



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 317 878**

⑤① Int. Cl.:
B60C 9/00 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨⑥ Número de solicitud europea: **01309469 .3**
⑨⑥ Fecha de presentación : **08.11.2001**
⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **1205315**
⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **15.05.2002**

⑤④ Título: **Neumático.**

③⑩ Prioridad: **09.11.2000 JP 2000-341910**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

⑦③ Titular/es: **Bridgestone Corporation**
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0031, JP

⑦② Inventor/es: **Uchino, Osamu y**
Nakamura, Shun

⑦④ Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 317 878 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).

ES 2 317 878 T3

DESCRIPCIÓN

Neumático.

5 Esta invención se refiere a un neumático que utiliza un compuesto de caucho-cable de acero y más particularmente a una mejora de una parte enchapada de un cable de acero entre el cable de acero chapado y un caucho de revestimiento.

10 Una composición de caucho aplicada como un caucho de revestimiento en una capa de la banda de rodadura de un neumático reforzado con, por ejemplo, cables de acero es un caucho importante que contribuye a aumentar la duración del neumático. Son propiedades importantes de dicha composición de caucho (1) una alta dureza, (2) un calentamiento bajo, (3) una buena adhesión al cable de acero, (4) una alta resistencia al deterioro, etc. Entre estas propiedades, el aumento de la dureza (1) es un medio efectivo para suprimir la deformación por torsión entre las capas de la banda de rodadura para mejorar la durabilidad del neumático.

15 Como procedimiento para aumentar la dureza, hasta el momento se ha realizado (a) un procedimiento para aumentar la cantidad de un compuesto de relleno tal como negro de carbón, (b) un procedimiento para añadir resina o un material similar, (c) un procedimiento para aumentar la cantidad de un agente reticulante tal como azufre o un material similar, (d) un procedimiento para aumentar una cantidad de un acelerante de la vulcanización, etc.

20 Sin embargo, en los procedimientos (a) y (b) la dureza ciertamente aumenta pero la propiedad de calentamiento bajo disminuye hasta la degradación de la durabilidad térmica.

25 En el procedimiento (c), cuando la composición de caucho se deja en un estado no polimerizado, se forma un velo de azufre que disminuye la aptitud para el moldeo e incluso también, si tiene que manufacturarse un neumático, desciende la resistencia al deterioro del caucho y por lo tanto puede degradarse la durabilidad.

30 En el procedimiento (d), cuando se aumenta hasta un cierto nivel la cantidad del compuesto acelerante de la vulcanización, no se ocasionan problemas en la aptitud para el moldeo, en la propiedad de calentamiento bajo ni en la resistencia al deterioro, pero si la cantidad es demasiado grande, se pueden provocar el problema de que desciende la adhesión al cable de acero.

Se llama la atención a lo desvelado en los documentos US-A-4 933 385 y GB-A-2 076 320.

35 Es, por lo tanto, un objeto de la invención suministrar un neumático que tenga una mayor durabilidad mejorando el compuesto de caucho-cable de acero.

Los inventores han efectuado diferentes estudios para conseguir el anterior objeto y obtuvieron los siguientes conocimientos y, como resultado, se ha llevado a cabo la invención.

40 Es decir, se considera que la bismaleimida reticula directamente polímeros tales como el caucho natural o materiales similares entre sí sin utilizar azufre, de manera que la dureza de una composición de caucho puede aumentarse sin dañar la propiedad de bajo calentamiento ni la resistencia al deterioro del caucho. También, se ha encontrado que dicho efecto puede obtenerse a un cierto nivel mediante la adición de la bismaleimida sola, pero cuando la bismaleimida se añade junto con un trans-polibutadieno, puede suprimirse una reversión propensa a ser incrementada por la bismaleimida para mejorar adicionalmente las propiedades de alta dureza y bajo calentamiento. Además, se ha encontrado que puede mejorarse la adhesión entre una composición de caucho y un cable de acero añadiendo una bismaleimida sola o junto con un trans-polibutadieno.

45 Por otra parte, se requiere una sal de cobalto, que sirve como promotor de la adhesión en la adhesión entre una composición de caucho y un cable de acero, para promover la adhesión. Sin embargo, también posee la acción de degradar la resistencia al deterioro de una composición de caucho. En la invención, es posible disminuir una cantidad de sal de cobalto usando una bismaleimida sola o usando una bismaleimida y un trans-polibutadieno cuando se use una sal de cobalto en la composición de caucho.

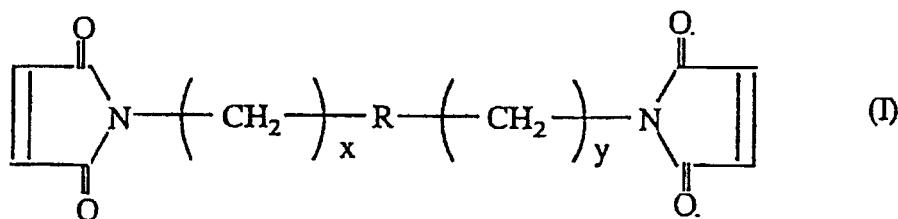
50 Además, se ha encontrado que la adhesión puede mejorarse adicionalmente combinando la mencionada composición de caucho con un nuevo cable de acero tal como se menciona posteriormente.

55 En un primer aspecto la presente invención suministra un neumático que comprende un compuesto de caucho-cable de acero de un cable de acero y de una composición de caucho, en el que la composición de caucho comprende al menos un ingrediente de caucho seleccionado entre caucho natural y cauchos sintéticos de dieno, y N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida en una cantidad de 0,1-5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ingrediente de caucho.

60 En un segundo aspecto la invención suministra un neumático que comprende un compuesto de caucho-cable de acero de un cable de acero y de una composición de caucho, en el que la composición de caucho comprende al menos un ingrediente de caucho seleccionado entre caucho natural y cauchos sintéticos de dieno, un compuesto de bismaleimida en una cantidad de 0,1-5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ingrediente de caucho y un trans-polibutadieno en una cantidad de 0,1-15 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ingrediente de caucho.

ES 2 317 878 T3

En el segundo aspecto, el compuesto de bismaleimida se representa preferiblemente por la siguiente fórmula general (I):



en la que R es un grupo aromático que tiene un número de carbonos de entre 6 y 18 o un grupo alquilaromático que tiene un número de carbonos de entre 7 y 24, y x e y son un entero entre 0 y 3, respectivamente. Más preferiblemente, el compuesto de bismaleimida es N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida.

20 En la invención, es preferible que el ingrediente de caucho contenga no menos de un 50% en peso de caucho natural.

25 También es preferible que, cuando el cable de acero sea un cable de acero monofilamento enchapado en latón, o bronceado, que comprenda un filamento de acero enchapado en latón o un cable de acero de filamentos múltiples enchapado en latón obtenido retorciendo una pluralidad de filamentos de acero enchapados en latón, el grosor medio del latón del enchapado sea de entre 0,13 y 0,30 μm .

30 También es preferible que, cuando el cable de acero sea un cable de acero monofilamento enchapado en latón que comprenda un filamento de acero enchapado en latón o un cable de acero de filamentos múltiples enchapados en latón obtenido retorciendo una pluralidad de filamentos de acero enchapados en latón, el diámetro del filamento de acero no sea mayor de 0,40 mm.

35 También se prefiere que el cable de acero sea un cable de acero monofilamento que comprenda un filamento de acero que contenga al menos un átomo de cobalto y un átomo de níquel en una región de una capa superficial que oscila desde una superficie de un filamento de acero enchapado en latón hasta una profundidad de 15 nm hacia el interior en la dirección radial del filamento y que tenga una concentración de cobre en la superficie de 15-45% atómico, o un cable de acero de filamentos múltiples obtenido retorciendo una pluralidad de los mencionados filamentos de acero.

40 Además, es preferible que una cantidad total de cobalto atómico y de níquel atómico contenida en la región de la capa superficial no sea inferior a 0,1% atómico pero no mayor que el contenido de cobre atómico, preferiblemente 0,5-5,0% atómico y que el cobalto atómico y el níquel atómico no contenido como óxido en la región de la capa superficial no sea inferior a 50% atómico de la cantidad total de cobalto atómico y de níquel atómico contenida en la región de la capa superficial, y que el grosor medio del latón de enchapado sea 0,13-0,30 μm , y que el diámetro del filamento de acero sea mayor de 0,40 mm.

45 La invención se describirá con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

50 La figura 1 es un gráfico que muestra la distribución del contenido en Co en dirección hacia el fondo desde la superficie enchapada cuando el Co se implanta dentro de una superficie enchapada con latón a través de implante de iones.

55 La figura 2 es un gráfico que muestra la distribución del contenido en Co en dirección hacia el fondo desde la superficie enchapada cuando el Co se difunde térmicamente dentro del latón de enchapado a 200°C después de la inmersión en un coloide que contiene sal metálica de cobalto y de su secado.

La figura 3 es un gráfico que muestra la distribución de la concentración en la dirección hacia el fondo de cada componente con un latón de enchapado.

60 La figura 4 es una vista esquemática de un espectro de un estado del Co sobre una superficie enchapada con latón difractado a través espectrofotometría fotoeléctrica de rayos X.

En el neumático de acuerdo con la invención se dispone un compuesto de cable de acero-caucho formado por un cable de acero y de una composición específica de caucho (en forma de caucho de revestimiento).

65 El ingrediente de caucho para el caucho de revestimiento es al menos un caucho natural y cauchos sintéticos de dieno, pero preferiblemente contiene no menos de un 50% en peso de caucho natural. Cuando la cantidad de caucho natural es inferior al 50% en peso, puede haber una disminución en las propiedades de adhesión y en las propiedades de

ES 2 317 878 T3

fatiga de una composición de caucho vulcanizado. Como caucho sintético de dieno, puede hacerse mención de caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de butilo (IIR), caucho de butilo halogenado (X-IIR), preferiblemente caucho de butilo bromado (Br-IIR), caucho de butilo con contenido de grupos de parametilestireno (específicamente, copolímero de isobutireno y metilestireno p-halogenado y similares), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de isopreno (IR), etc.

En el caso del SBR, es preferiblemente un SBR polimerizado en solución que tenga un contenido de enlaces vinílicos (enlace 1, 2) en la parte del butadieno de 10-85%, más preferiblemente 10-70% y un contenido de estireno enlazado no mayor del 30% en peso. Es decir, cuando el contenido de enlaces vinílicos no es inferior al 35%, puede mejorarse la resistencia al envejecimiento térmico, mientras que cuando no es superior al 85%, pueden mantenerse las propiedades de fatiga de una composición de caucho vulcanizado. También, cuando el contenido de estireno enlazado no es superior al 30% en peso, puede eliminarse la disminución de las propiedades de adhesión.

En la invención, la cantidad de bismaleimida combinada es 0,1-5 partes en peso, basándose en 100 parte en peso del ingrediente de caucho tanto en el caso de utilizar bismaleimida sola como en el caso de usar bismaleimida junto con el trans-polibutadieno. Cuando la cantidad es inferior a 0,1 partes en peso, no se desarrolla el efecto combinativo, mientras que cuando excede de 5 partes en peso, aumenta la reversión degradando la propiedad de bajo calentamiento.

Como la bismaleimida adecuada para la invención, puede hacerse mención de N,N'-1,2-fenileno bismaleimida, N,N'-1,3-fenileno bismaleimida, N,N'-1,4-fenileno bismaleimida, N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida, 2,2-bis[4-(4-meimidofenoxi)fenil]propano, bis(3-etil-5-metil-4-maleimidofenil)metano, etc. Entre ellas, es más preferible la N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida. La composición de caucho contiene una o más de estas bismaleimidias.

Aun más, cuando x ó y en la fórmula (I) es 4 o más, el peso molecular se hace mayor y por lo tanto puede no obtenerse el efecto de aumentar suficientemente el módulo objetivo de almacenamiento dinámico con respecto a la cantidad combinativa dada.

La composición de caucho usada para el neumático de acuerdo con la invención preferiblemente se combina con un trans-polibutadieno para mejorar adicionalmente las propiedades de fatiga. El trans-polibutadieno tiene preferiblemente un contenido de enlaces trans del 82-98%, más preferiblemente 86-98%. También, cuando el peso molecular medio está dentro de la banda de 30.000-200.000, puede mejorarse la aptitud para el moldeo en el estado no polimerizado, pero también puede mantenerse la resistencia a la fatiga del caucho polimerizado. La cantidad de trans-polibutadieno de la combinación es preferiblemente 0,1-15 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ingrediente de caucho desde un punto de vista de la compatibilidad con el caucho, la resistencia a la fatiga del caucho polimerizado, etc. Particularmente, el efecto se vuelve mayor cuando la cantidad está dentro de una banda de 3-15 partes en peso y se vuelve máximo cuando la cantidad está dentro una banda de 4-12 partes en peso.

La composición de caucho de acuerdo con la invención, si fuese necesario, puede mezclarse con un relleno reforzante, un agente de acoplamiento de silano, un agente vulcanizante, un acelerante de la vulcanización, un activador del acelerante, un antioxidante, un antiozonante, un aceite de procesamiento, blanco de zinc (ZnO), ácido esteárico y similares, que habitualmente se utilizan en la industria del caucho.

Además, el cable de acero enchapado con latón de acuerdo con la invención se describirá a continuación.

Acerca del latón enchapado alrededor del filamento de acero, el solicitante ha examinado las propiedades de adhesión para el caucho de revestimiento inyectando un ión de Co dentro del latón enchapado de un filamento de acero enchapado con latón convencional mientras se disminuye la cantidad de promotor de la adhesión o sin añadir promotor de la adhesión en el caucho de revestimiento para clarificar una relación entre las propiedades iniciales de adhesión y una composición del latón enchapado en una profundidad en dirección hacia el interior desde una superficie de la superficie enchapada. Es decir, previamente se determina la relación entre el tiempo de inyección del ión y el contenido de Co sobre la superficie enchapada con latón y una relación entre la razón de ionización del Co implantado y una distribución del contenido de Co en la dirección de la profundidad utilizando una técnica de implante de iones y luego se examina una relación con las propiedades de adhesión iniciales controlando de forma variable el contenido de Co sobre la capa superficial enchapada.

Como resultado, recientemente se ha encontrado que es más efectivo inyectar Co desde la superficie enchapada hasta una profundidad de 15 nm para mejorar las propiedades de adhesión iniciales. Es decir, se ha confirmado que cuando las propiedades de adhesión iniciales se evalúan en diferentes etapas mientras se varía la región que contiene Co de la superficie enchapada en la dirección de la profundidad, a medida que la región que contiene Co aumenta en la dirección de la profundidad, mejoran las propiedades de adhesión iniciales, pero si la región que contiene Co aumenta hasta una profundidad que exceda de 15 nm, no se reconoce ninguna mejora adicional de las propiedades de adhesión iniciales, lo que significa que el efecto de mejora se satura a una profundidad de 15 nm.

Por otra parte, cuando se evalúan de la misma forma las propiedades iniciales de adhesión mientras se incrementa el contenido de Co solamente sobre la superficie enchapada, se ha confirmado que el efecto de mejora de las propiedades iniciales de adhesión es pequeño a menos que se difunda Co hasta una cierta profundidad. Tampoco el efecto llega hasta un nivel real de asegurar las propiedades iniciales de adhesión entre un cable de acero y el caucho de revestimiento cuando disminuye la cantidad de sal metálica de cobalto o no se añade ninguna cantidad de sal metálica de cobalto.

ES 2 317 878 T3

En la invención, por lo tanto, la región de la capa superficial se define como una región desde la superficie enchapada hasta una profundidad de 15 nm, donde se ejerce la mejora de las propiedades de adhesión tal como se mencionó anteriormente.

5 Además, el solicitante ha efectuado diferentes exámenes sobre el contenido de Co en la capa superficial y ha hallado que el contenido de Co es preferiblemente no inferior a un 0,1% atómico pero no superior al contenido de Cu en la región de la capa superficial ya que cuando el contenido de Co es inferior al 0,1% atómico, el efecto de mejora de las propiedades iniciales de adhesión puede ser pobre, mientras que cuando excede del contenido de Cu, el efecto de mejora de las propiedades iniciales de adhesión se satura. Preferiblemente, se recomienda que el contenido de Co
10 esté dentro de la banda de 0,5-5,0% atómico.

Aun más, cuando se usa el implante de iones para inyectar Co restrictivamente en la región de la capa superficial, el contenido de Co indica un gradiente de concentración que disminuye gradualmente desde la superficie enchapada en la dirección de la profundidad según se muestra en la figura 1. El contenido de Co en la región de la capa superficial se
15 obtiene preparando un perfil de profundidad según se muestra en la figura 3 a través de espectrofotometría fotoeléctrica de rayos X (XPS) y calculando la cantidad de porcentaje atómico de Co con respecto a la cantidad atómica total de Cu, Zn y Co en la totalidad de la región de la capa superficial. El contenido de Ni se obtiene de la misma forma que en el caso del Co.

20 Las propiedades de adhesión iniciales se mejoran inyectando Co dentro de la región de la capa superficial. Esto se debe a que la difusión efectiva del Cu en el interior de la parte enchapada durante la vulcanización puede realizarse primero mediante difusión de Co desde la superficie enchapada hasta una profundidad de 15 nm. También, cuando se difunde Co en una región de la parte enchapada que excede de la mencionada profundidad, está claro que el efecto se satura, tal como se mencionó previamente, y el coste aumenta a causa del aumento de Co. Dicha premisa también es
25 cierta en el caso del Ni.

Aunque en la invención se utiliza la técnica del implante de iones para inyectar Co desde la superficie enchapada en la dirección de la profundidad, el solicitante ha examinado otro procedimiento para inyectar Co ó Ni dentro de la región de la capa superficial de la parte enchapada con latón. Como resultado, el Co puede difundirse dentro de la parte enchapada que se corresponde con la profundidad de 15 nm efectuando repetidamente un paso en el que el
30 filamento de acero enchapado con latón se sumerge en, por ejemplo, una solución coloidal de 5-10 partes en peso de una sal metálica de cobalto y una cantidad adecuada de tensoactivo, basándose en 100 partes en peso del agua y se seca, y posteriormente se expone a un tratamiento térmico a una temperatura de 150-250°C. En este procedimiento, el contenido de Co en la región de la capa superficial puede ajustarse controlando al menos un número de inmersiones, un número de secados y un número de difusiones térmicas. En la figura 2 se muestra un ejemplo de resultados analíticos cuantitativos de los elementos Cu, Zn y Co en la dirección de la profundidad del filamento de acero enchapado así formado a través de un espectrofotómetro fotoeléctrico, con respecto al contenido de Co.

También, es posible difundir Co ó Ni hacia el interior de la parte enchapada hasta la profundidad de 15 nm añadiendo una cantidad adecuada de sal metálica de Co ó Ni como promotor de la adhesión a un lubricante en el paso de estirado del filamento de acero en la producción del cable de acero y utilizando el calor generado durante el estirado.

Después, el solicitante ha efectuado varios estudios con respecto al contenido de Cu en la superficie enchapada. Como composición básica de enchapado, se requiere la consideración de las propiedades de adhesión iniciales y la durabilidad de la adhesión tales como la adhesión a prueba de calor y la adhesión a prueba de humedad después de la vulcanización de la composición de caucho. Desde el punto de vista de la durabilidad de la adhesión, es preferible que el contenido de Cu sobre la superficie más externa se limite a no más de un 45% atómico, más preferiblemente no más de un 40% atómico. Por otra parte, se requiere que contenga una cierta cantidad o más Cu para asegurar la propiedad inicial de adhesión. En este caso, el contenido de Cu no es inferior al 15% atómico, preferiblemente no es inferior al
50 25% atómico.

En la figura 3 se muestra un ejemplo típico de una distribución de la concentración de cada componente en la dirección de la profundidad de la parte enchapada incluyendo la región de la capa superficial mediante la regulación de la composición básica de enchapado y del contenido de Cu de acuerdo con la invención.

En la invención, es preferible que no menos del 50% atómico de las cantidades totales de Co y Ni contenidos en la región de la capa superficial sean Co y/o Ni no contenidos como un óxido. Esto es debido a que un óxido formado enlazando cobalto o níquel con oxígeno es muy estable debido al fuerte enlace entre el cobalto o el níquel con el oxígeno y es muy difícil efectuar una difusión o movimiento suficiente de un elemento metálico o de un ión de metal en la parte enchapada. Como resultado, no se promueve suficientemente la reacción de intercambio o la reacción de sustitución entre el Co o el Ni y el Cu y por lo tanto un óxido no sirve como un buen promotor de la adhesión.

Aun más, la cantidad de Co ó Ni no contenida como óxido en la región de la capa superficial puede determinarse a partir de una razón del área del óxido con respecto al metal en una vista espectral del respectivo elemento, basándose en los resultados detectados mediante espectrofotometría fotoeléctrica de rayos X. En la figura 4 se muestra un ejemplo de una curva para el Co.

ES 2 317 878 T3

Además, el grosor medio del enchapado de latón es preferiblemente 0,13-0,30 μm . Cuando el grosor medio del enchapado es inferior a 0,13 μm , aumenta una parte que deja expuesta la matriz de hierro para obstruir las propiedades de adhesión iniciales, mientras que cuando excede de 0,30 μm , la reacción de adhesión se promueve de forma excesiva por el calor generado en el uso del artículo de caucho que contiene los cables de acero y por lo tanto sólo se obtiene una adhesión frágil.

Aun más, el diámetro del filamento de acero es preferiblemente no superior a 0,40 mm. Cuando el diámetro del filamento excede de 0,40 mm, si el artículo de caucho que contiene los cables de acero se expone repetidamente a la fatiga bajo una deformación por flexión durante el uso, la fatiga superficial se vuelve grande y se puede provocar su deformación fácilmente.

La cuantificación del Co en la parte enchapada se lleva a cabo monitorizando los electrones inherentes al Cu, Zn, Co, O y C en una zona que va desde la superficie enchapada hasta una profundidad como la transformada mediante una velocidad de ataque químico por SiO_2 no inferior a 15 nm a través de espectrofotometría fotoeléctrica de rayos X, cuantificando las cantidades de los elementos existentes en cada profundidad i mientras se efectúa el ataque químico de la parte enchapada con argón para medir cada % atómico de Cu_i y cada % atómico de Co_i , preparando un perfil de profundidades hasta la profundidad de 15 nm (consulte la figura 3) y calculando el % atómico de Co en la región de la capa superficial desde áreas relativas de Cu, Zn y Co en esta región. Además, el grosor del enchapado es 0,25 μm .

El % atómico de Cu_i y el % atómico de Co_i se representan mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ atómico de } \text{Cu}_i = [\text{fcuCu}_{in} / (\text{fcuCu}_{in} + \text{fznZn}_{in} + \text{FcoCo}_{in})] \times 100$$

$$\% \text{ atómico de } \text{Co}_i = [\text{fcoCo}_{in} / (\text{fcuCu}_{in} + \text{fznZn}_{in} + \text{FcoCo}_{in})] \times 100$$

en las que fcu, fzn y fco son coeficientes de sensibilidad de Cu, Zn y Co, respectivamente, y Cu_{in} , Zn_{in} y Co_{in} son números de recuento de Cu, Zn y Co en la posición de la profundidad i y se representan mediante unidad de recuento por segundo.

Los cables de acero de acuerdo con la invención pueden producirse mediante implante de iones usando una técnica en seco tal como se mencionó anteriormente o repitiendo los pasos de sumergir el filamento de acero enchapado en latón en una solución coloidal que contiene una sal metálica de cobalto y un tensoactivo adecuado y secándolo y posteriormente exponiéndolo a un tratamiento térmico a 150-250°C para difundir Co dentro de la región de la capa de la superficie enchapada. En el último caso, la cantidad de Co puede controlarse mediante el número de veces de inmersión del filamento dentro de la suspensión coloidal, el número de secados y el número de difusiones térmicas. Todo ello también es cierto en el caso de la cantidad de Ni.

Además, el neumático de acuerdo con la invención puede inflarse con un gas inerte tal como el nitrógeno o un gas similar además de con aire.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la invención y no tienen la intención de limitar la misma.

Se prepara una composición de caucho (para el caucho de revestimiento) que tiene una fórmula de composición como la mostrada en la tabla 1 ó 2 y un compuesto de caucho-cable de acero que usa la misma y entonces se miden las propiedades de la composición de caucho y la fuerza de adhesión entre la composición de caucho y el cable de acero mediante los procedimientos siguientes.

(1) Módulo E' de almacenamiento y tangente δ del factor de pérdida

Después de vulcanizar la composición de caucho bajo condiciones de vulcanización de 160°C durante 14 min, se midieron estas propiedades bajo una carga inicial de 160 g, una frecuencia de 52 Hz, una deformación del 1% y una temperatura de medición de 25°C por medio de un espectrómetro (una máquina de ensayo para la medición de la viscoelasticidad dinámica) fabricada por Toyo Seiki Co., Ltd. Los resultados de la medición se representan mediante un índice sobre la base de que el resultado del ejemplo comparativo 1 se fija en 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, el módulo del caucho vulcanizado será más alto en el caso de E' y la propiedad de bajo calentamiento será mejor en el caso la tangente δ .

(2) Retención de elongación en ruptura (E_b) después del envejecimiento

Después de vulcanizar la composición de caucho bajo las mismas condiciones que las anteriormente mencionadas, se midió la E_b antes y después del envejecimiento en aire a 100°C durante 24 horas de acuerdo con las especificaciones del documento JIS K6301-1995 (usando el espécimen núm. 3) y se determinó la retención de la E_b mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Retención (\%)} = 100 \times (\text{Eb después del envejecimiento}) / (\text{Eb antes del envejecimiento})$$

ES 2 317 878 T3

En este caso cuanto mayor sea el valor numérico, la resistencia al deterioro será más alta.

(3) *Propiedad de formación de velo después de estar de pie durante 3 días*

5 Después de vulcanizar la composición de caucho bajo las mismas condiciones que las anteriormente mencionadas y de dejarse de pie a 25°C durante 3 días, se observó visualmente la superficie del caucho vulcanizado y se evaluó la propiedad de formación de velo como “buena” en lo que se refiere a que la blancura producida a través de la formación del velo de azufre es insignificante y “pobre” en lo que se refiere a que se observó blancura producida a través de la formación de velo de azufre.

10

(4) *Fuerza de adhesión entre el caucho y el cable*

Se preparó una muestra disponiendo cables de acero enchapados con latón (construcción de 1 x 15; diámetro del filamento: 0,25 mm) en paralelo entre sí a intervalos de 12,5 mm y recubriéndolos desde ambos lados con la mencionada composición de caucho. Entonces, se vulcanizó la muestra bajo condiciones de vulcanización de 160°C durante 10 min y posteriormente el cable de acero se arrancó del caucho de revestimiento de acuerdo con las especificaciones del documento ASTM D2229 y se estimó visualmente una razón de área superficial de la superficie del cable recubierto con caucho con respecto al área superficial total. Cuanto más grande sea el valor numérico, es mayor la fuerza de adhesión.

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1

(unidad de formulación: partes en peso)									
	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 5		
Caucho natural	100	100	100	100	100	100	100		100
Trans - polybutadieno * 1	-	-	-	-	-	-	5,0		
Negro de carbón (N330)	60	70	60	60	60	50	60		
Sal de cobalto	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		
Óxido de zinc	10	10	10	10	10	10	10		
Acelerante de la vulcanización (DZ)	1,0	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0		
Azufre	6,0	6,0	8,0	6,0	6,0	6,0	6,0		
Bismaleimida	-	-	-	-	2,0	2,0	6,0		
Cable de acero	Producto convencional	Producto convencional	Producto convencional	Producto convencional	Producto convencional	Producto convencional	Producto convencional		
Módulo E' de almacenamiento (índice)	100	121	134	129	140	125	121		
Factor δ de pérdida (índice)	100	125	95	93	98	87	104		
Retención de Eb después del envejecimiento (%)	52	53	38	61	55	54	56		
Propiedad de formación de velo después de 3 días	buena	buena	mala	buena	buena	buena	buena		
Fuerza de adhesión entre el caucho y el cable	70	80	95	30	90	90	50		

* 1: Sintetizado mediante un procedimiento del ejemplo 1 de la patente de EE.UU. 6.018.007

ES 2 317 878 T3

TABLA 2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

(unidad de mezclado: partes en peso)				
	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 6
Caucho natural	100	100	100	100
Trans - polybutadieno *1	5	-	5	-
Negro de carbón (N330)	60	60	60	60
Sal de cobalto	1,0	-	-	-
Óxido de zinc	10	10	10	10
Acelerante de la vulcanización (DZ)	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	6,0	6,0	6,0	6,0
Bismaleimida	2,0	2,0	2,0	-
Cable de acero	Producto convencional	Producto de la invención	Producto de la invención	Producto de la invención
Módulo E' de almacenamiento (índice)	153	145	162	92
Factor δ de pérdida (índice)	92	91	89	93
Retención de Eb después del envejecimiento (%)	61	65	68	60
Propiedad de formación de velo después de 3 días	Buena	Buena	Buena	Buena
Fuerza de adhesión entre el caucho y el cable	80	90	80	50

*1: Sintetizado mediante un procedimiento del ejemplo 1 de la patente de EE.UU. 6.018.007

50

55

60

65

En las tablas 1 y 2, la sal de cobalto es naftenato, y el acelerante de la vulcanización es N,N'-diciclohexil-2-benzotiazolil sulfenamida (Noccelar DZ, marca registrada, manufacturado por Chemical Industrial Co. Ltd.), y la bismaleimida es N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida y el cable de acero (producto convencional) es un cable de acero convencional enchapado con latón (Cu: 63% en peso, Zn: 37% en peso, grosor de enchapado: al menos 15 nm) en el que el contenido de Cu en la superficie es 15-45% atómico, y el cable de acero (producto de la invención) es un cable de acero enchapado con latón de acuerdo con la invención (Cu: 63% en peso, Co en la región de la capa superficial: 0,5-5,0% atómico, grosor medio de enchapado: 0,13-0,3 μm), y el antioxidante es N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenileno diamina (Nocrac 6C, marca registrada, manufacturado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co. Ltd.).

Según se desprende de las tablas 1 y 2, el caucho de revestimiento que contiene una bismaleimida tiene una alta dureza y una propiedad de bajo calentamiento relativamente altas, resistencia al deterioro, propiedades de apariencia y adhesión y el caucho de revestimiento que contiene además el trans-polibutadieno tiene una mayor dureza y mejoras de las propiedades de bajo calentamiento así como resistencia al deterioro. Además, las propiedades de adhesión son mejores en el compuesto de caucho-cable de acero que contiene en el mismo los cables de acero enchapados en latón especificados.

ES 2 317 878 T3

Tal como se mencionó anteriormente, de acuerdo con la invención, se puede suministrar una composición de caucho que aumenta la dureza del caucho sin perjudicar las propiedades de bajo calentamiento, las propiedades de adhesión al acero y la resistencia al deterioro, así como cables de acero que son capaces de mejorar adicionalmente las propiedades de adhesión y compuestos de caucho y cable de acero hechos a partir de dicha composición de caucho y de dicho cable de acero. Además, la durabilidad del neumático puede mejorarse utilizando la composición de caucho-cable de acero de acuerdo con la invención.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un neumático que comprende un compuesto de caucho-cable de acero de un cable de acero y una composición de caucho, en el que la composición de caucho comprende al menos un ingrediente de caucho seleccionado entre caucho natural y cauchos de dieno sintéticos, y N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida en una cantidad de 0,1-5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ingrediente de caucho.

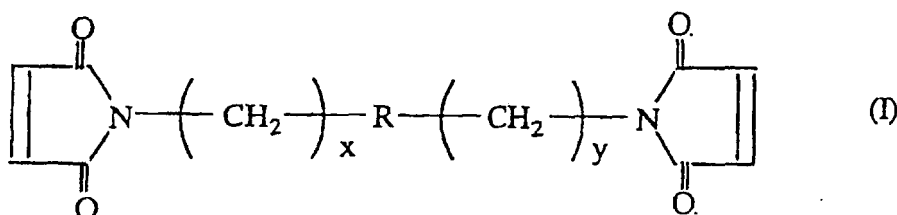
2. Un neumático como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que el ingrediente de caucho contiene no menos de un 50% en peso de caucho natural.

3. Un neumático como el reivindicado en la reivindicación 1 ó 2, en el que el cable de acero es un cable de acero monofilamento enchapado con latón que comprende un único filamento de acero enchapado con latón o un cable de acero de filamentos múltiples enchapados con latón obtenido retorciendo una pluralidad de filamentos de acero enchapados con latón, en el que el grosor medio del enchapado de latón es 0,13-0,30 μm .

4. Un neumático como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el cable de acero es un cable de acero monofilamento enchapado con latón que comprende un filamento de acero enchapado con latón o un cable de acero de filamentos múltiples enchapados con latón obtenido retorciendo una pluralidad de filamentos de acero enchapados con latón, en el que el diámetro del filamento de acero no es superior a 0,40 mm.

5. Un neumático que comprende un compuesto de caucho-cable de acero de un cable de acero y una composición de caucho, en el que la composición de caucho comprende al menos un ingrediente de caucho seleccionado entre caucho natural y cauchos sintéticos de dieno, un compuesto de bismaleimida en una cantidad de 0,1-5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ingrediente de caucho natural, y un trans-polibutadieno en una cantidad de 0,1-5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ingrediente de caucho natural.

6. Un neumático como el reivindicado en la reivindicación 5, en el que el compuesto de bismaleimida se representa mediante la siguiente fórmula general (I):



en la que R es un grupo aromático que tiene un número de carbonos de 6-18 o un grupo alquilaromático que tiene un número de carbonos de 7-24 y x e y son un entero de 0 a 3, respectivamente.

7. Un neumático como el reivindicado en la reivindicación 6, en el que el compuesto de bismaleimida es N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida.

8. Un neumático como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el ingrediente de caucho contiene no menos del 50% en peso de caucho natural.

9. Un neumático como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que el cable de acero es un cable de acero monofilamento enchapado con latón que comprende un filamento de acero enchapado con latón o un cable de acero de filamentos múltiples enchapados con latón obtenido retorciendo una pluralidad de filamentos de acero enchapados con latón, en el que el grosor medio del enchapado de latón es 0,13-30 μm .

10. Un neumático como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que el cable de acero es un cable de acero monofilamento enchapado con latón que comprende un filamento de acero enchapado con latón o un cable de acero de filamentos múltiples enchapados con latón obtenido retorciendo una pluralidad de filamentos de acero enchapados con latón, en el que el diámetro del filamento de acero no es superior a 0,40 mm.

FIG. 1

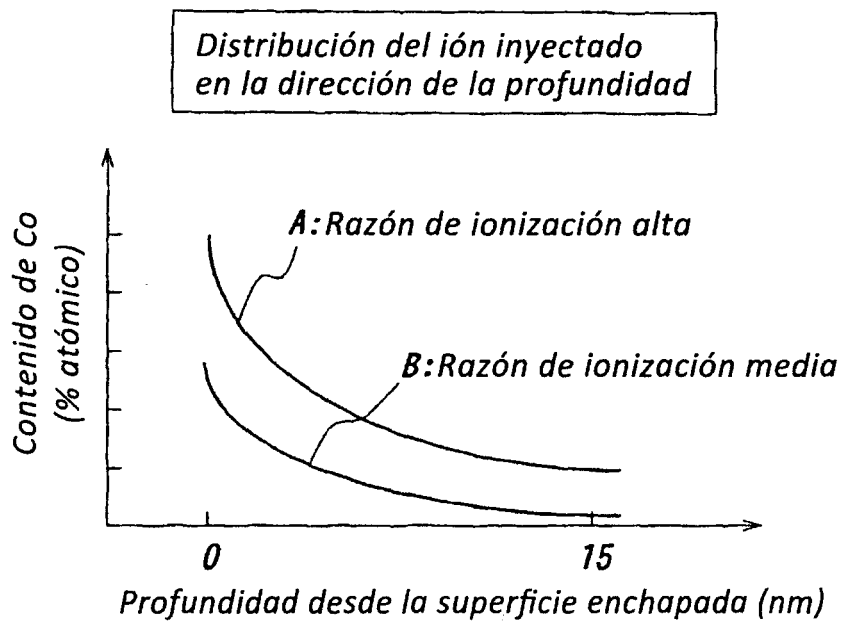


FIG. 2

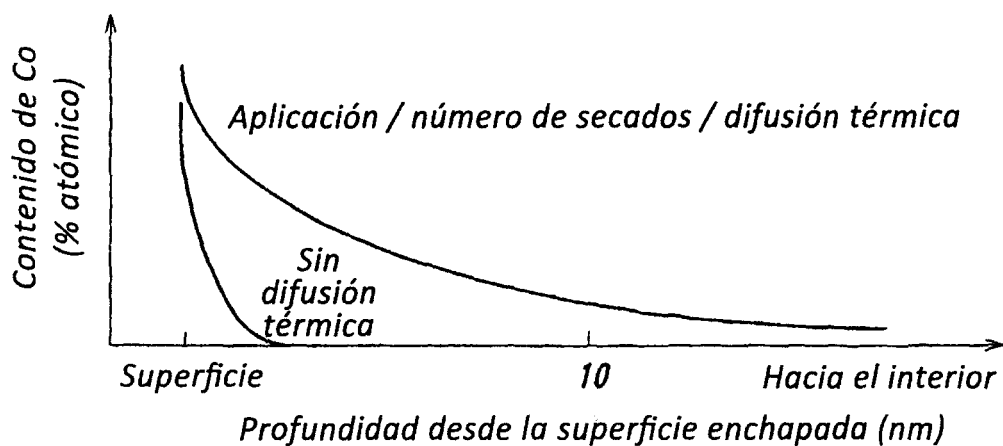


FIG. 3

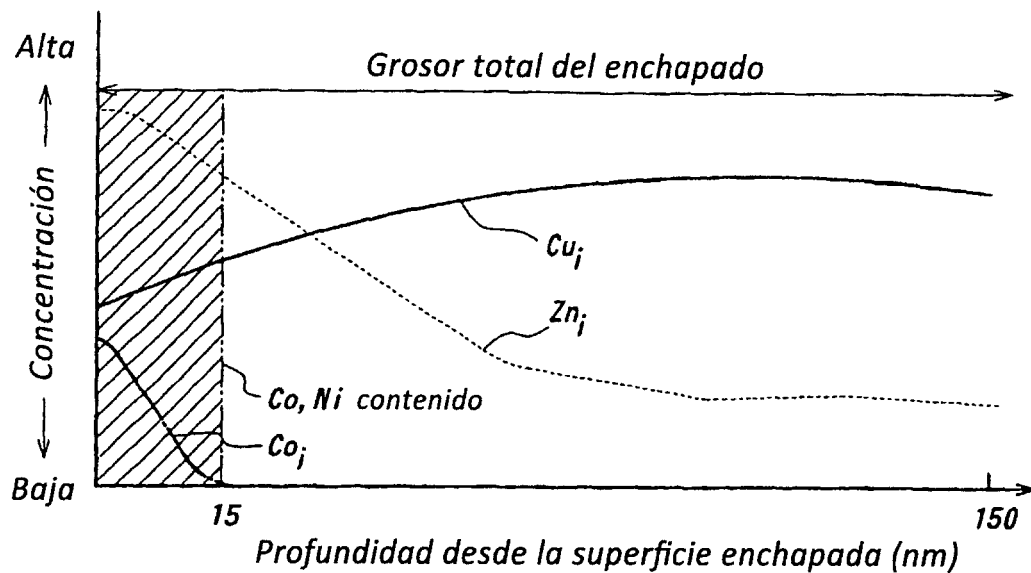


FIG. 4

