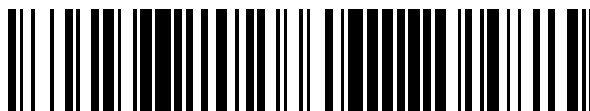


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 647**

51 Int. Cl.:

C08L 7/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
B60C 15/06 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 5/25 (2006.01)
C08K 5/30 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2014** **PCT/JP2014/057218**
87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014** **WO14148453**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2014** **E 14768117 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017** **EP 2977401**

54 Título: **Composición de caucho para ruedas y neumáticos**

30 Prioridad:

22.03.2013 JP 2013060064

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
03.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TANAKA KEN y
SAITO TAKAHIRO

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 640 647 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

Composición de caucho para ruedas y neumáticos

5 **Campo técnico**

[0001] La presente invención se refiere a una composición de caucho para neumáticos combinada con negro de carbón que tiene una distribución específica del tamaño de partícula y un producto químico para prevenir la agregación de negro de carbón, y un neumático producido usando la misma.

10 **Técnica anterior**

[0002] Con el fin de mejorar una parte de talón de un neumático para vehículos pesados para reducir una generación de calor del mismo, se han intentado hasta ahora diversos enfoques tales como el cambiar una cantidad de combinación de negro de carbón y la especie de negro de carbón, y/o la aplicación de un agente que mejora la dispersión. La generación de calor se puede mejorar por los procedimientos convencionales anteriores, pero se encontró que la durabilidad y la resistencia a la fisuración disminuían y los neumáticos producidos por los procedimientos convencionales no eran satisfactorios para aplicaciones en vehículos pesados usados bajo condiciones severas.

[0003] En particular, cuando se prevé cambiar la especie de negro de carbón, están disponibles diversos negros de carbón que incluyen productos disponibles comercialmente producidos por la modificación de los hornos. Sin embargo, las propiedades de los negros de carbón no necesariamente se pueden seleccionar según se desee, y no es fácil seleccionar las especies de negro de carbón que cumplen los objetivos por ensayo y error.

[0004] En las situaciones anteriores, si se pueden usar negros de carbón que tienen propiedades que tienen su origen en dos o más especies de negro de carbón, se esperan las ventajas de que se amplíe la elección de los negros de carbón y que las prestaciones previstas se estimen fácilmente mediante la modificación de una proporción de combinación de los mismos.

[0005] Se divulga en el documento de patente 1 que se usan en una mezcla un producto denominado como negro de carbón duro que tiene un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno de 60 m²/g o más y un producto denominado como negro de carbón blando que tiene un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno de 50 m²/g o menos. La selección entre dos divisiones en el área de superficie específica de adsorción de nitrógeno se muestra en el presente documento, sin embargo, no se muestra la relación entre las respectivas divisiones.

[0006] Se divulga en el documento de patente 2 que se usan en una mezcla dos tipos de negro de carbón de un diámetro de partícula grande que tiene un n° de adsorción de yodo de menos de 115 y negro de carbón de un diámetro de partícula pequeño que tiene un número de adsorción de yodo de más de 115, pero la selección de dos divisiones en las que 115 se fija como un delimitador en el número de adsorción de yodo como un estándar de un diámetro de partícula se muestra en el documento anterior, sin embargo, no se muestra la relación entre las respectivas divisiones. De forma similar, las divisiones prescritas por el n° de DBP y n° de adsorción de yodo se divulgan también en el presente documento, sin embargo, la selección a partir de dos divisiones en las que 110 se fija como un delimitador en el n° de DBP se muestra también en el caso anterior, y no se muestra la relación entre las respectivas divisiones en dicho documento.

[0007] Se divulga en el presente documento de patente 3 que se usan en una mezcla dos tipos de negros de carbón que están prescritos por un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno y absorción de ftalato de dibutilo, sin embargo, no se muestra en el presente documento qué relación tiene que estar presente entre los valores de las propiedades físicas relevantes para los tamaños de partícula de los anteriores negros de carbón. Se usan simplemente dos tipos de negros de carbón específicos y se seleccionan los negros de carbón respectivos basados en una división de si los anteriores valores de las propiedades físicas son mayores o menores que un cierto valor de umbral. Además, un efecto causado por los otros componentes específicos es más predominante que un efecto causado por la mezcla de los negros de carbón, y un efecto causado por una diferencia entre las relaciones de combinación de los dos tipos de negros de carbón no está claro.

[0008] Se divulga en el documento de patente 4 que se usan en una mezcla dos tipos de negros de carbón en el que se prescribe una relación entre un área de superficie específica de adsorción de bromuro de cetiltrimetilamonio y una absorción de ftalato de dibutilo, sin embargo, no se clarifica una relación entre los valores de las propiedades físicas de los dos tipos de negros de carbón.

[0009] Además, un procedimiento para la mezcla de negros de carbón basado en valores más básicos de las propiedades físicas tales como un diámetro de partícula o un tamaño de partícula de los negros de carbón no se divulga en ninguno de los documentos de patente 1 a 4.

65 **Documentos de la técnica convencional**

Documentos de patente**[0010]**

Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº JP-A 2003-128845
 Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº JP-A H07-041602
 Documento de patente 3: Patente japonesa nº 3778662
 Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº JP-A H06-212024

Divulgación de la invención

[0011] Se proporciona una composición de caucho que está mejorada, aunque es difícil de mejorar mediante un solo tipo de negro de carbón, de manera que permite una baja generación de calor y una resistencia a la fisuración que sea consistente y que es resistente para uso en neumáticos para tareas pesadas.

Problemas que debe solucionar la invención

[0012] Los presentes inventores han encontrado que los negros de carbón que muestran comportamientos de distribución de tamaño de partícula específicos se dispersan bien en caucho y que los negros de carbón usados en combinación con un agente que mejora la dispersión proporcionan una composición de caucho adecuada para una parte de refuerzo blando de neumáticos para tareas pesadas que tiene una generación de calor ultra-baja mientras que mantiene un equilibrio de la misma con una resistencia a la fisuración que hasta ahora no ha sido posible, y por lo tanto, los presentes inventores han llegado a completar la presente invención.

[0013] Es decir, la presente invención radica en los siguientes puntos (1) a (12).

(1) Una composición de caucho que contiene un caucho natural y/o un caucho sintético, en la que el negro de carbón (A) contenido en el caucho tiene ΔD_{80} y ΔD_{10} que satisface que $0,01 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{80} \leq 0,06 \mu\text{m}$ y $0,2 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{10} \leq 0,6 \mu\text{m}$, y la composición contiene al menos un compuesto seleccionado a partir de agentes de acoplamiento de negro de carbón que consisten en bismaleimida (B), hidrazida de alquilideno (C), disulfano (D) e hidrazida carboxílica (E); (en la que ΔD_{80} y ΔD_{10} representan cada uno anchuras de distribución a un 80 % y 10 % de un punto máximo en términos de una altura de una frecuencia en una curva de distribución de masa de agregados obtenida mediante la medición de una distribución de tamaño de partícula por sedimentación centrífuga con disco de acuerdo con JIS K6217-6).

(2) La composición de caucho como se describe en el anterior punto (1), en la que un valor central ΔD_{10} del negro de carbón (A) contenido en el caucho es $0,1 \mu\text{m}$ o más y $0,2 \mu\text{m}$ o menos; (en la que el valor central ΔD_{10} es un valor central de distribución al 10 % de un punto máximo en términos de una altura de una frecuencia en una curva de distribución de la masa de agregados obtenida mediante medición de una distribución de tamaño de partícula por sedimentación centrífuga con disco de acuerdo con JIS K6217-6).

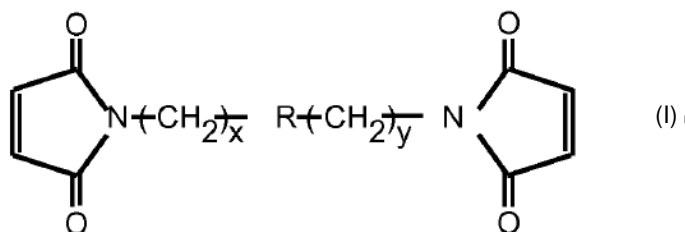
(3) La composición de caucho como se describe en los apartados (1) o (2) anteriores, en la que un valor central ΔD_{80} del negro de carbón (A) contenido en el caucho es de $0,03 \mu\text{m}$ o más y $0,15 \mu\text{m}$ o menos; (en la que el valor central ΔD_{80} es un valor central de distribución al 80 % de un punto máximo en términos de una altura de una frecuencia en una curva de distribución de masa de agregados obtenida mediante medición de una distribución de tamaño de partícula por sedimentación centrífuga con disco de acuerdo con JIS K6217-6).

(4) La composición de caucho como se describe en cualquiera de los puntos (1) a (3) anteriores, en la que el negro de carbón (A) se obtiene en una sola etapa por combustión en un horno de producción, o se obtiene mezclando dos o más componentes de negros de carbón o eliminando parcialmente negros de carbón que tienen alguna región de tamaño de partícula de negros de carbón que tienen una distribución de tamaño de partículas ancha.

(5) La composición de caucho como se describe en cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores, en la que el negro de carbón (A) se obtiene mezclando dos o más componentes de negros de carbón.

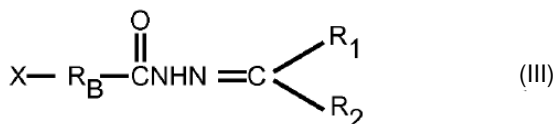
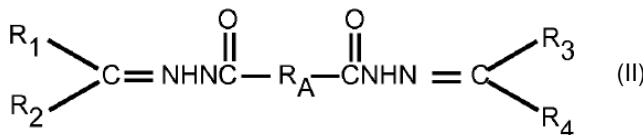
(6) La composición de caucho como se describe en cualquiera de los puntos (1) a (5) anteriores, en la que el negro de carbón (A) satisface que $0,25 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{10} \leq 0,45 \mu\text{m}$ y $0,03 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{80} \leq 0,05 \mu\text{m}$.

(7) La composición de caucho como se describe en cualquiera de los puntos (1) a (6) anteriores, en la que la bismaleimida (B) contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente Fórmula (I):



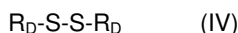
(en la que R representa un grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo alquil aromático divalente que tiene de 7 a 24 átomos de carbono, y x e y representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 3).

(8) La composición de caucho como se describe en cualquiera de los puntos (1) a (7) anteriores, en la que la hidrazida de alquilideno (C) contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente Fórmula (II) o (III):



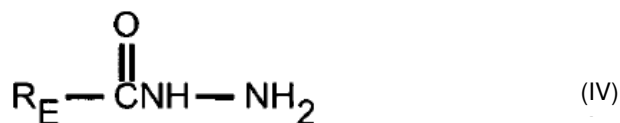
(en la que RA representa uno seleccionado de entre un grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo divalente obtenido al retirar dos átomos de hidrógeno en cualquier posición de un hidrocarburo alifático saturado o insaturado que tiene de 0 a 18 átomos de carbono, y un grupo carbonilo; RB representa un grupo aromático divalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono; un sustituyente X de RB es al menos uno seleccionado de entre un grupo hidroxilo y un grupo amino, o RB es un grupo piridinadiilo y X es un átomo de hidrógeno para provocar que RB-X forme un grupo piridilo; R1 a R4 representan hidrógeno y un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático, y pueden ser los mismos o diferentes el uno del otro).

(9) La composición de caucho como se describe en cualquiera de los puntos (1) a (8) anteriores, en la que el disulfano (D) contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente Fórmula (IV):



(en la que RD representa un grupo tiocarbamoilo, o cualquiera de un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilamino y un grupo alquilamida, teniendo cada uno una cadena alquilo lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono que está conectada a un grupo bencimidazol o a un grupo guanidina; el grupo tiocarbamoilo tiene cualquiera de un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y un grupo arilalquilo sustituido con un grupo aromático; los hidrógenos en un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno del esqueleto de bencimidazol pueden estar sustituidos con cualquiera de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo amino, un grupo hidroxilo y un grupo mercapto; y el grupo guanidina puede estar sustituido con cualquiera de un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y un grupo arilo).

(10) La composición de caucho como se describe en cualquiera de los puntos (1) a (9) anteriores, en la que la hidrazida carboxílica (E) contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente Fórmula (V):



(en la que R_E representa cualquiera de un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilamino y un grupo alquilamida que tienen cada uno una cadena alquilo lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono que está conectada a un grupo bencimidazol o a un grupo guanidina; los hidrógenos en un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno del esqueleto de bencimidazol pueden estar sustituidos con cualquiera de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo amino, un grupo hidroxilo y un grupo mercapto; y el grupo guanidina puede estar sustituido con cualquiera de un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y un grupo arilo).

(11) La composición de caucho como se describe en cualquiera de los puntos (1) a (10) anteriores, en la que una cantidad de combinación total de al menos un agente de acoplamiento de negro de carbón seleccionado de entre los compuestos (B) a (E) es de 0,05 a 20 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente de caucho.

(12) Un neumático para tareas pesadas en la que la composición de caucho descrita en cualquiera de los puntos (1) a (11) anteriores se proporciona en al menos una parte de una parte superior (lado de la banda de rodadura) al talón.

[0014] De acuerdo con los puntos anteriores (1) a (3) de la presente invención, el negro de carbón que tiene la distribución de tamaño de partícula prescrito en la presente invención se puede dispersar bien en el componente de caucho, y como resultado de ello, se obtiene la composición de caucho dotada de una baja generación de calor y una resistencia a la fisuración que están bien equilibradas. De acuerdo con el punto (4) o (5), se obtiene la composición de caucho producida usando negro de carbón preparado para tener la distribución de masa de agregados mostrada en los puntos (1) a (3). De acuerdo con el punto (6), se muestra la condición de distribución de tamaño de partícula más preferente y se obtiene la composición de caucho para un refuerzo blando en el que una baja generación de calor y una resistencia a la fisuración son consistentes y excelentes.

[0015] De acuerdo con los puntos (7) a (11), el negro de carbón se puede unir al polímero mediante la combinación de cualquiera de los agentes de acoplamiento de carbono negro representados por las Fórmulas (I) a (V) en el caucho en una cantidad de combinación adecuada, con lo que se puede unir el negro de carbón y el polímero, y puede mantenerse el estado de dispersión preferente. Además, se obtiene la composición de caucho en la que una baja generación de calor es consistente con una resistencia a la fisuración. A este respecto, si no se combina el producto químico para unir el negro de carbón al polímero, los negros de carbón se agregan entre los negros de carbón que tienen el diámetro de partícula respectivo, y no puede mantenerse el buen estado de dispersión, de modo que no se pueden lograr los buenos resultados.

[0016] De acuerdo con el punto (12), se proporciona un neumático para tareas pesadas preparado usando para una parte de refuerzo blanda, la composición de caucho obtenida en los puntos (1) a (11) que es excelente en una baja generación de calor y resistencia a la fisuración.

Breve descripción de los dibujos

[0017]

La Fig. 1 muestra un gráfico que representa esquemáticamente una curva de distribución de masa de agregados y los parámetros de los tamaños de partícula del negro de carbón.

La Fig. 2 es un dibujo esquemático en sección transversal de una mitad de un neumático convencional para vehículos de gran tamaño

Modo de llevar a cabo la invención

[0018] En la presente invención, el negro de carbón (A) combinado en la composición de caucho se caracteriza por tener ΔD_{80} y ΔD_{10} que satisface que $0,01 \mu\text{m} \leq$ distribución de tamaño de partícula $\Delta D_{80} \leq 0,06 \mu\text{m}$ y $0,2 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{10} \leq 0,6 \mu\text{m}$, en donde ΔD_{80} y ΔD_{10} son anchuras de distribución de tamaño de partícula mostradas respectivamente en una curva de distribución de masa de agregados mostrada esquemáticamente en la Fig. 1 en la medición de una distribución de tamaño de partícula por sedimentación centrífuga con disco.

[0019] Con el fin de hacer que ΔD_{80} y ΔD_{10} satisfagan que $0,01 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{80} \leq 0,06 \mu\text{m}$ y $0,2 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{10} \leq 0,6 \mu\text{m}$, en un caso de combinación, los negros de carbón se combinan añadiendo negros de carbón de N600 a N800 a un extremo de gran tamaño de partícula en el código de ASTM y negros de carbón de N300 a N400 a un extremo de pequeño tamaño de partícula al mismo tiempo durante el amasado, añadiendo previamente una mezcla obtenida combinando (precombinando) solamente negros de carbón durante el amasado, o amasando una composición de caucho que contiene negro de carbón de un gran tamaño de partícula y una composición de caucho que contiene negro de carbón de un tamaño de partícula pequeño. La distribución que satisface las condiciones anteriores puede obtenerse combinando dos tipos de negros de carbón en los que se conocen distribuciones de un gran tamaño de partícula y un pequeño tamaño de partícula de acuerdo con un resultado obtenido simulando una relación de combinación de los negros de carbón respectivos.

[0020] Cuando la distribución de tamaño de partícula ΔD_{10} es $0,2 \mu\text{m}$ o menos, la composición de caucho es excelente en resistencia a la fisuración pero inferior en una generación de calor. Por otra parte, cuando ΔD_{10} es $0,6 \mu\text{m}$ o más, la composición de caucho es excelente en una generación de calor pero inferior en una resistencia a la fisuración. Además, cuando ΔD_{80} es $0,06 \mu\text{m}$ o más, la composición de caucho es excelente en una generación de calor pero inferior en una resistencia a la fisuración. Producir la composición de caucho que tiene ΔD_{80} de $0,01 \mu\text{m}$ o menos, implica un gran defecto en el mismo en términos de coste, y no se puede esperar un efecto de reducción de la generación de calor.

[0021] Además, el negro de carbón satisface preferentemente $0,2 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{10} \leq 0,5 \mu\text{m}$, de forma especialmente preferente $0,25 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{10} \leq 0,45 \mu\text{m}$. Por otra parte, el negro de carbón satisface preferentemente $0,03 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{80} \leq 0,05 \mu\text{m}$. Con respecto a ΔD_{10} y a ΔD_{80} , se prefiere $0,25 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{10} \leq 0,45 \mu\text{m}$ y $0,03 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{80} \leq 0,05 \mu\text{m}$. En general, cuando se usa solo negro de carbón de gran tamaño de partícula, la composición de caucho tiende a mejorar en la generación de calor y reduce su durabilidad, y cuando se usa solo negro de carbón de tamaño de partícula pequeño, la composición de caucho tiende a mejorar en generación de calor y reducir en durabilidad. Sin embargo, el negro de carbón que puede permitir que la generación de calor y la propiedad de refuerzo sea consistente en una gran extensión se obtiene satisfaciendo los comportamientos de distribución de tamaño de partícula descritos anteriormente.

[0022] El negro de carbón que muestra los comportamientos de distribución de tamaño de partículas descritos anteriormente muestra una distribución estrecha en un pico de un tamaño de partícula, como se muestra en la Fig. 1, que proporciona un modo en la curva de distribución de la masa de agregados, pero la curva se ensancha en un dobladillo y muestra un comportamiento llamado distribución de colas. Por consiguiente, los rangos numéricos de ΔD_{10} y ΔD_{80} son extremadamente diferentes como se describió anteriormente. De un vistazo, la curva no necesariamente parece bimodal o multimodal, y la curva muestra el comportamiento de distribución aclarando que la curva no está compuesta por un solo componente.

[0023] Un valor central de ΔD_{10} mostrado en la Fig. 1 es preferentemente $0,1 \mu\text{m}$ o más y $0,2 \mu\text{m}$ o menos desde el punto de vista de un equilibrio entre el rendimiento de generación de calor y el rendimiento resistente a la fisuración. En particular, la resistencia a la fisuración tiende a ser mejorada. La condición para obtener el valor central anterior de ΔD_{10} se puede satisfacer haciendo que los negros de carbón de un gran tamaño de partícula y un pequeño tamaño de partícula coexistan adecuadamente. De forma similar, un caso en el que un valor central de ΔD_{80} es $0,03 \mu\text{m}$ o más y $0,15 \mu\text{m}$ o menos se prefiere también desde el punto de vista de un equilibrio entre el rendimiento de generación de calor y el rendimiento resistente a la fisuración.

[0024] Se considera que el negro de carbón (A) que muestra los comportamientos de distribución de tamaño de partícula anteriores adaptadas a la presente invención para ser obtenida fácilmente mediante la combinación, pero incluso el negro de carbón obtenido en un solo paso mediante la modificación de una condición de quema en un horno de producción se puede usar en un determinado caso, siempre y cuando el negro de carbón satisfaga las condiciones de las distribuciones de tamaño de partícula. Además, el negro de carbón se puede obtener también eliminando imperfectamente la región del tamaño de partícula específica, y el negro de carbón se puede usar en la presente invención siempre que el negro de carbón satisfaga las condiciones de las distribuciones de tamaño de partícula.

[0025] El negro de carbón usado en la presente invención que se prepara mediante la mezcla o fraccionamiento de los negros de carbón de manera que las condiciones descritas anteriormente se cumplan, o producido en un solo paso se añade en una cantidad de 20 a 110 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente de caucho, por lo que se puede obtener la composición de caucho usada en la presente invención. En el caso anterior, cuando el negro de carbón que satisface las condiciones de ΔD_{10} y ΔD_{80} en la distribución del tamaño de partícula se prepara mediante la mezcla de dos tipos de negros de carbón, que no es esencial para que se mezclen antes de su uso, y cuando una relación de mezcla de combinación de los mismos satisfaciendo las condiciones descritas anteriormente, las respectivas partes en peso requeridas de los dos tipos de negros de carbón pueden agregarse por separado al componente de caucho al mismo tiempo o en la diferencia de tiempo de manera que los negros de carbón alcancen en total entre 20 y 110 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente de caucho.

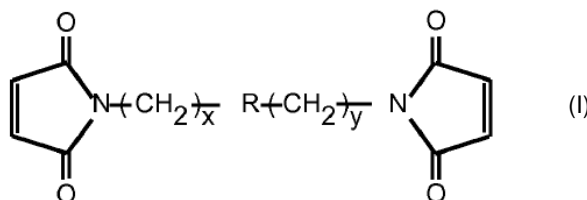
Además, los negros de carbón pueden añadirse, respectivamente, a los componentes de caucho para preparar mezclas, y las mezclas se pueden juntar y amasar.

[0026] Contrariamente a lo anterior, cuando se usa una pre-combinación preparada mediante la mezcla de antemano de dos tipos de negros de carbón teniendo en cuenta la dispersibilidad, varios procedimientos incluyendo un procedimiento en seco y un procedimiento húmedo se puede usar en la mezcla, agitación y similares, y la mezcla se lleva a cabo preferentemente de tal manera que se impide que se rompan las estructuras de componentes de gran tamaño de partícula y se provoque un cambio de tamaño de partícula en la etapa anterior, o usando un procedimiento mediante el cual un cambio de tamaño de partícula es apenas causado.

[0027] En las distribuciones de tamaño de partículas descritas anteriormente, una cantidad de adición del negro de carbón (A) que satisface las condiciones de ΔD_{10} y ΔD_{80} es preferentemente de 20 a 110 partes en peso, más preferentemente 30 a 60 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente de caucho.

[0028] A continuación, la composición de caucho en la presente invención se caracteriza por contener al menos uno seleccionado del grupo que consiste en el compuesto de bismaleimida (B), el compuesto de hidrazida de alquilideno (C), el compuesto disulfano (D) y la hidrazida carboxílica (E).

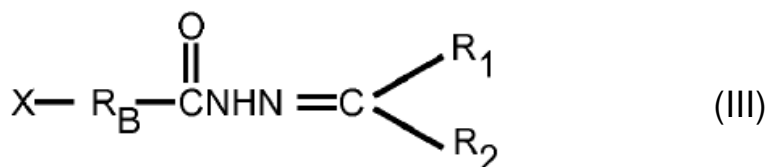
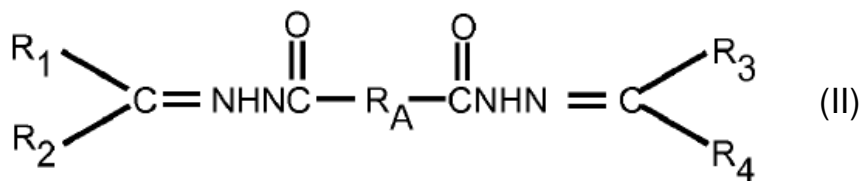
[0029] El compuesto de bismaleimida (B) que se puede combinar con la composición de caucho en la presente invención es un compuesto representado por la siguiente Fórmula (I):



(en la que R representa un grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo alquilaromático divalente que tiene de 7 a 24 átomos de carbono, y x e y representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 3).

[0030] Capaz de ser mostrada como los ejemplos de la bismaleimida (B) que se puede usar en la presente invención son N,N'-1,2-fenilendimaleimida, N,N'-1,3-fenilendimaleimida, N,N'-1,4-fenilendimaleimida, N,N'-(4,4'-difenilmetano) bismaleimida, bis(3-etil-5-metil-4-maleimidafenil) metano y similares, y al menos uno de ellos puede ser contenido en la composición de caucho. En particular, puede usarse adecuadamente N,N'-(4,4'-difenilmetano) bismaleimida.

[0031] La hidrazida de alquilideno (compuesto C) que se puede usar en la presente invención es un compuesto representado por las siguientes Fórmulas (II) o (III):



(en la que R_A representa uno seleccionado de entre un grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo divalente obtenido retirando dos átomos de hidrógeno en cualquier posición de un hidrocarburo alifático saturado o insaturado que tiene de 0 a 18 átomos de carbono y un grupo carbonilo; R_B representa un grupo aromático divalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono; un sustituyente X de R_B es al menos uno seleccionado de entre un grupo hidroxilo y un grupo amino, o R_B es un grupo piridinadiilo y X es un átomo de hidrógeno para provocar que R_B -X forme un grupo piridilo; R_1 a R_4 representan hidrógeno y un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático, y pueden ser los mismos o diferentes el uno del otro).

[0032] El compuesto de hidrazida de alquilideno (C) que se puede usar en la presente invención incluye los compuestos representados por la Fórmula (II), alquilidenos derivados de tales como dihidrazida de N,N'-di(1-metiletilideno)-isofáltica, dihidrazida de N,N'-di(1-metiletilideno)-adípica, dihidrazida de N,N'-di(1-metilpropilideno)-isofáltica, dihidrazida de N,N'-di(1-metilpropilideno)-adípica, dihidrazida de N,N'-di(1,3-dimetilpropilideno)-isofáltica, dihidrazida de N,N'-di(1,3-dimetilpropilideno)-adípica, dihidrazida de N,N'-di(1-feniletilideno)-isofáltica, dihidrazida de N,N'-di(1-feniletilideno)-adípica, dihidrazida tereftálica, dihidrazida azelaica, dihidrazida succínica, dihidrazida icosanoicdicarboxílica y dihidrazida carbónica. Además, el compuesto representado por la Fórmula (III) incluye alquilideno derivados de hidrazida de 3-hidroxi-2-naftoico, tales como hidrazida de 3-hidroxi-N-(1-metiletilideno)-2-naftoico, hidrazida de 3-hidroxi-N-(1-metilpropilideno)-2-naftoico, hidrazida de 3-hidroxi-N-(1,3-dimetilpropilideno)-2-naftoico, hidrazida de 3-hidroxi-N-(1-feniletilideno)-2-naftoico y similares, y además de ello, el compuesto representado por la Fórmula (III) incluye alquilidenos derivados de hidrazida salicílica, hidrazida de 4-hidroxibenzoica, hidrazida antranílica, e hidrazida 1-hidroxi-2-naftoica. Además, el compuesto representado por la Fórmula (III) en la que R_B-X es un grupo piridilo incluye alquilidenos derivados de hidrazida isonicotínica, tales como hidrazida de N-(1-metiletilideno)-isonicotínica, hidrazida de N-(1-metilpropilideno)-isonicotínica, hidrazida de N-(1,3-dimetilpropilideno)-isonicotínica, e hidrazida de N-(1-feniletilideno)-isonicotínica.

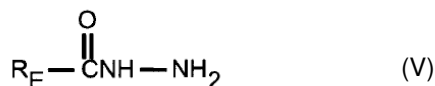
[0033] El compuesto disulfano (D) que puede ser usado en la presente invención contiene dos átomos de azufre con enlaces en una estructura, y el compuesto puede ser nombrado como disulfuro dependiendo de una nomenclatura. El compuesto está representado por la siguiente Fórmula (IV):



(en la que R_D representa un grupo tiocarbamoilo, o cualquiera de un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilamino y un grupo alquilamida, teniendo cada uno una cadena alquilo lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono que está conectada a un grupo bencimidazol o a un grupo guanidina, el grupo tiocarbamoilo tiene cualquiera de un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y un grupo arilalquilo sustituido con un grupo aromático; hidrógenos en un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno del esqueleto de bencimidazol pueden estar sustituidos con cualquiera de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo amino, un grupo hidroxilo y un grupo mercapto; y el grupo guanidina puede estar sustituido con cualquiera de un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y un grupo arilo).

[0034] El compuesto representado por la Fórmula (IV) incluye tales como tetraalquiltiuram disulfuro, y tetra(arilalquilo) tiuram disulfuro en el que R_D es un grupo tiocarbamoilo sustituido. Además, el compuesto incluye N,N'-di-(1H-bencimidazol-2-il)-ω,ω'-disulfanodiildialcanamina, N,N'-di-(bencimidazol-2-il)-ω,ω'-disulfanodiildialquanamida, bis[ω-(bencimidazol-1-il)-ω-oxoalquil]disulfano, bis[ω-(2,3-difenilguanidino)alquil]disulfano en el que R_D es un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilamino o un grupo alquilamida que tienen cada uno una parte de cadena alquilo lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono que está conectada a un grupo bencimidazol o un grupo guanidina sustituido con un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y un grupo arilo. Los hidrógenos en un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno de los bencimidazoles en los compuestos descritos anteriormente pueden estar sustituidos con cualquiera de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo amino, un grupo hidroxilo y un grupo mercapto.

[0035] El compuesto hidrazida carboxílica (E) que se puede usar en la presente invención está representado por la siguiente Fórmula (V):



(en la que R_E representa cualquiera de un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilamino y un grupo alquilamida que tienen cada uno una cadena alquilo lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono que está conectada a un grupo bencimidazol o a un grupo guanidina; los hidrógenos en un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno del esqueleto de bencimidazol pueden estar sustituidos con cualquiera de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo amino, un grupo hidroxilo y un grupo mercapto; y el grupo guanidina puede estar sustituido con cualquiera de un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y un grupo arilo).

[0036] La hidrazida carboxílica (E) representado por la Fórmula (V) se distingue de la hidrazida de alquilideno (C) descrita anteriormente y no tiene doble enlace C=N. Se deriva de ácido carboxílico que tiene una parte de cadena alquilo lineal que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y el compuesto es una amida carboxílica en la que un grupo acilo está conectado a un átomo de nitrógeno en un extremo de hidrazina. En particular, se usa en la presente invención el compuesto que tiene un grupo bencimidazol conectado a la parte de la cadena alquílica directamente o mediante

un átomo de nitrógeno unido a carbono o nitrógeno de una parte de anillo de cinco miembros o un grupo guanidina. Además, los hidrógenos en un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno del grupo bencimidazol pueden estar sustituidos con cualquiera de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo amino, un grupo hidroxilo y un grupo mercapto. El compuesto específico incluye tales como 2-[(1H-bencimidazol-2-il) amino] acetohidrazida, y 2-(2-amino-bencimidazol-1-il) acetohidrazida.

[0037] Una cantidad de combinación total de al menos un agente de acoplamiento de negro de carbón seleccionado de entre el compuesto de bismaleimida (B), el compuesto de hidrazida de alquilideno (C), el compuesto disulfano (D) y el compuesto hidrazida carboxílica (E) es de 0,05 a 20 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente de caucho. Si la cantidad total de la combinación es menor que 0,05 partes en peso, no se pueden esperar los efectos, y si la cantidad excede de 20 partes en peso, la generación de calor se deteriora significativamente. Si la cantidad total de combinación es de 2 a 20 partes en peso, la generación de calor tiende a reducir su mejora, pero se mejora la resistencia a la fisuración, de modo que se permite el uso del agente de acoplamiento de negro de carbón en una cantidad de 20 partes en peso o menos desde el punto de vista de un equilibrio entre ambos efectos. El agente de acoplamiento de negro de carbón se usa preferentemente en una cantidad de 0,05 a 2 partes en peso. Al menos un agente de acoplamiento de negro de carbón seleccionado de los compuestos anteriores (B) a (E) se combina preferentemente junto con el negro de carbón (A) que satisface las condiciones de ΔD_{10} y ΔD_{80} en la distribución de tamaño de partícula cuando el negro de carbón (A) se combina y se amasa con la composición de caucho. En el caso anterior, el agente de acoplamiento de negro de carbón se añade preferentemente después de una sincronización de combinación y se selecciona adecuadamente un conglomerado o combinación dividida del agente de acoplamiento de negro de carbón para que cumplan el procedimiento para combinar el negro de carbón (A) con la composición de caucho.

[0038] El caucho natural (NR) solo o caucho sintético seleccionado de tales como caucho de isopreno (IR), caucho de butadieno (BR), caucho de cloropreno (CR), caucho de butilo (IIR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) se puede combinar adecuadamente de manera que se obtienen 100 partes en peso de caucho compuesto de 50 a 100 partes en peso de caucho natural y/o de 0 a 50 partes en peso de caucho sintético, y se puede usar el caucho para la composición de caucho de la presente invención. El caucho natural representa preferentemente de 80 a 100 partes en peso.

[0039] La composición de caucho de la presente invención puede contener diversos componentes usados habitualmente en la industria del caucho además del componente de caucho descrito anteriormente y el negro de carbón que satisface las condiciones de ΔD_{10} y ΔD_{80} en la distribución de tamaño de partícula. Cualificados para enumerarse como varios componentes son, por ejemplo, aditivos tales como rellenos (por ejemplo, rellenos reforzantes tales como sílice, y rellenos inorgánicos tales como carbonato de calcio); aceleradores de la vulcanización; agentes anti-envejecimiento; óxido de zinc; ácido esteárico; agentes suavizantes; y antiozonatos. Cualificados para enumerarse como aceleradores de la vulcanización son aceleradores de vulcanización con base de tiazol tales como M (2-mercaptobenzotiazol), DM (disulfuro de dibenzotiazolilo) y CZ (N-ciclohexil-2-dibenzotiazolilsulfenamida); aceleradores de vulcanización con base de tiuram tales como TT (sulfuro de tetrametilurama); y aceleradores de vulcanización con base de guanidina tales como DPG (difenil-guanidina).

[0040] Además, se puede añadir azufre en un intervalo de 1 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente de caucho, y se puede añadir en un intervalo de preferentemente de 1 a 7 partes en peso, más preferentemente 2 a 4 partes en peso.

[0041] La composición de caucho obtenida mediante el uso de negro de carbón de acuerdo con la presente invención puede producirse por amasado de los componentes por medio de, por ejemplo, un mezclador Bunbury, una amasadora y similares, y ejerce una baja generación de calor y una alta durabilidad en comparación con las composiciones de caucho convencionales, de manera que la composición de caucho se puede usar adecuadamente para partes de refuerzo blando de neumáticos de gran tamaño para, por ejemplo, autobuses, camiones y equipos pesados.

[0042] La Fig. 2 es un dibujo de una mitad en sección transversal que muestra un neumático para vehículos de gran tamaño. En el neumático 1 del presente modo de realización ilustrado en la Fig. 2, se prepara por composición una composición proporcionada de caucho de refuerzo blando sobre una parte o un conjunto de una región 7 que es adyacente a un exterior de un cable de capas plegadas 5a en un talón 4 y que es tan alta como la mitad o menos de una altura del neumático H y está presente más arriba del talón 4 anterior, como se describe anteriormente, el componente de caucho compuesto de 50 partes en peso del caucho natural basado en 100 partes en peso del componente de caucho con 20 a 110 partes en peso del negro de carbón que satisface las condiciones de ΔD_{10} y ΔD_{80} y de 0,05 a 20 partes en peso de al menos un agente de acoplamiento de negro de carbón seleccionado entre los compuestos (B) a (E).

[0043] Es decir, el neumático 1 del presente modo de realización comprende, como es el caso de los neumáticos de vehículos de gran tamaño habituales, una parte de banda de rodadura 2, un par de paredes laterales 3 dispuestas en ambos lados del mismo, y un par de talones 4. Las anteriores partes respectivas están provistas de una carcasa 5 montada entre la parte del talón 4 enterrada y otra parte del talón 4 que no está ilustrada, y una capa de cinturón 6

que comprende varios cables de acero para reforzar la parte de banda de rodadura 2 en un exterior de la carcasa 5. La carcasa y el cinturón comprenden una capa de carcasa y una capa de cinturón de cima que se preparan recubriendo un miembro de refuerzo metálico como cables de acero con caucho de recubrimiento. Además, el caucho de recubrimiento se usa de tal manera que se recubre directamente sobre la superficie del miembro de refuerzo metálico tal como cables de acero, o recubre la periferia de una materia tejida de cables metálicos y similares.

[0044] En el presente documento, la composición de caucho de la presente invención se aplica a neumáticos para tareas pesadas de gran tamaño que tienen un diámetro de la llanta de neumático de, preferentemente, 25 pulgadas o más, más preferentemente de 40 pulgadas o más. En el caso anterior, la composición de caucho se aplica más adecuadamente a neumáticos en los que una parte máxima (longitud de 8 en la Fig. 2) de un grosor del cable de la lona 5a hasta la superficie del neumático, es decir, un calibre máximo es de 30 mm o más, particularmente de 40 mm o más.

[0045] Un caucho de refuerzo blando 7 que comprende la composición de caucho descrita anteriormente representa preferentemente al menos un 50 % en volumen, con especial preferencia un 60 % en volumen.

[0046] En el neumático constituido al proporcionar el caucho de refuerzo blando descrito anteriormente, se mejora el caucho de refuerzo blando en una generación de calor y una resistencia a la fisuración. Por ejemplo, el caucho no se distorsiona después de funcionar bajo una carga pesada, y el neumático se mejora en una resistencia a la fisuración y mejora en una durabilidad y una seguridad de funcionamiento. En consecuencia, el caucho de refuerzo blando es adecuado para neumáticos para vehículos de gran tamaño y una carga pesada. El neumático de la presente invención puede cargarse en un interior con no sólo aire, sino también con gas inerte tal como nitrógeno.

Ejemplos

[0047] A continuación, la presente invención se explicará en más detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos.

[0048] Las composiciones de caucho para caucho de refuerzo blando se prepararon combinando 100 partes en peso de un polímero que comprende caucho natural y/o caucho sintético con componentes que incluyen los negros de carbón que cumplan las diversas condiciones de ΔD_{10} y ΔD_{80} mostrados en la Tabla 1, y las composiciones de caucho se vulcanizaron en las condiciones de 145 °C y 60 minutos para producir neumáticos con un tamaño de neumático de 4000R57. Los respectivos neumáticos de ensayo así obtenidos se usaron para evaluar la generación de calor y la durabilidad de una parte de caucho de refuerzo blando 7 mediante los siguientes procedimientos de evaluación.

Evaluación de la generación de calor:

Los cauchos en un exterior lejos a un 1 mm desde una lona en una parte de caucho de refuerzo blando a un exterior de la lona en una segunda parte de línea de borde de los neumáticos de producto se muestrearon para medir viscoelasticidades por medio de un espectrómetro y comparar viscoelasticidades a un 5 % tostado δ . Los valores en los Ejemplos 1 a 17 y Ejemplos Comparativos 1 a 6 se mostraron mediante índices, en los que el valor en el Ejemplo Comparativo 1 se fijó a 100 y los valores en los Ejemplos 18 a 30 y Ejemplos Comparativos 7 a 9 se mostraron mediante índices, en los que el valor en el Ejemplo Comparativo 7 se fijó en 100. Cuanto mayor sea el valor, mejor será la generación de calor.

Evaluación de la durabilidad

Los cauchos de refuerzo blando de los neumáticos de producto se muestrearon de la misma manera que se ha descrito anteriormente y las muestras de caucho así obtenidas se usaron para medir las durabilidades por medio de un comprobador de fatiga cíclico y compararlas de acuerdo con una frecuencia de rotura que causaba la quiebra. Los valores en los Ejemplos 1 a 17 y Ejemplos Comparativos 1 a 6 se mostraron mediante índices, en los que el valor en el Ejemplo Comparativo 1 se fijó a 100 y los valores en los Ejemplos 18 a 30 y Ejemplos Comparativos 7 a 9 se mostraron mediante índices, en los que el valor en el Ejemplo Comparativo 7 se fijó en 100. Cuanto mayor es el valor, mejor es la durabilidad.

Tabla 1

(Parte de combinación: basada en 100 partes en peso de componente de caucho)

	Ejemplo comparativo			Ejemplo								
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Caucho natural	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SBR												
BR												
Código del agente de acoplamiento				a	a	a	a	a	a	a	a	b
Combinación de piezas				1	1	0,01	0,06	1	2	20	21	1
Componentes comunes	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05
Negro de carbón												
Tamaño de partícula:												
ΔD_{80}	0,038	0,113	0,054	0,057	0,060	0,042	0,043	0,045	0,048	0,031	0,041	0,011
ΔD_{10}	0,126	0,409	0,291	0,207	0,360	0,322	0,333	0,325	0,326	0,401	0,352	0,387
ΔD_{10} valor central	0,053	0,205	0,141	0,092	0,210	0,162	0,157	0,165	0,172	0,182	0,174	0,145
Generación de calor (índice) * 1	100	137	118	102	117	121	123	118	121	109	92	130
Resistencia a la rotura (índice) * 2	100	64	86	120	106	87	112	131	135	137	139	105

* 1: cuanto mayor es el valor, más excelente es la generación de calor

* 2: cuanto mayor es el valor, más excelente es la resistencia a la fisuración

Tabla 1 (continuación)

(Parte de combinación: basada en 100 partes en peso de componente de caucho)

	Ejemplo							Ejemplo comparativo		Ejemplo	Ejemplo comparativo	Ejemplo
	10	11	12	13	14	15	4	5	16			
Caucho natural	100	100	100	100	100	100	80	80	80	80	80	80
SBR							20	20	20	20		
BR											20	20
Código del agente de acoplamiento	b	b	b	c	d	e		a	a			b
Combinación de piezas	1	1	1	1	1	1		1	1	1		1
Componentes comunes	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05
Negro de carbón Tamaño de partícula:												
AD ₈₀	0,037	0,047	0,057	0,032	0,041	0,039	0,084	0,087	0,051	0,091	0,058	
AD ₁₀	0,507	0,335	0,409	0,272	0,401	0,261	0,310	0,302	0,299	0,332	0,443	
AD ₁₀ valor central	0,192	0,177	0,190	0,133	0,157	0,131	0,150	0,152	0,142	0,161	0,190	
Generación de calor (índice) * 1	129	135	139	121	127	120	116	121	123	118	121	
Resistencia a la rotura (índice) * 2	102	112	103	103	109	104	91	89	102	92	108	

* 1: cuanto mayor es el valor, más excelente es la generación de calor

* 2: cuanto mayor es el valor, más excelente es la resistencia a la fisuración

Tabla 2

(Parte de combinación: basada en 100 partes en peso de componente de caucho)

	Ejemplo comparativo				Ejemplo						
	7	8	9		18	19	20	21	22		
Caucho natural	100	100	100		100	100	100	100	100		
SBR											
BR											
Código del agente de acoplamiento			c		c	d	e	f	g		
Combinación de piezas			1		1	0,5	0,5	2	1		
Componentes comunes	9,05	9,05	9,05		9,05	9,05	9,05	9,05	9,05		
Negro de carbón Tamaño de partícula:											
ΔD_{80}	0,020	0,110	0,061		0,050	0,050	0,050	0,050	0,050		
ΔD_{10}	0,120	0,400	0,067		0,420	0,420	0,420	0,420	0,420		
ΔD_{80} valor central	0,110	0,200	0,063		0,158	0,158	0,158	0,158	0,158		
Generación de calor (índice) * 1	100	128	90		116	119	116	105	115		
Resistencia a la rotura (índice) * 2	100	52	138		102	105	106	105	105		

* 1: cuanto mayor es el valor, más excelente es la generación de calor

* 2: cuanto mayor es el valor, más excelente es la resistencia a la fisuración

Tabla 2 (continuación)

(Parte de combinación: basada en 100 partes en peso de componente de caucho)

	Ejemplo									
	23	24	25	26	27	28	29	30		
Caucho natural	100	100	100	100	100	100	100	100		
SBR										
BR										
Código del agente de acoplamiento	h	i	j	k	m	n	c	c		
Combinación de piezas	1	1	1	1	1	1	1	2		
Componentes comunes	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05		
Negro de carbón Tamaño de partícula:										
ΔD ₈₀	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,040	0,020		
ΔD ₁₀	0,420	0,420	0,420	0,420	0,420	0,420	0,350	0,390		
ΔD ₈₀ valor central	0,158	0,158	0,158	0,158	0,158	0,158	0,110	0,028		
Generación de calor (índice) * 1	116	114	119	115	108	115	138	100		
Resistencia a la rotura (índice) * 2	106	108	104	108	111	102	106	142		

* 1: cuanto mayor es el valor, más excelente es la generación de calor

* 2: cuanto mayor es el valor, más excelente es la resistencia a la fisuración

Cauchos sintéticos:

5 [0049]

SBR: caucho de estireno-butadieno
BR: caucho de butadieno

10 Agentes de acoplamiento negro de carbón:

[0050]

Compuesto a: N,N'-difenilmetanobismaleimida, fabricación por Mitsui Chemicals, Inc.

Compuesto b: Hidrazida de 3-hidroxi-N-(1,3-dimetilbutilideno)-2-naftoico

Compuesto c: Hidrazida de 3-hidroxi-N-(1-metiletilideno)-2-naftoico

Compuesto d: Dihidrazida de N,N'-di(1-metiletilideno)-isofáltico

Compuesto e: N-(1-metiletilideno)-isonicotinhidrazida

5 Compuesto f: disulfuro de tetraquis(2-etilhexil) tiuram

Compuesto g: N,N'-di-(1H-bencimidazol-2-il)-2,2'-disulfanodiiletanamina

Compuesto h: N,N'-di-(1H-bencimidazol-2-il)-3,3'-disulfanodiildipropenamida

Compuesto i: bis[3-(2-aminobencimidazol-1-il)-3-oxopropil]disulfano

Compuesto j: bis[6-(2-amino-bencimidazol-1-il)-6-oxohexil]disulfano

10 Compuesto k: bis[2-(2,3-difenilguanidino)etil]disulfano

Compuesto m: 2-[(1H-bencimidazol-2-il)amino]acetohidrazida

Compuesto n: 2-(2-amino-bencimidazol-1-il)acetohidrazida

Contenido de componentes comunes y partes de combinación de los mismos(9,05 partes en masa en total):

15 **[0051]**

Ácido esteárico: 2 partes en masa

Óxido de cinc: 3 partes en masa

20 Agentes antienvejecimiento: Nocrac 6C, 0,95 partes en masa, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Agente acelerador de la vulcanización: Nocceler CZ (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida), 0,8 partes en masa, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Azufre: 2,3 partes en masa

25 Negro de carbón (A): en los ejemplos, producido combinando dos clases de negros de carbón que corresponden a N660 y N330 en estándares ASTM, fabricados por Asahi Carbon Co., Ltd.

[0052] En la Tabla 1, era difícil provocar que la generación de calor y la resistencia al agrietamiento fueran consistentes en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 en los que se usó caucho natural, en la que el negro de carbón (A) no cumplía los requisitos de ΔD_{10} y ΔD_{80} y en el que no se usó el agente que mejora la dispersión. En el Ejemplo Comparativo 3 en el que el negro de carbón (A) cumplía las condiciones y en el que no se usaba el agente de acoplamiento negro de carbón, era difícil mejorar el neumático para que la generación de calor y la resistencia a la fisuración fueran consistentes. En los Ejemplos 1 y 2 en los que el negro de carbón satisfizo las condiciones de los anchos de distribución de ΔD_{10} y ΔD_{80} y en los que se añadió la maleimida (B) como agente de acoplamiento de negro de carbón, se observó el efecto de mejorar la generación de calor y la resistencia a la fisuración. Además, en el Ejemplo 3 en el que el negro de carbón satisfizo no sólo las condiciones de los anchos de distribución, sino también la condición del valor central ΔD_{10} y en el que se añadió la maleimida (B) aunque en una pequeña cantidad, tanto la generación de calor como la resistencia a la fisuración tendió a ser mejorada, y se observó el efecto de adición de la misma. Además, en los Ejemplos 4 a 6 en los que las maleimidias (B) se añadieron en cantidades más adecuadas, tanto la baja generación de calor como la resistencia a la fisuración eran excelentes. En el Ejemplo 7 en el que se añadió la maleimida (B) en una cantidad óptima aunque un poco excesiva y el Ejemplo 8 en el que se añadió la maleimida (B) en una cantidad que excede la cantidad anterior, la generación de calor excedió al pico pero cayó dentro de un intervalo permisible, y particularmente se observó que se mejoraba la resistencia a la fisuración que era difícil de mejorar sin usar el agente de acoplamiento de negro de carbón. Además en los Ejemplos 9 a 12 en los que se usaron las hidrazidas de alquilideno (C) como agente de acoplamiento de negro de carbón en cantidades adecuadas, se observó que la generación de calor y la resistencia a la fisuración eran consistentes y mejoraron bien. Particularmente en el Ejemplo 9, se usó el negro de carbón (A) que tiene anchura de distribución estrecha de ΔD_{80} . En los Ejemplos Comparativos 4 a 6 en los que los cauchos sintéticos se añadieron al componente de caucho y en los que el negro de carbón no cumplía las condiciones, era difícil mejorar la resistencia a la fisuración independientemente de la presencia o ausencia del agente de acoplamiento negro de carbón. En los Ejemplos 16 y 50 17 en los que el negro de carbón (A) satisfizo las condiciones y en el que se usó el agente de acoplamiento negro de carbón en una cantidad adecuada, tanto la generación de calor como la resistencia a la fisuración también fueron buenas.

[0053] A continuación, en la Tabla 2, el negro de carbón (A) se investigó con un enfoque en el efecto del valor central de ΔD_{10} además de los efectos de las condiciones de ΔD_{10} y ΔD_{80} , y observando basándose en el Ejemplo Comparativo 7 en el que no se usó el agente de acoplamiento de negro de carbón, particularmente en los Ejemplos Comparativos 8 y 9 en los que el negro de carbón (A) no satisfacía las condiciones tanto de la anchura de distribución como del valor central de ΔD_{80} , no se observó que se mejorara un buen equilibrio entre la generación de calor y la resistencia a la fisuración incluso cuando se usó el agente de acoplamiento de negro de carbón en el Ejemplo Comparativo 9. En todos los Ejemplos 18 a 28 en el que el negro de carbón (A) satisfizo no sólo las condiciones de ΔD_{10} y ΔD_{80} sino también la condición del valor central de ΔD_{80} y en la que el agente de acoplamiento de negro de carbón se cambió a la hidrazida de alquilideno (C), el disulfano (D) y la hidrazida carboxílica mientras se ajustaban adecuadamente las cantidades de combinación de los mismos, se demostró que un equilibrio entre la generación de calor y la resistencia a la fisuración era bueno. Además en el Ejemplo 29 en el 65 que ΔD_{80} tenía una anchura de distribución pequeña, se observó en particular que la generación de calor se mejoraba. Por otra parte, en el Ejemplo 30 en el que se redujo adicionalmente una anchura de distribución de ΔD_{80} y

en la que un valor central de ΔD_{80} se desvió del intervalo adecuado, se aumentó la resistencia a la fisuración aumentando una cantidad del agente de acoplamiento de negro de carbón.

Aplicabilidad industrial

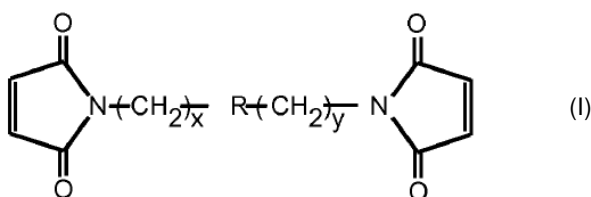
5 [0054] El negro de carbón que comprende componentes que tienen diferentes tamaños de partículas y que es excelente en el efecto de mejorar la baja generación y la resistencia a la fisuración se obtiene haciendo uso de la presente invención. Además, se obtiene una composición de caucho que tiene una generación de calor ultrabaja mientras que mantiene un equilibrio de la misma con una resistencia a la fisuración y un neumático para tareas
10 pesadas producido usando la composición de caucho anterior para una parte de refuerzo blando usando el negro de carbón anterior en combinación con al menos un agente de acoplamiento de negro de carbón seleccionado entre los compuestos (B) a (E).

Letras y números

- 15 [0055]
- | | | |
|----|----|--------------------------------------|
| | 1 | Neumático |
| | 2 | Rodadura |
| 20 | 3 | Pared lateral |
| | 4 | Talón |
| | 5 | Carcasa (capa de cables) |
| | 5a | Cable de capas plegadas |
| | 6 | Cinturón |
| 25 | 7 | Región de ajuste del refuerzo blando |
| | 8 | Máximo calibre |

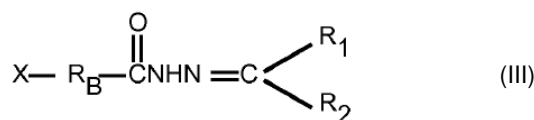
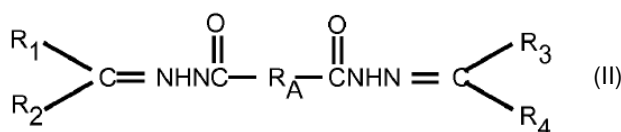
REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho que comprende un caucho natural y/o un caucho sintético, en la que el negro de carbón (A) contenido en el caucho tiene ΔD_{80} y ΔD_{10} que satisface que $0,01 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{80} \leq 0,06 \mu\text{m}$ y $0,2 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{10} \leq 0,6 \mu\text{m}$, y la composición contiene al menos un compuesto seleccionado de entre agentes de acoplamiento de negro de carbón que consisten en bismaleimida (B), hidrazida de alquilideno (C), disulfano (D) e hidrazida carboxílica (E); (en la que ΔD_{80} y ΔD_{10} representan cada uno anchuras de distribución a 80 % y 10 % de un punto máximo en términos de una altura de una frecuencia en una curva de distribución de masa de agregados obtenida mediante medición de distribución de tamaño de partícula por sedimentación centrífuga de acuerdo con JIS K6217-6).
2. La composición de caucho como se describe en la reivindicación 1, en la que un valor central ΔD_{10} del negro de carbón (A) contenida en el caucho es $0,1 \mu\text{m}$ o más y $0,2 \mu\text{m}$ o menos; (en la que el valor central ΔD_{10} es un valor central de distribución a 10 % de un punto máximo en términos de una altura de una frecuencia en una curva de distribución de la masa de agregados obtenida mediante medición de distribución de tamaño de partícula por sedimentación centrífuga de acuerdo con JIS K6217-6).
3. La composición de caucho como se describe en la reivindicación 1 ó 2, en la que un valor central ΔD_{80} del negro de carbón (A) contenido en el caucho es de $0,03 \mu\text{m}$ o más y $0,15 \mu\text{m}$ o menos; (en la que el valor central ΔD_{80} es un valor central de distribución a 80 % de un punto máximo en términos de una altura de una frecuencia en una curva de distribución de masa de agregados obtenida mediante medición de distribución de tamaño de partícula por sedimentación centrífuga con disco de acuerdo con JIS K6217-6).
4. La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el negro de carbón (A) se obtiene en una sola etapa por combustión en un horno de producción, o se obtiene mezclando dos o más componentes de negros de carbón o eliminando parcialmente negros de carbón que tienen alguna región de tamaño de partícula de negros de carbón con una distribución de tamaño de partícula ancha.
5. La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el negro de carbón (A) se obtiene mezclando dos o más componentes de negros de carbón.
6. La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el negro de carbón (A) satisface $0,25 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{10} \leq 0,45 \mu\text{m}$ y $0,03 \mu\text{m} \leq$ distribución del tamaño de partícula $\Delta D_{80} \leq 0,05 \mu\text{m}$.
7. La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la bismaleimida (B) contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente Fórmula (I):



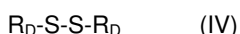
(en la que R representa un grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo alquilaromático divalente que tiene de 7 a 24 átomos de carbono, y x e y representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 3).

8. La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la hidrazida de alquilideno (C) contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente Fórmula (II) o (III):



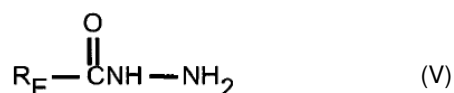
(en la que R_A representa uno seleccionado de entre un grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo divalente obtenido retirando dos átomos de hidrógeno en cualquier posición de un hidrocarburo alifático saturado o insaturado que tiene de 0 a 18 átomos de carbono y un grupo carbonilo; R_B representa un grupo aromático divalente que tiene de 6 a 30 átomos de carbono; un sustituyente X de R_B es al menos uno seleccionado de entre un grupo hidroxilo y un grupo amino, o R_B es un grupo piridinadiilo, y X es un átomo de hidrógeno para provocar que $\text{R}_B\text{-X}$ forme un grupo piridilo; R_1 a R_4 representan hidrógeno y un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo aromático, y R_1 a R_4 pueden ser los mismos o diferentes el uno de otro).

9. La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el disulfano (D) contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente Fórmula (IV):



(en la que R_D representa un grupo tiocarbamoilo, o cualquiera de un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilamino y un grupo alquilamida, teniendo cada uno una cadena alquilo lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono que está conectada a un grupo bencimidazol o a un grupo guanidina, el grupo tiocarbamoilo tiene cualquiera de un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y un grupo arilalquilo sustituido con un grupo aromático; hidrógenos en un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno del esqueleto de bencimidazol pueden estar sustituidos con cualquiera de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo amino, un grupo hidroxilo y un grupo mercapto y el grupo guanidina puede estar sustituido con cualquiera de un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y un grupo arilo).

10. La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la hidrazida carboxílica (E) contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por la siguiente Fórmula (V):



(en la que R_E representa cualquiera de un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilamino y un grupo alquilamida que tienen cada uno una cadena alquilo lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono que está conectada a un grupo bencimidazol o a un grupo guanidina; hidrógenos en un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno del esqueleto de bencimidazol pueden estar sustituidos con cualquiera de un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo halógeno, un grupo amino, un grupo hidroxilo y un grupo mercapto; y el grupo guanidina puede estar sustituido con cualquiera de un grupo alquilo lineal, ramificado o alicíclico que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y un grupo arilo).

11. La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que una cantidad de combinación total de al menos un agente de acoplamiento de negro de carbón seleccionado entre los compuestos (B) a (E) es de 0,05 a 20 partes en peso basado en 100 partes por peso del componente de caucho.

12. Un neumático para tareas pesadas en el que la composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 se proporciona en al menos una parte de una parte superior (lado de la banda de rodadura) al talón.

FIG. 1

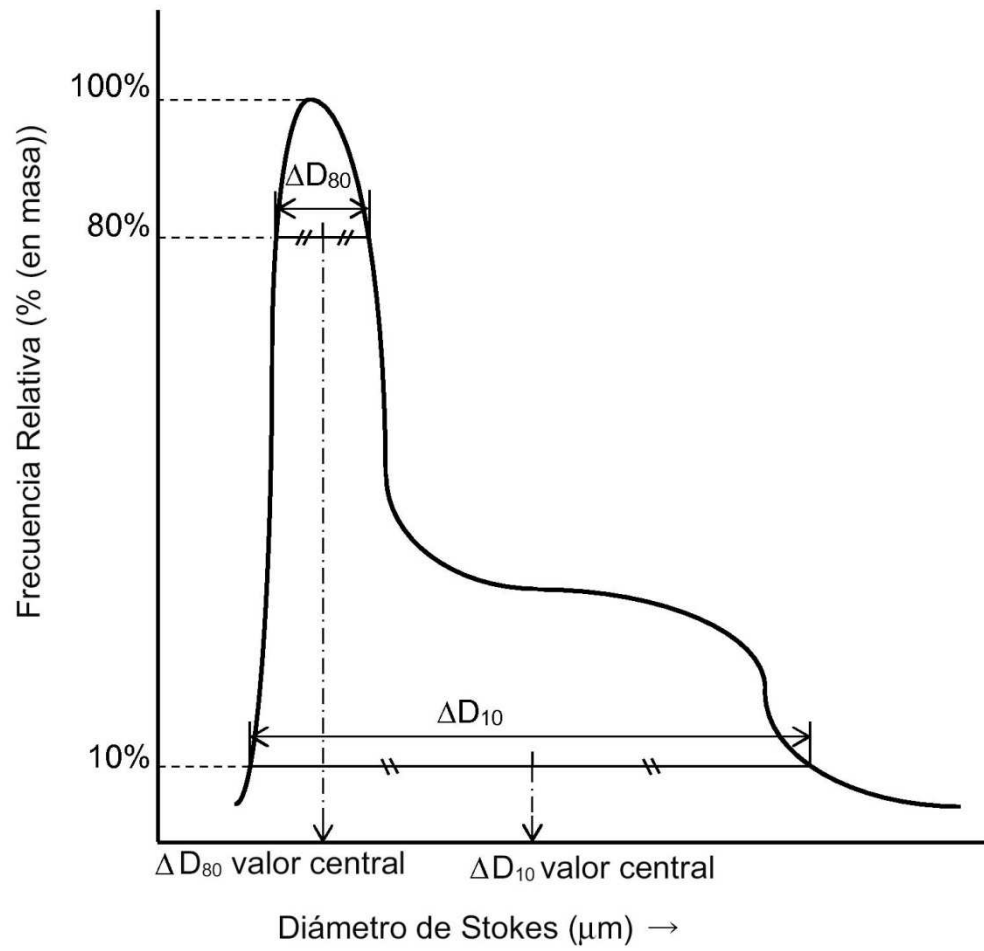


FIG. 2

