de los anteriores apartados [1] a [13], en donde se usa un elastómero termoplástico de base de uretano como una capa superficial de la capa que comprende el copolímero alcohol etileno-vinilo modificado o la capa que comprende el anterior compuesto de resina.

20 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un dibujo de una sección recta parcial que muestra un ejemplo de la realización del neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la presente invención.

Explicación de los códigos

1: Capa A de revestimiento interior (capa de cierre de aire dispuesta como una capa más interior en el neumático)

25 2: Capa B de revestimiento interior

3: Lona de la carcasa

4: Inserto de lona

5: Capa de cintura

Mejor modo de realizar la invención

30 En el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la presente invención tienen que satisfacerse al mismo tiempo la siguiente ecuación relacional (I)

$$P/G \leq 1,00 \quad (I)$$

35 (en donde P/G representa el rendimiento de resistencia a la permeación de oxígeno de la capa A de revestimiento interior; P representa un valor mostrado por (una cantidad de permeación de oxígeno (cm³*cm/cm²*s*cm Hg) de la capa A de revestimiento interior a 20°C y 65% RH)x10¹⁰; y G representa el calibre (mm) del producto de la capa A de revestimiento interior), y la ecuación relacional (II):

$$D \leq 6,0 \quad (II)$$

(en donde D representa una distancia (mm) desde la interfaz de la capa A de revestimiento interior en un exterior en una dirección del diámetro del neumático hasta una interfaz de caucho cubierto en la capa de cruce).

40 La presente invención se explicará a continuación en los detalles sobre la base de la Figura 1. La Figura 1 es un dibujo de la sección recta parcial de un neumático radial para una carga pesada que muestra una realización de la presente invención.

45 El número 1 es la capa A de revestimiento interior (la capa de cierre al aire de la superficie más interior del neumático); el número 2 es la capa B de revestimiento interior que se dispone si es necesario; el número 3 es la lona de la carcasa que comprende una capa del cordón radial; el número 4 es el inserto de lona (caucho entre la lona y la cintura) que se dispone si es necesario; el número 5 es la capa de cintura, y la Figura 1 muestra un ejemplo de una

estructura de cintura de cuatro capas. Se muestran una cintura 1 (1B), una cintura 2 (2B), una cintura 3 (3B) y una cintura 4 (4B) en orden desde el lado de la lona de la carcasa. En el caso de la estructura de cintura de cuatro capas, la capa de cruce está constituida por la cintura 2 y la cintura 3, y los cordones se extienden paralelos entre sí en la capa cubierta con caucho. Los cordones son laminados de modo que están cruzados entre sí entre las capas contiguas (la cintura 2 y la cintura 3) y se extienden en una dirección opuesta con un ecuador del neumático fijado en el centro, y ejercen un efecto de aro de armadura para suprimir el empuje hacia fuera (crecimiento del diámetro) del neumático causado por una presión interior y una rotación y desempeñan un papel para aceptar una entrada de potencia desde la superficie de la carretera y reducirla.

El P/G mostrado en la ecuación relacional (I) antes descrita muestra un rendimiento de resistencia a la permeación de oxígeno de la capa A de revestimiento interior (en adelante referida como el rendimiento del revestimiento interior); P muestra el valor mostrado por una cantidad de permeación de oxígeno ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$) de la capa A de revestimiento a 20°C y 65% RH) $\times 10^{10}$; y G muestra el calibre del producto (mm) de la capa A de revestimiento interior.

El rendimiento (P/G) del revestimiento interior de la capa A de revestimiento interior tiene que ser 1 o menor. Si excede de 1, el efecto ejercido sobre la degradación por oxidación del caucho que cubre la capa de cruce es probable que crezca y se haga más grande. El rendimiento (P/G) del revestimiento interior es preferiblemente 0,5 o menor, particularmente preferiblemente 0,3 o menor.

Un método para mejorar la permeabilidad del oxígeno incluye un cambio en la calidad de la resina y la aplicación de un revestimiento interior con una película, y además incluye una reducción de la cantidad de aceite que es un componente de bajo peso molecular y la aplicación de carbonato cálcico y de arcilla plana que tienen un alto efecto de enmascaramiento en comparación con el negro de humo. En particular, la aplicación de un revestimiento interior de una película de resina y de un revestimiento interior que contiene una película de metal depositado se prefiere desde los puntos de vista del rendimiento de la resistencia a la permeación de oxígeno y de una reducción del peso del neumático. Entre ellos, se prefiere un revestimiento interior con una película de resina que comprende un copolímero de alcohol etileno-vinilo.

Además, la distancia D desde la interfaz de la capa A de revestimiento interior en el exterior en la dirección del diámetro del neumático hacia la interfaz de caucho cubierto en la capa de cruce mostrada en la ecuación relacional (II) tiene que ser 6 mm o menor. Si excede de 6 mm, es difícil reducir el peso del neumático.

El espesor de la capa A de revestimiento antes descrita es preferiblemente de 4 mm a 1×10^{-5} mm. Cae en un intervalo de más preferiblemente 2 mm a 1×10^{-5} mm, particularmente preferiblemente de 0,5 mm a 1×10^{-5} mm. Si el espesor de la capa A de revestimiento es mayor de 4 mm, el neumático aumenta en peso, y se deteriora la resistencia a la rodadura. Si es menor de 1×10^{-5} mm, la propiedad de la barrera de gas no puede ser asegurada.

Un neumático radial para una carga pesada en el que la durabilidad sea compatible con una reducción en el peso puede ser obtenido controlando el espesor de la capa A de revestimiento interior en el intervalo antes descrito, fijando el rendimiento (P/G) del revestimiento interior en 1 o menor y satisfaciendo un D de 6 mm o menor.

La distancia D desde la interfaz de la capa A de revestimiento interior en el exterior en la dirección del diámetro hacia la interfaz de caucho cubierto en la capa de cruce se explicará específicamente con referencia a la Figura 1. El neumático mostrado en la Figura 1 tiene una estructura de cintura de cuatro capas, y por lo tanto el anterior valor de D es el total de los calibres del producto respectivos de la capa B de revestimiento mostrada por 2, la cubierta de carcasa mostrada por 3, el inserto de lona mostrado por 4 y la cintura 1 (1B) mostrada por 5.

El caso de una estructura de cintura de tres capas no se muestra, pero como la capa de cruce está constituida por la cintura 1 (1B) y la cintura 2 (2B), el valor anterior de D es el total de los respectivos calibres del producto de la capa B de revestimiento interior mostrada por 2, la lona de la carcasa mostrada por 3 y el inserto de lona mostrado por 4 dispuesto si es necesario. En el caso de la estructura de cintura de tres capas, la capa de cintura es una capa menos en comparación con la estructura de cintura de cuatro capas, y por lo tanto es ventajosa en lo que a una reducción de peso se refiere, pero el anterior valor de D es menor en un espesor de una capa de cintura. En consecuencia, se usa preferiblemente un revestimiento interior que tenga "un rendimiento de resistencia a la permeación de oxígeno" que corresponda al mismo para mantener el equilibrio.

Además, cuando la cintura que incluye la capa de cruce adopta una estructura de tres capas, el P/G de la ecuación relacional (III) es preferiblemente 0,5 o menor, y el D de la ecuación relacional (IV) es preferiblemente 5,2 o menor. Se puede obtener un neumático radial para una carga pesada que sea de peso más reducido y excelente en la durabilidad del neumático satisfaciendo las anteriores ecuaciones relacionales.

Un valor de P a 20°C y 65% RH en la capa A de revestimiento interior usado en la presente invención es preferiblemente 2,0 o menor, más preferiblemente 0,2 o menor y particularmente preferiblemente 0,03 o menor.

Capa A de revestimiento interior

<Copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado>

La capa A de revestimiento interior antes descrita comprende preferiblemente una capa que comprende un copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado obtenido por la reacción de 100 partes por masa de un copolímero de alcohol etileno-vinilo que tiene un contenido de 25 a 50 moles % con 1 a 50 partes por masa de un compuesto epoxi.

5 El copolímero de alcohol etileno-vinilo tiene una cantidad de permeación de aire muy baja y es excelente en resistencia a la permeación de aire, y por lo tanto es un material preferido. Se prefiere un copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado obtenido por la reacción de un copolímero de alcohol etileno-vinilo con un compuesto epoxi. Tal modificación hace posible reducir en gran medida el módulo elástico del copolímero de alcohol etileno-vinilo no modificado, y la propiedad de rotura del copolímero y se mejora el grado de grietas generadas en la flexión.

10 En el copolímero de alcohol etileno-vinilo usado para el anterior tratamiento de modificación, es preferible un contenido de etileno de 25 a 50 moles %. Desde el punto de vista de obtener una buena resistencia a la flexión y una buena resistencia a la fatiga, el contenido de la unidad de etileno es más preferiblemente de 30 moles % o más, más preferiblemente de 35 moles % o más. También desde el punto de vista de la resistencia a la permeación de oxígeno, el contenido de la unidad de etileno es más preferiblemente de 48 moles % o menos, más preferiblemente de 45 moles % o menos. Cuando el contenido de la unidad de etileno es menor de 25 moles %, la resistencia a la flexión y la resistencia a la fatiga es probable que se deterioren, y además de esto, la moldeabilidad de fusión es probable que se deteriore. Además, si excede de 50 moles %, la resistencia a la permeación de oxígeno es corta en ciertos casos.

Además, un grado de saponificación del copolímero de alcohol etileno-vinilo antes descrito es preferiblemente 90 moles % o más, más preferiblemente 95 moles % o más, más preferiblemente 98 moles % o más y más preferiblemente 99 moles % o más. Si el grado de saponificación es menor de 90 moles %, la resistencia a la permeación de oxígeno y la estabilidad al calor en la preparación del material laminado probablemente sean bajas.

El tratamiento de modificación puede ser realizado por la reacción de 100 partes por masa del copolímero de alcohol etileno-vinilo no modificado antes descrito con preferiblemente 1 a 50 partes por masa, más preferiblemente con 2 a 40 partes por masa y más preferiblemente con 5 a 35 partes por masa del compuesto de epoxi. En el caso anterior, son hechos reaccionar ventajosamente en una solución mediante el uso de un disolvente apropiado.

En un método de tratamiento de modificación realizado por la reacción de la solución, un copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado se obtiene por la reacción de una solución de un copolímero de alcohol etileno-vinilo con un compuesto de epoxi en presencia de un catalizador ácido o de un catalizador alcalino. Los disolventes polares apróticos que son buenos disolventes para el copolímero de alcohol etileno-vinilo tal el sulfóxido de dimetilo, la formamida de dimetilo, la N-pirolidona de metilo y similares son preferidos como el disolvente de la reacción. El catalizador de la reacción incluye unos catalizadores ácidos tales como el ácido p-toluenosulfónico, el ácido metano sulfónico, el ácido trifluorometanosulfónico, el ácido sulfúrico, el trifluoruro de boro y similares y catalizadores alcalinos tales como el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de litio, el metóxido de sodio y similares. Entre ellos, se usan preferiblemente los catalizadores ácidos. La cantidad de catalizador es apropiadamente de 0,0001 a 10 partes por masa basada en 100 partes por masa del copolímero de alcohol etileno-vinilo. Además, el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado puede ser producido también disolviendo el copolímero de alcohol etileno-vinilo y el compuesto de epoxi en el disolvente de reacción y sometándolo a un tratamiento de calor.

El compuesto de epoxi usado para el tratamiento de modificación no estará específicamente limitado y es preferiblemente un compuesto de epoxi monovalente. Si es un compuesto de epoxi divalente o más alto, se origina una reacción de entrecruzamiento con el copolímero de alcohol etileno-vinilo para producir geles, proyecciones y similares, por lo es probable que se reduzca la calidad del material laminado. Desde los puntos de vista de la facilidad de producción, de la resistencia a la permeación de oxígeno, de la resistencia a la flexión y de la resistencia a la fatiga del copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado, el compuesto de epoxi monovalente preferido incluye glicidol y epoxipropano.

<Resina blanda>

La película termoplástica que constituye la capa A de revestimiento interior en el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la presente invención es preferiblemente una capa de un compuesto de resina en la que una resina blanda está dispersa en una resina matriz. La resina blanda es preferiblemente una resina que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo y en la que el módulo de Young es 500 MPa o menor a 23°C.

La resina matriz para dispersar la resina blanda es preferiblemente el copolímero de alcohol etileno-vinilo antes descrito que se obtiene por la reacción de 100 partes por masa de un copolímero de alcohol etileno-vinilo que tiene un contenido de 25 a 50 moles % con 1 a 50 partes por masa del compuesto de epoxi. El copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado antes descrito tiene un módulo elástico menor en comparación con los de los copolímeros de alcohol etileno-vinilo convencionales, y la resina blanda que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo y que satisface las propiedades físicas antes descritas está dispersa en él, por lo que el módulo elástico puede además ser reducido. En consecuencia, el compuesto de resina preparado dispersando la resina blanda en la resina matriz que comprende el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado antes descrito es preferiblemente un

compuesto de resina preparado dispersando una resina blanda en una resina matriz, que es reducido en el módulo elástico en una gran medida y mejorada su resistencia a la rotura en flexión y que está menos expuesto a generar grietas.

- 5 La película termoplástica que constituye la capa A de revestimiento interior en el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la presente invención es preferiblemente la capa del compuesto de resina en la que la resina blanda está dispersa en la resina matriz.

- 10 La resina termoplástica que constituye la anterior matriz no estará limitada específicamente ya que es excelente por tener una propiedad de barrera al gas y una resistencia mecánica adecuada, y se pueden usar diversas películas de resina. Un material para la anterior película de resina incluye, por ejemplo, las resinas de base de poliamida, las resinas de base de cloruro de polivinilideno, las resinas de base de poliéster, las resinas de base de copolímero de alcohol etileno-vinilo, los elastómeros termoplásticos de base de uretano y similares. Pueden ser usadas ahí solas o en combinación con dos o más tipos. Una película de resina preparada usando los anteriores materiales puede ser bien una película de una única capa o una película multicapa de dos o más capas.

- 15 Entre los materiales antes descritos, las resinas de copolímero de alcohol etileno-vinilo tienen una cantidad de permeación de aire muy baja y son excelentes en propiedad de barrera al gas, y por lo tanto son los materiales preferidos. En particular, la resina de copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado antes descrita es la preferida.

La resina blanda es preferiblemente una resina que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo y en la que el módulo de Young es 500 MPa o menor a 23°C.

- 20 La resina matriz para dispersar la resina blanda es preferiblemente el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado antes descrito que se obtiene por la reacción de 100 partes por masa de un copolímero de alcohol etileno-vinilo que tiene un contenido de 25 a 50 moles % con 1 a 50 partes por masa del compuesto de epoxi. El copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado antes descrito tiene un módulo elástico menor en comparación con los de los copolímeros de alcohol etileno-vinilo convencionales, y la resina blanda que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo y que satisface las propiedades físicas antes descritas es dispersada en él, por lo que el
25 módulo elástico puede además ser reducido. En consecuencia, el compuesto de resina preparado dispersando la resina blanda en la resina matriz que comprende el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado antes descrito es reducido en un módulo elástico en una gran medida y mejorada su resistencia a la rotura en flexión y menos expuesto a generar grietas.

- 30 La resina blanda dispersa en la resina matriz que comprende el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado antes descrito tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo y un módulo de Young de 500 MPa o menor a 23°C, y tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo que permite que la resina blanda sea dispersada uniformemente en el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado. A este respecto, el grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo incluye un residuo anhídrido maleico, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo amino y similares.

- 35 La resina blanda que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo incluye, para ser específico, unos copolímeros de bloque estireno-etileno-butadieno-estireno hidrogenado modificado con anhídrido maleico, anhídrido maleico-polietileno de ultrabaja densidad modificado y similares. Si el módulo de Young de la resina blanda es 500 MPa o menor a 23°C, el compuesto de resina puede ser reducido en el módulo elástico y como resultado de ello, puede ser mejorada su resistencia a la flexión.

- 40 Un módulo de Young del compuesto de resina antes descrito es preferiblemente 1.500 MPa o menor a -20°C. Si el módulo de Young es 1.500 MPa o menor a -20°C, el neumático puede ser mejorado en durabilidad cuando sea usado en un lugar frío.

- 45 Un contenido de la resina blanda en el compuesto de resina antes descrito cae preferiblemente en un intervalo del 10 al 30% por masa. Al permitir que un contenido de la resina blanda caiga en el intervalo antes descrito hace posible impedir que la propiedad de una barrera de gas del compuesto de resina sea reducida y de mejorar la resistencia a la flexión del mismo.

- Además, un diámetro de partículas medio de la resina blanda en el estado en que está dispersa en el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado es preferiblemente 2 μm o menor. El diámetro de partículas medio que excede de 2 μm es probable que haga imposible que mejore suficientemente la resistencia a la flexión de la capa que comprende
50 el compuesto de resina antes descrito, y la reducción de la propiedad de barrera de gas del compuesto de resina y a su vez, en algún caso se generará un deterioro de la propiedad de mantenimiento de la presión interna del neumático. Un diámetro medio de las partículas de la resina blanda en el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado puede obtenerse congelando la muestra, cortándola en una sección por medio de un micrótopo y observando la sección en un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

- 55 El compuesto de resina antes descrito puede ser preparado mezclando el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado con la resina blanda. El compuesto de resina es preferiblemente en forma de película en la producción del revestimiento interior, y la capa que comprende el compuesto de resina es moldeado para formar una película,

una lámina o similar a una temperatura de fusión de preferiblemente 150 a 270°C por moldeo por fusión, preferiblemente moldeo por extrusión tal como un método de boquilla en T, un método de inflado y similares y se usa en la forma de un revestimiento interior.

- 5 La capa que comprende el compuesto de resina antes descrito es preferiblemente entrecruzado. Si la capa que comprende el compuesto de resina antes descrito no es entrecruzada, el revestimiento interior se deforma notablemente y se hace no uniforme en el paso de procesamiento del neumático, y en algún caso se deterioran la propiedad de barrera de gas, la de resistencia a la flexión y la resistencia a la fatiga del revestimiento interior.

- 10 A este respecto, el método de entrecruzamiento es preferiblemente un método para irradiar con un rayo de energía, y el rayo de energía incluye un rayo UV, un haz de electrones y una radiación de ionización tal como un rayo X, un rayo α , un rayo γ y similares. Entre ellos, se prefiere particularmente un haz de electrones. La irradiación con un haz de electrones se lleva a cabo preferiblemente después de que el compuesto de resina sea procesado para formar un material moldeado tal como una película, una lámina o similar. A este respecto, una dosis de un haz de electrones cae en un intervalo de preferiblemente de 10 a 60 Mrad, más preferiblemente de 20 a 50 Mrad. Si una dosis del haz de electrones es menor de 10 Mrad, el entrecruzamiento es menos fiable para seguir avanzando. Por otra parte, si
15 excede de 60 Mrad, la degradación del material moldeado es fiable para seguir su curso.

<Elastómero de base de uretano termoplástico>

- 20 Una capa superficial de la película que comprende el compuesto de resina que constituye la capa A de revestimiento interior en el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la presente invención es preferiblemente una capa que contiene una capa de elastómero de base de uretano termoplástico, particularmente preferiblemente una capa que contiene la capa de elastómero de base de uretano termoplástico y que comprende una película multicapa que contiene al menos una capa del copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado antes descrito. El elastómero de base de uretano termoplástico es excelente en la resistencia al agua y en una propiedad de adhesión al caucho, y está dispuesto preferiblemente en una parte de la capa exterior particularmente en la película multicapa y usado.

- 25 Una película multicapa de una estructura de tres capas en la que las películas de elastómero de base de uretano termoplástico están laminadas respectivamente en ambas superficies de la película del compuesto de resina obtenida dispersando la resina blanda en el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado o en la matriz de resina cada uno antes descrito puede ser dada como el ejemplo específico de la película multicapa anterior.

- 30 El anterior elastómero de base de uretano termoplástico (en adelante abreviado como TPU) de la película de resina termoplástica que constituye la capa A de revestimiento interior en el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la presente invención es un elastómero que tiene un grupo uretano (-NH-COO-) en una molécula y producido por una reacción intermolecular entre tres componentes de (1) poliol (diol de cadena larga), (2) disocianato y (3) diol de cadena corta. El poliol y el diol de cadena corta están sometidos a una reacción de adición con el disocianato para producir un poliuretano lineal. Entre los anteriores componentes, el poliol es convertido en una parte blanda (segmento blando) del elastómero, y el disocianato y el diol de cadena corta son convertidos en
35 una parte dura (segmento duro). Las propiedades del TPU están influidas por las propiedades de las materias primas, las condiciones de polimerización y la relación de mezcla, y entre ellas, el tipo del poliol ejerce una gran influencia sobre las propiedades del TPU. Una gran parte de las características básicas se decide por el tipo del diol de cadena larga, y la dureza es controlada por una proporción del segmento duro.

- 40 El tipo correspondiente incluye (a) un tipo de caprolactona (poliol éster de polilactona obtenido sometiendo la caprolactona a una apertura en anillo), (b) un tipo de ácido adípico (= tipo adipato) (poliol éster ácido adípico de ácido adípico y glicol) y (c) un tipo PTMG (glicol politetrametileno) (glicol politetrametileno obtenido sometiendo tetrahidrofurano a polimerización de apertura de anillo).

- 45 En la presente invención, no se limitará específicamente a un método de moldeo para la película de resina que constituye la capa A de revestimiento interior, y en el caso de la única película de capa, pueden ser empleados los métodos que hasta ahora son conocidos públicamente, por ejemplo, un método de fundición de flujo de la solución, un método de extrusión en estado fundido, un método de calendario y similares. Entre los métodos anteriores, pueden ser empleados el método de extrusión fundido tal como un método de boquilla en T, un método de inflado y los similares. Además, en el caso de la película multicapa, se usa preferiblemente un método de laminado realizado por coextrusión.

- 50 El espesor de la capa de la película de resina que constituye la capa A de revestimiento interior en la presente invención es preferiblemente 200 μm o menor desde el punto de vista de la reducción del espesor cuando se usa el material laminado de la película de resina termoplástica como el revestimiento interior. Si el espesor es demasiado pequeño, el efecto de unión de la capa A de revestimiento interior sobre la capa B de revestimiento interior por medio de una capa adhesiva Chemlock 6250 (fabricada por LORD Corporation) es improbable que sea ejercido
55 suficientemente. En consecuencia, un límite inferior del espesor de la capa A de revestimiento interior es aproximadamente de 1 μm , más preferiblemente de 10 a 150 μm , y lo más preferidamente el espesor cae en el intervalo de 20 a 100 μm .

Capa B de revestimiento interior

En el neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la presente invención la capa B de revestimiento interior puede ser dispuesta, si es necesario, entre la capa de lona de la carcasa y la capa A de revestimiento interior con el fin de asegurar la adhesión entre el caucho de recubrimiento de la lona y un cordón de acero. El caucho butilo, el caucho de base de dieno y similares se muestran como ejemplos adecuados de un material elástico de caucho que constituye la capa B de revestimiento interior.

Desde el punto de vista de impedir que avancen las grietas producidas en la capa B de revestimiento interior, un compuesto que contiene caucho butilo y caucho de base de dieno es preferiblemente usado en vez del material elástico de caucho. Un contenido preferido de caucho butilo en el componente de caucho en la anterior capa B de revestimiento interno es del 70 al 100% por masa desde el punto de vista de la resistencia a la permeación de oxígeno, y el caucho de base de dieno puede estar contenido en el anterior componente de caucho en una proporción del 0 al 50% por masa, preferiblemente del 0 al 30% por masa. El uso del anterior compuesto como la capa B de revestimiento interior hace posible impedir bien la permeación de oxígeno incluso cuando se producen unas grietas finas en la capa B de revestimiento interior.

Además, en el revestimiento interior del neumático para una carga pesada de la presente invención, se puede usar una capa adhesiva así como entre la capa (la capa A de revestimiento interior) que comprende el compuesto de resina antes descrito y la capa B de revestimiento interior. Un adhesivo usado para la capa adhesiva antes descrita incluye adhesivos de caucho clorinado · base de isocianato.

La capa B de revestimiento interior es contigua al caucho de recubrimiento de la lona y a la capa A de revestimiento interior. Usualmente, el caucho de recubrimiento de la lona se mezcla con un promotor adhesivo tal como el naftenato de cobalto, el estearato de cobalto y similares y una gran cantidad de azufre en comparación con los compuestos de caucho usuales con el fin de asegurar la adhesión con un cordón de acero sometido a un chapado en bronce.

Cuando la capa A de revestimiento interior que es el compuesto de resina obtenido dispersando la resina blanda en la resina matriz y que no es mezclada con cobalto y azufre es contigua al caucho de recubrimiento de la lona omitiendo la capa B de revestimiento interior, la adhesión entre el caucho de recubrimiento de la lona y el cordón de acero se reduce parcialmente permitiendo que el cordón de acero esté cerca de la capa A de revestimiento interior debido a un fenómeno de pan machacado. Con el fin de impedir el anterior problema, se dispone preferiblemente la capa B de revestimiento interior.

El espesor de la capa de material elástico de caucho en la capa B de revestimiento interior de la presente invención cae usualmente en un intervalo de preferiblemente 50 a 2.000 μm , más preferiblemente de 100 a 1.000 μm y particularmente preferiblemente de 300 a 800 μm . Si el total del espesor de la capa B de revestimiento interior es menor de 50 μm , sus efectos no son suficientemente visualizados para hacer difícil controlar problemas cuando se producen la rotura y el agrietamiento en la capa que comprende el compuesto de resina, y la propiedad de mantenimiento de la presión interna del neumático puede no ser mantenida suficientemente en ciertos casos. Por otra parte, si excede de 2.000 μm , se disminuye el efecto de reducción del peso del neumático.

Además del componente de caucho antes descrito, se puede añadir un relleno inorgánico a la capa B de revestimiento interior con el fin de aumentar la resistencia a la permeación de oxígeno, la resistencia al agrietamiento a baja temperatura y la resistencia a la fatiga por flexión. El relleno inorgánico es preferiblemente estratificado o es un relleno tubular, y el anterior relleno incluye, por ejemplo, caolín, arcilla, mica, feldespato, sílice y un complejo hídrico de alúmina. El contenido del anterior relleno inorgánico cae en un intervalo de usualmente 10 a 180 partes por masa, preferiblemente de 20 a 120 partes por masa sobre la base de 100 partes por masa del componente de caucho antes descrito.

Además, se puede añadir negro de humo en una cantidad de 0 a 50 partes por masa, preferiblemente 10 a 50 partes por masa sobre la base de 100 partes por masa del compuesto de caucho antes descrito con el fin de aumentar la resistencia del caucho no vulcanizado.

El espesor de la capa de material elástico de caucho en la capa B de revestimiento interior de acuerdo con la presente invención es usualmente de 200 μm o más. El límite superior del mismo se decide adecuadamente considerando una reducción en el espesor del calibre usándolo como un revestimiento interior.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se explicará en posteriores detalles con referencia a ejemplos, pero la presente invención de ninguna manera estará limitada por estos ejemplos. Los diversos métodos de medida fueron realizados sobre la base de los siguientes métodos.

<Producción de capas A de revestimiento interior [capas A a C], de capas A de revestimiento interior de la película [capas D a E] y capas A de revestimiento interior de películas de metal depositado [película F de metal depositado]>

Las capas A a C fueron producidas sobre la base de los compuestos de mezcla descritos en la Tabla 1 por medio de un equipo de amasado de acuerdo con un método convencional.

- 5 Además, un copolímero de alcohol vinilo-etileno modificado que comprende una película D de resina fue producido sobre la base de las descripciones de la Solicitud de Patente Japonesa abierta a la inspección pública N° 176.048/2004; DVA que comprende una película E de resina fue producida sobre la base de las descripciones de la Solicitud de Patente Japonesa abierta a la inspección pública N° 199.713/1999; y una película depositada-AI que comprende una película F de metal depositado fue producida sobre la base de las descripciones del documento WO 98/336.668. Se muestran los respectivos ejemplos representativos.

Tabla 1

	A	B	C	D	E	F	Película 1	Película 2	Película 3
Composición mezcla	Control	CaCO ₃	Arcilla	EVOH modificado	DVA	Al depositado	Compuesto de resina	Compuesto de resina	Compuesto de resina
Caucho butilo bromado	100	100	100	-	-	-	-	-	-
Negro de humo (GPF)	60	40	40	-	-	-	-	-	-
Carbonato cálcico*1	-	30	-	-	-	-	-	-	-
Caolín arcilla*2	-	-	20	-	-	-	-	-	-
Aceite	15	7	7	-	-	-	-	-	-
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-
Óxido de zinc	2,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-
Acelerador de vulcanización DM	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-
Azufre	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-
EVOH modificado	-	-	-	(Nota 1)	-	-	-	-	-
DVA	-	-	-	-	(Nota 2)	-	-	-	-
Película de metal depositado	-	-	-	-	-	(Nota 3)	-	-	-
Compuesto de resina	-	-	-	-	-	-	(Nota 4)		
P@ 20°C	2,40	1,20	1,20	0,001	0,19	Imposible de medir	0,0031	0,0031	0,0052
P@20°C INDEX (cuanto más bajo mejor)	100	50	50	0,042	7,9	Imposible de medir	0,129	0,129	0,217

*1: Carbonato cálcico, nombre comercial: Silver-W, diámetro medio de partículas: aproximadamente 2 µm, tasa de aplanamiento: aproximadamente 3, fabricado por Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.

*2: Caolín arcilla, nombre comercial: POLYFILE, diámetro medio de partículas: aproximadamente 10 µm, tasa de aplanamiento: aproximadamente 15%, fabricado por M. HUBER, B.W.K.

Nota 1: se usó una película D de resina obtenida en los Ejemplos de Producción 1 y 2.

Nota 2: se usó una película E de resina obtenida en el Ejemplo de Producción 3.

Nota 3: se usó una película de metal depositado obtenida en el Ejemplo de Producción 4.

Nota 4: se usaron unas películas 1 a 3 de compuesto de resina obtenidas en el Ejemplo de Producción 5.

Ejemplo de producción 1 película de resina D

Ejemplo sintético 1 producción de copolímero-1 de alcohol etileno-vinilo modificado

Una vasija de reacción de presión fue cargada con 2 partes por masa de un copolímero de alcohol etileno-vinilo (MFR: 5,5 g/10 minutos a 190°C con una carga de 21,18 N) con un contenido de etileno de 44 moles % y un grado de saponificación de 99,9 moles % y 8 partes por masa de N-metil-2-pirolidona, y la mezcla fue calentada y agitada a 120°C durante 2 horas para de este modo disolver completamente el copolímero de alcohol etileno-vinilo. Como compuesto epoxi se añadieron a él 0,4 partes por masa de epoxipropano, y a continuación la solución fue calentada a 160°C durante 4 horas. Después de terminar el calentamiento, se realizó una deposición en 100 partes por masa de agua destilada, y se lavó la N-metil-2-pirolidona y el epoxipropano no reaccionado con una gran cantidad de agua destilada para obtener un copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado (EVOH modificado). Además, el copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado así obtenido fue triturado hasta hacerlo partículas con un diámetro de aproximadamente 2 µm por medio de una trituradora, y a continuación las partículas fueron lavadas nuevamente con una gran cantidad de agua destilada. Las partículas, después de lavadas, fueron secadas en vacío a temperatura ambiente durante 8 horas, y a continuación fueron fundidas a 200°C por medio de una máquina de extrusión de eje dual y peletizadas. El módulo de Young del copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado obtenido fue 1.300 MPa a 23°C.

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

Se preparó una película de una capa con un espesor de 20 µm en las siguientes condiciones de extrusión por medio de una máquina de extrusión de eje dual fabricada por Toyo Seiki Seisakusho, Ltd. A continuación la anterior película fue usada para preparar una pieza de ensayo en forma de tira con una anchura de 15 mm, y la pieza de ensayo fue dejada estar a una temperatura ambiente constante durante una semana en las condiciones de 23°C y 50% RH. A continuación, se midieron las características de tensión-deformación a 23°C y 50% RH en las condiciones de distancia entre topes de 50 mm y una velocidad de tracción de 50 mm/minuto de un autógrafo (tipo AG-A500) fabricado por Shimadzu Corporation para determinar el módulo de Young desde un gradiente inicial de la curva tensión-deformación.

Tornillo: de vuelo completo

Cilindro, fijación de la temperatura de la boquilla: C1/C2/C3/boquilla = 200/200/200 (°C).

(2) Medida de un contenido de etileno y de un grado de saponificación del copolímero de alcohol etileno-vinilo.

Los valores fueron calculados a partir de un espectro obtenido por una medida ¹H-NMR (por medio de JNM-GX-500 fabricado por Hitachi Electronics Ltd) usando dimetilsulfóxido deuterado como disolvente.

(3) Medida del índice de fluidez del copolímero de alcohol etileno-vinilo

En la medida del índice de fluidez (MFR) antes descrito, un cilindro con un diámetro interior de 9,55 mm y una longitud de 162 mm en un indicador de fusión L244 (fabricado por Takara Kogyo Co, Ltd) fue cargado con la muestra, y la muestra fue fundida a 190°C; a continuación, se usó una bomba de pistón con un peso de 2.160 g y un diámetro de 9,48 mm para ejercer una carga sobre ella, y se determinó el índice de fluidez a partir de una cantidad (g/10 minutos) extruida por unidad de tiempo desde un orificio con un diámetro de 2,1 mm que fue colocado en el centro del cilindro.

Cuando un punto de fusión del copolímero de alcohol etileno-vinilo permanece en la proximidad de 190°C o excede de 190°C, el MFR fue medido a unas temperaturas plurales del punto de fusión o más altas bajo una carga de 2.160 g para marcar un número inverso de la temperatura absoluta en un eje de ordenadas y un logaritmo del MFR en un eje de abscisas en un único gráfico logarítmico, y se fijó un valor calculado extrapolándolo a 190°C al índice de fluidez (MFR).

Ejemplo de producción 2 preparación de una película de tres capas

El EVOH modificado obtenido en el Ejemplo de producción 1 y el poliuretano termoplástico (Kuramiron 3190, fabricado por Kuraray Co, Ltd) como un elastómero fueron usados para preparar una película de tres capas (capa de poliuretano termoplástico / capa de EVOH modificado / capa de poliuretano termoplástico) en las siguientes condiciones de moldeo por coextrusión por medio de un equipo de coextrusión de dos tipos – tres caras. El espesor de las respectivas caras fue de 20 µm tanto en la capa de EVOH modificado como en la capa de poliuretano termoplástico.

A continuación se muestran las condiciones de moldeo por coextrusión.

- Constitución de la capa:

Poliuretano termoplástico / EVOH modificado / poliuretano termoplástico (espesor: 20/20/20, unidad: µm).

- Temperaturas de extrusión de las respectivas resinas:

C1/C2/C3/boquilla = 170/170/220/220°C

- Especificaciones de los equipos de extrusión para las respectivas resinas:

Poliuretano termoplástico:

- 5 Equipo de extrusión P25-18AC de 25 mm ϕ (fabricado por Osaka Seiki Work Co. Ltd.)

EVOH modificado:

Equipo de extrusión de 25 mm ϕ ME de tipo CO-EXT (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd).

- Especificación de la boquilla en T:

Para 500 mm de anchura dos tipos – tres caras (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co, Ltd).

- 10
 - Temperatura del rodillo de enfriamiento: 50°C
 - Velocidad de aceptación: 4 m/minuto

Película E de resina

Ejemplo de producción 3 producción del elastómero termoplástico

- 15 Una mezcladora Banbury fue cargada con 60 partes por masa de un componente de caucho: Br-IPMS (EXXPRO 89-4, fabricada por Exxon Chemical Co. Ltd), y un agente de vulcanización: 0,3 partes por masa de estearato de zinc y 0,6 partes por masa de ácido esteárico. La mezcla fue amasada durante 2 minutos y descargada a 120°C para preparar un compuesto de elastómero que contiene el agente de vulcanización, y fue peletizada por medio de un peletizador para caucho. A continuación, el compuesto de elastómero anterior y un componente de resina (8 partes por masa de N11 (Nailon 11, Rilsan BMNO, fabricados por Atochem Corporation) y 32 partes por masa de N6/661 (Copolímero de nailon 6/66, Amilan CM6001, fabricado por Toray Industries Inc.)) fueron mezclados en seco, y el material mezclado fue cargado en un equipo de amasado de eje dual y vulcanizado dinámicamente para preparar un compuesto de elastómero termoplástico. En el caso anterior, las condiciones de amasado fueron una temperatura de 230°C y una velocidad de corte de 1.000 s⁻¹. El compuesto de elastómero termoplástico preparado por un amasado de eje dual fue enfriado con agua y después peletizado, y a continuación a los pelets se les hizo pasar a través de
- 20
- 25 una boquilla en T en un equipo de amasado de eje único para preparar una película con un espesor de 100 μ m.

Película F de metal depositado

Ejemplo de producción 4 producción de una película de Al depositado

- 30 Se usó "CLARYL" que comprende una capa de poliéster PET (tereftalato de polietileno) que tiene un espesor de 12 μ m recubierto sólo en una superficie con aluminio de aproximadamente 30 nm y un material de soporte permeable que comprende como material de base un caucho natural con un espesor de 0,6 mm sobre el que se adhirió una película CLARYL 34,1 disponible comercialmente en RHONE-POULENC Company. La película anterior comprende una capa de caucho natural y una capa de poliéster (PET) como soporte.

Ejemplo sintético 2 síntesis del copolímero-1 de alcohol etileno-vinilo modificado

- 35 Un copolímero de alcohol etileno-vinilo modificado fue sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo Sintético 1, excepto que se usó un copolímero de alcohol etileno-vinilo (MFR: 7,0 g/10 minutos a 190°C bajo una carga de 21,18 N) que tiene un contenido de etileno de 32 moles % y un grado de saponificación de 99,9 moles % en lugar del copolímero de alcohol etileno-vinilo (MFR: 5,5 g/10 minutos a 190°C bajo una carga de 21,18 N) que tiene un contenido de etileno de 44 moles % y un grado de saponificación de 99,9 moles %, y fue peletizado. El módulo de Young del copolímero de alcohol etileno-vinilo así obtenido fue 1.700 MPa.

- 40 Ejemplo sintético 3 síntesis de resina blanda-1

Un copolímero de bloque estireno-butadieno-etileno-estireno hidrogenado modificado con anhídrido maleico fue sintetizado por un método públicamente conocido y peletizado. El copolímero de bloque estireno-butadieno-etileno-estireno hidrogenado modificado con anhídrido maleico así obtenido tenía un módulo de Young de 3 MPa a 23°C, un contenido de estireno del 20% y una cantidad de anhídrido maleico de 0,3 meq/g.

- 45 El módulo de Young a 23°C fue medido por el mismo método que en el copolímero de alcohol etileno-vinilo antes descrito.

Ejemplo sintético 4 síntesis de resina blanda-2

El anhídrido maleico - polietileno de densidad ultrabaja modificado fue sintetizado por un método públicamente conocido y peletizado. El anhídrido maleico - polietileno de densidad ultrabaja modificado así obtenido tenía un módulo de Young de 40 MPa a 23°C y una cantidad de anhídrido maleico de 0,04 meq/g.

<Película de compuesto de resina>

5 Ejemplo de producción 5 preparación de películas de compuesto de resina 1 a 3

El copolímero-2 de alcohol etileno-vinilo modificado obtenido en el Ejemplo Sintético 2 y las resinas blandas obtenidas en los Ejemplos Sintéticos 3 y 4 fueron amasados por medio de un equipo de extrusión de eje dual para obtener unos compuestos de resina que tienen las fórmulas de mezcla mostradas en la Tabla 2. A este respecto, se midió un diámetro medio de las partículas de la resina blanda en el compuesto de resina mediante la congelación del compuesto de resina obtenido, a continuación se cortó la anterior muestra en una sección por medio de un microtomo y se observó la sección con un microscopio electrónico de transmisión. Se midió un módulo de Young del compuesto de resina a -20°C de la misma manera que en el método de medida del módulo de Young antes descrito, excepto que la temperatura fijada fue cambiada a -20°C. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 2.

A continuación, el compuesto de resina antes obtenido y el poliuretano termoplástico (TPU) (Kuramiron 3190, fabricado por Kuraray Co, Ltd) fueron usados para preparar una película de tres capas (capa de poliuretano termoplástico / capa de compuesto de resina / capa de poliuretano termoplástico) o (capa de poliuretano termoplástico / capa de EVOH modificado / capa de poliuretano termoplástico) en las siguientes condiciones de moldeo por coextrusión por medio de un equipo de coextrusión de tres capas de dos tipos. Los espesores de las respectivas capas usadas para las respectivas películas se muestran en la Tabla 2.

• Constitución de la capa

Poliuretano termoplástico / EVOH modificado / poliuretano termoplástico o poliuretano termoplástico / compuesto de resina / poliuretano termoplástico

• Temperaturas de extrusión de las respectivas resinas:

C1/C2/C3/boquilla = 170/170/220/220°C

• Especificaciones de los equipos de extrusión para las respectivas resinas

Poliuretano termoplástico:

Equipo de extrusión de 25 mm ϕ P25-18AC (fabricado por Osaka Seiki Co, Ltd)

EVOH modificado:

Equipo de extrusión de 20 mm ϕ ME tipo CO-EXT (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd)

• Especificación de la boquilla en T:

Para una anchura de 500 mm dos tipos, tres capas (fabricado por Research Laboratory of Plastics Technology Co, Ltd)

• Temperatura del rodillo de enfriamiento: 50°C

• Velocidad de aceptación: 4 m/minuto

(4) Evaluación de la resistencia a la flexión

Las cincuenta láminas de películas cortadas a 21 cm x 30 cm fueron preparadas, y las respectivas películas fueron sometidas a una condiciones de humedad a 0°C durante 7 días. Después, las películas fueron flexionadas a una frecuencia de flexión de 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 300, 400, 600, 700, 800, 1.000 y 1.500 veces de acuerdo con la ASTM F 392-74 por medio de una máquina de ensayo gerboflex fabricada por RKC Instrument Inc, y a continuación se midió el número de poros. La medida fue realizada 5 veces en las respectivas frecuencias de flexión, y se fijó un valor medio del número de poros. La frecuencia de flexión fue asignada a un eje de ordenadas, y el número de poros (N) fue asignado a un eje de abscisas, en donde los resultados de la medida antes descrita fueron marcados para determinar la frecuencia de flexión (Np1) observada cuando el número de poros era 1 por extrapolación, y la figura efectiva fue fijada en el segundo dígito. Las películas en las que no se observaron poros en la flexión de 1.500 veces fueron aumentadas en una frecuencia de flexión cada 500 veces, y una frecuencia de flexión en la que se observaron poros se fijó en (Np1). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Composición	Cantidad de mezcla (masa %)	Diámetro medio de partículas (µm)	Módulo de Young - 20°C (MPa)	Cantidad de permeación de oxígeno (cm ³ .cm/cm ² .s.cm Hg)		Espesor de las capas respectivas (µm)	Cantidad de permeación de oxígeno (cm ³ .cm/cm ² .s.cm Hg)		Resistencia a la flexión <Np 1> Frecuencia de flexión
					Capa de compuesto de resina	Capa TPU		Película de tres capas		
Película 1	Ejemplo sintético 2	80	-	1.160	3,1x10 ⁻¹³	4,6x10 ⁻¹¹	20/20/20	3,1x10 ⁻¹³		400
	Ejemplo sintético 3	20	0,7							
Película 2	Ejemplo sintético 2	80	-	1.170	3,1x10 ⁻¹³	4,6x10 ⁻¹¹	20/20/20	3,1x10 ⁻¹³		400
	Ejemplo sintético 4	20	1,0							
Película 3	Ejemplo sintético 2	80	-	1.160	8,81x10 ⁻¹³	4,6x10 ⁻¹¹	40/12/40	5,1x10 ⁻¹³		700
	Ejemplo sintético 3	20	0,7							
Película 4	Ejemplo sintético 2	100	-	1.450	2,7x10 ⁻¹³	4,6x10 ⁻¹¹	20/20/20	2,7x10 ⁻¹³		50

Se puede ver a partir de los resultados mostrados en la Tabla 2 que los compuestos de resina preparados por mezcla de copolímeros de alcohol etileno-vinilo con las resinas blandas se mejoran en la resistencia a la flexión en una gran medida.

Ejemplos 1 a 27 y Ejemplos Comparativos 1 a 4

5 Los neumáticos radiales de carga pesada para camiones y autobuses que tienen un tamaño de 11R22,5 fueron preparados sobre una base de prueba por un método ordinario de acuerdo con las descripciones de la Tabla 3 a la Tabla 5. El número de capas de cintura y de ángulos de cintura fue descrito por cada uno de los ejemplos respectivos. En la cintura se muestra que una cintura 1, una cintura 2, una cintura 3 y una cintura 4 están dispuestas en orden desde un lado de la carcasa.

10 Un código R fijado en el frente del número numérico del ángulo de gradiente de la cintura muestra que las ranuras transversales ascienden hacia la derecha, y un código L muestra que las ranuras transversales ascienden hacia la izquierda.

(5) Medida de la cantidad de permeación de oxígeno del revestimiento interior

15 El caucho y las respectivas películas preparadas cada una fueron sometidas a unas condiciones de humedad a 20°C y 65% RH durante 5 días. Las muestras del caucho y de las dos láminas de las respectivas películas que terminaron las condiciones de humedad fueron usadas para medir las cantidades de permeación de oxígeno en las condiciones de 20°C y 65% RH de acuerdo con un método descrito en JIS K7126 (método de presión igual) por medio de un tipo MOCON OX-TRAN 2/20 fabricado por Modem Control Co, Ltd, y se calculó un valor medio de las mismas para determinar el valor P basándose en la siguiente ecuación:

20
$$P = \text{valor medio (cantidad de permeación de oxígeno)} \times 10^{10}$$

(6) Calibre del producto

Se preparó una sección de corte de neumático, y a continuación se calculó el calibre del producto como un calibre medio de cinco partes en la periferia.

(7) Distancia de viaje de largo recorrido (LR) después del deterioro

25 El neumático fue sometido a un deterioro previo dejándolo permanecer en oxígeno/aire = 50%/50% y a una presión interior de 900 kPa durante 2 meses, y después fue cargado con aire 100% a una presión interior de 900 kPa y viajado en un tambor a 80 km/h para determinar una distancia a la que se causaran fallos en el neumático y lo convierte en un índice. Cuanto más alto es el valor numérico, más excelente es la resistencia al deterioro.

(8) Tasa de aumento de kilometraje

30 El neumático cargado con aire a una presión interior de 800 kPa fue sometido a 3 pasos de tambor QC, y después de terminar, se determinó la proporción de crecimiento (crecimiento del radio antes y después de la prueba).

Tabla 3

			Ejemplo comparativo			Ejemplo									
			1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rendimiento de capa A de revestimiento interior	Capa interior tipo A		A	A	A	C	C	C	D	D	D	Película 1	Película 1	Película 2	Película 2
	P@20°C	P	2,4	2,4	2,4	1,2	1,2	1,2	0,001	0,001	0,001	0,0031	0,0031	0,0031	0,0052
	Calibre del Producto (mm)	G	1,6	2,2	1,6	1,6	1,4	1,4	0,10	0,10	0,20	0,06	0,06	0,06	0,09
	Rendimiento de capa A de revestimiento interior	P/G	1,5	1,10	1,5	0,75	0,86	0,86	0,01	0,01	0,005	0,05	0,05	0,05	0,06
	Número de cinturas		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Capa de cruce	Ángulo de cintura	1B	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52
		2B	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18
		3B	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18
		4B	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18
	Calibre de capa B de Revestimiento interior		1,6	1,6	0,8	0,8	1,0	0,8	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	Inserto de cubierta		0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0
	Distancia hasta capa de cruce (D)	(mm)	6,5	6,5	5,7	5,7	5,9	5,9	5,7	5,7	5,7	6,5	5,7	5,7	5,7

			Ejemplo comparativo			Ejemplo									
			1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rendimiento del neumático	Distancia L/R después de deterioro	Cuanto más alto mejor	100	105	90	103	104	104	110	108	120	134	130	130	120
	Tasa de aumento de viaje (Índice)	Cuanto más bajo mejor	100	90	105	93	93	95	85	90	85	85	85	85	87
	Peso del neumático	Cuanto más bajo mejor	100	102	97	97	98	98	95	93	93	95	94	94	94
	RR (índice)	Cuanto más bajo mejor	100	102	99	98	99	99	98	97	97	98	97	97	97

Tabla 4

			Ejemplo comparativo		Ejemplo															
			1	4																
Rendimiento de capa A de revestimiento interior	Capa interior tipo A		A	A																
	P@20°C	P	2,4	2,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,001	0,001	0,0031	0,0031	Película 3	Película 2
	Calibre del Producto (mm)	G	1,6	1,6	1,6	2,0	1,6	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	0,02	0,02	0,06	0,06	0,06	0,06
	Rendimiento de capa A de revestimiento interior	P/G	1,5	1,5	0,75	0,6	0,75	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Número de cinturas		4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Capa de cruce	Ángulo de cintura	1B	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18	R18
		2B	R18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18	L18...
		3B	L18	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52	R52
		4B	L18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Calibre de capa B de Revestimiento interior		1,6	1,6	1,6	1,2	1,6	1,6	1,6	0,8	1,6	1,6	0,8	1,6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	Inserto de cubierta		0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Distancia hasta la capa de cruce (D)	(mm)	6,5	4,9	4,9	4,5	5,1	4,9	4,1	4,1	4,9	4,1	4,1	4,9	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1

			Ejemplo comparativo		Ejemplo										
			1	4	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Funcionamiento del neumático			Cuanto más alto mejor	80	102	103	103	105	100	125	120	130	126	126	117
			Tasa de aumento de viaje (índice)	90	88	85	86	85	90	75	80	80	80	80	82
			Peso del neumático	98	98	98	98	98	96	93	92	93	94	92	92
			RR (índice)	98	99	99	99	99	97	97	94	95	94	94	94
			Cuanto más bajo mejor	100	100	99	99	99	97	97	94	94	94	94	94

Tabla 5

		Ejemplo comparativo		Ejemplo						
		1	4	22	23	24	25	26	27	
Rendimiento de la capa A de revestimiento interior	Tipo de revestimiento interior	A	A	D	D	E	E	F	F	
	P@20°C	2,4	2,4	0,001	0,001	0,19	0,19	No medible	No medible	
	Calibre del producto (mm)	1,6	1,6	0,02	0,02	0,2	0,2	3,0x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁵	
	Rendimiento del revestimiento interior	1,5	1,5	0,05	0,05	0,95	0,95	No medible	No medible	
	Estructura de la cintura (número)	4	3	4	3	4	3	4	3	
Capa de cruce	Ángulo de la cintura	R52	R18	R52	R18	R52	R18	R52	R18	
		R18	L18	R18	L18	R18	L18	R18	L18	
		L18	L52	L18	L52	L18	L52	L18	L52	
		L18	-	L18	-	L18	-	L18	-	
		(mm)	1,6	0,8	0,8	0,8	1,6	0,8	0,8	
Rendimiento del neumático	Inserto de cubierta	0	0	0	0	0	0,2	0	0	
	Distancia hasta la capa de cruce (D)	6,5	4,9	5,7	4,1	5,7	5,1	5,7	4,1	
	Distancia LR después de deterioro (índice)	100	80	130	120	105	103	150	140	
	Tasa de aumento de viaje (índice)	100	90	85	80	90	86	75	70	
	Peso del neumático (índice)	100	98	93	92	94	99	95	93	
	RR (índice)	100	98	97	94	97	99	97	94	

Lo que sigue puede ser encontrado a partir de los resultados mostrados en la Tabla 3 a la Tabla 5.

- 5 Incluso si la estructura de la cintura se cambia de una cintura de cuatro capas a una cintura de tres capas, de modo que la distancia D de ella a la capa de cruce se acorte, se puede obtener un neumático radial para una carga pesada que sea excelente en cuanto a durabilidad del neumático, una reducción en el peso y un consumo bajo de combustible, optimizando el valor de P/G para mantener un equilibrio entre ambos. Un neumático radial para una carga pesada que sea excelente en cuanto a durabilidad del neumático, una reducción en el peso y un consumo bajo de combustible puede ser proporcionado aplicando una película de resina que contiene copolímeros de alcohol etileno-vinilo, una capa de Al depositado y similar para la capa de revestimiento interior.

Aplicabilidad industrial

- 10 La presente invención puede proporcionar un neumático radial para una carga pesada en el que la durabilidad sea compatible con una reducción de peso y que pueda mejorar también un consumo de combustible bajo del neumático.

REIVINDICACIONES

1. Un neumático radial para una carga pesada que comprende

5 un núcleo de talón, una capa (3) de lona de la carcasa, una capa A (1) de revestimiento interior, una cintura (5) y una banda de rodadura, en donde se satisfacen al mismo tiempo la siguiente ecuación relacional I:

$$P/G \leq 1,00 \quad (I)$$

10 en donde P/G representa el rendimiento de resistencia a la permeación de oxígeno de la capa A (1) de revestimiento interior; P representa un valor mostrado por (una cantidad de permeación de oxígeno ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$) de la capa A de revestimiento interior a 20°C y 65% RH) $\times 10^{10}$; y G representa un calibre en mm del producto de la capa A de revestimiento interior) y una ecuación relacional II:

$$D \leq 6,0 \quad (II)$$

(en donde D representa una distancia desde una interfaz de la capa A (1) de revestimiento interior en un exterior en una dirección del diámetro del neumático hasta una interfaz de caucho cubierto en una capa de cruce de cintura); en donde

15 la capa A (1) de revestimiento interior comprende un compuesto de caucho que contiene un caucho butilo bromado y al menos uno seleccionado a partir de carbonato cálcico y arcilla.

2. El neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una capa B (2) de revestimiento interior está dispuesta en un interior de la capa (3) de lona de la carcasa, y la capa A (1) de revestimiento interior está dispuesta en la capa más interna de él.

20 3. El neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el calibre del producto de la capa A (1) de revestimiento interior es de 1×10^{-5} mm a 4 mm.

4. El neumático radial para una carga pesada de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se satisfacen al mismo tiempo la siguiente ecuación relacional III:

$$P/G \leq 0,50 \quad (III)$$

25 y la ecuación relacional IV:

$$D \leq 5,2 \quad (IV)$$

5. El neumático radial para una carga pesada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde un valor de P de la capa A (1) de revestimiento interior a 20°C y 65% RH es 0,03 o menor.

