

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 681**

51 Int. Cl.:

C08L 15/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2008 E 08716607 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2134784**

54 Título: **Mezcla vulcanizable que comprende polímeros ramificados de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenados**

30 Prioridad:

29.03.2007 IT MI20070626

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

03.06.2013

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**VIOLA, GIAN TOMMASO;
SODDU, LUCA y
BACCHELLI, FABIO**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 405 681 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

Mezcla vulcanizable que comprende polímeros ramificados de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenados

5

[0001] La presente descripción se refiere a una mezcla vulcanizable con azufre, útil principalmente para bandas de rodadura de neumáticos.

10

[0002] Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición vulcanizable que comprende copolímeros aleatorios de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenados, que tienen una estructura que tiene nodos estadísticamente distribuidos en la macromolécula, a partir de los cuales se ramifican cadenas poliméricas; siendo el enlace entre dichos nodos y dichas ramas un enlace carbono-carbono.

15

[0003] La presente invención también se refiere a bandas de rodadura de neumáticos que pueden obtenerse a través de la vulcanización de la composición antes mencionada, presentando dichas bandas de rodadura de neumáticos propiedades dinámico-mecánicas mejoradas, en particular una baja resistencia a la rodadura y un suficiente agarre en húmedo. Se sabe que el comportamiento de un neumático en carretera, especialmente los neumáticos de automóvil, depende principalmente de la composición de la mezcla de las bandas de rodadura. En consecuencia, se están efectuando numerosos estudios para variar las composiciones del polímero elastomérico, las sustancias de carga y otros aditivos contenidos en la mezcla de las bandas de rodadura, con el fin de hallar composiciones cada vez más mejoradas.

20

25

[0004] También debería tenerse en cuenta que una mejora en una propiedad del neumático puede conducir a un deterioro de otras características. Es bien sabido, por ejemplo, que una mejora en el rendimiento sobre una superficie húmeda normalmente está vinculada con un deterioro en la resistencia a la rodadura.

30

[0005] Las mezclas normales que comprenden negro de carbón como material de refuerzo han resultado ser inadecuadas para obtener un equilibrio entre la resistencia a la rodadura y las propiedades de deslizamiento en húmedo.

35

[0006] Se han obtenido mejores resultados usando sílice como material predominante de refuerzo.

[0007] Sin embargo, a diferencia del negro de carbón, la sílice tiene la desventaja de tener una afinidad deficiente con el material elastomérico, con los consecuentes problemas de procesabilidad de la mezcla debido a la baja dispersibilidad de la sílice en el material elastomérico. Un primer problema a resolver cuando se usa sílice es, por lo tanto, disponer de una buena dispersión de la sílice en el caucho. Este problema puede resolverse usando un agente de acoplamiento basado en silano, modificando el caucho e incrementando la afinidad de la sílice para el caucho.

40

[0008] El documento EP-A-775725 describe una composición elastomérica bruta que comprende (i) por lo menos 30 phr (partes en peso, en referencia a 100 partes del caucho total) de un copolímero de estireno/butadieno parcialmente hidrogenado; (ii) sílice; (iii) un organo-silano como agente de acoplamiento. Una vez vulcanizada, esta mezcla produce bandas de rodadura de neumático con buenos rendimientos. Sin embargo, en el documento anterior, los enlaces entre las macromoléculas no son enlaces C-C sino enlaces C-heteroátomo (Si, O, Sn). Por lo tanto las condiciones de hidrogenación usadas provocan una degradación parcial de las moléculas, con una consecuente disminución en la viscosidad Mooney. Esto se debe probablemente a la interacción de los enlaces C-heteroátomo con los agentes alquilantes (por ejemplo, alquilos de Al, alquilos de Mg y alquilos de Li) que se usan para activar el metal de la serie de transición que normalmente se usa como catalizador de hidrogenación. Además, el uso de agentes de acoplamiento con capacidad de reaccionar con los terminales activos de las cadenas poliméricas (consistentes en dienilos de litio o estirilos de litio) provoca la formación de estructuras radiales del tipo estrella, en donde la longitud de las ramas es la misma si el polímero progenitor se ha sintetizado en un reactor discontinuo o diferente cuando el polímero progenitor se ha sintetizado en un reactor continuo; en este segundo caso, las moléculas con un peso molecular inferior están preferentemente acopladas, ya que las concentraciones molares relativas son más abundantes. El resultado es una ramificación insignificante desde un punto de vista reológico, en particular para lograr resultados importantes en términos de eficacia en la dispersión de las sustancias de carga durante la fase de preparación de la mezcla.

45

50

55

[0009] Se ha hallado que, usando un copolímero de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenado, que tiene una estructura ramificada, en la cual las moléculas están unidas mediante enlaces Carbono-Carbono y en donde la ramificación está principalmente orientada en las cadenas de peso molecular alto o muy alto, pueden obtenerse bandas de rodadura con propiedades mejoradas con respecto a las bandas de rodadura que se obtienen usando los copolímeros lineales que se describen en el documento EP-A-775725.

60

[0010] De acuerdo con lo anterior, la presente invención se refiere a una composición elastomérica bruta que comprende, siendo igual a 100 la cantidad total de elastómeros (a1) + (a2) contenidos en dicha composición:

- (a1) de 30 a 90% en peso de un copolímero elastomérico aleatorio de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenado;
- (a2) de 10 a 70% en peso, preferentemente de 20 a 60% en peso de uno o más cauchos de dieno;
- (b) de 10 a 150 phr, preferentemente de 15 a 120 phr de sílice;
- (c) de 0,1 a 20 phr de un agente de acoplamiento basado en silano;
- (d) de 0,1 a 10 phr de un agente vulcanizante;

caracterizándose la composición anterior porque el copolímero de dieno conjugado, con vinilareno, aleatorio, parcialmente hidrogenado tiene una estructura con nodos estadísticamente distribuidos en la molécula, desde los cuales se ramifican cadenas poliméricas; siendo un enlace carbono-carbono el enlace entre dichos nodos y dichas ramas. La concentración de dichos enlaces carbono-carbono está en el intervalo de $0,7 \times 10^{-7}$ a 3×10^{-7} moles/kg de polímero.

[0011] La composición elastomérica de la presente invención puede contener opcionalmente negro de carbón (e) en una cantidad de 10 a 150 phr.

[0012] El uso de phr (partes por cada 100 partes en peso de caucho) se corresponde con la manera normal de expresar la composición en la industria del caucho.

[0013] Los ejemplos típicos de vinilarenos son 2-vinilnafteno, 1-vinilnafteno, estireno y compuestos alquilados relativos. En la realización preferida, el vinilareno es estireno.

[0014] Los dienos conjugados son 1,3 dienos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de estos dienos son 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno (piperileno), 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 1,3-octadieno. En la realización preferida, los monómeros de dieno conjugados se seleccionan de entre 1,3-butadieno e isopreno, preferentemente 1,3-butadieno.

[0015] En la siguiente descripción, se hará referencia al estireno como un vinilareno típico y al butadieno como un dieno conjugado típico, aunque sin limitarnos a estos compuestos.

[0016] La expresión "copolímero aleatorio de estireno-butadieno" significa copolímeros de estireno-butadieno en los que el contenido de estireno en forma de bloques, con respecto al estireno unido, es del 10% o menos, medido a través del método de descomposición oxidativa descrito por I. M. Kolthoff et al. en *J. Polymer science*, vol. 1, página 429 (1946), o, más recientemente, por Viola et al. (*Sequence distribution of styrene-butadiene copolymers by ozonolysis, high performance liquid chromatographic and gas chromatographic-mass spectrometric techniques, J. Chromatography A*, 117 (1994)).

[0017] Los anteriores copolímeros aleatorios de estireno-butadieno (a1) tienen un contenido de estireno de 15 a 50% en peso, preferentemente de 20 a 45% en peso.

[0018] Tal como es sabido, el butadieno puede unirse a la cadena polimérica como enlace cis-1,4 (enlace cis), enlace trans-1,4 (enlace trans), enlace 1,2 (unidad de vinilo). El contenido de unidades de vinilo se define como la relación entre la cantidad de unidades de vinilo y la suma de los enlaces cis, trans y vinilo. El contenido de unidades de vinilo de la porción dieno del copolímero aleatorio de estireno-butadieno, antes de la hidrogenación parcial, es preferentemente de 10 a 80%, aún más preferentemente de 20 a 70%. El anterior contenido de unidad de vinilo se puede distribuir de manera uniforme a lo largo de la cadena polimérica, o se puede aumentar o disminuir a lo largo de la propia cadena.

[0019] La expresión "parcialmente hidrogenado" significa que el grado de hidrogenación de la parte de dieno del copolímero de estireno-butadieno es menor que el 100%. Preferentemente, del 20 al 89% de los enlaces dobles de la porción dieno, aún más preferentemente del 30 al 80%, debería estar hidrogenado.

[0020] El copolímero aleatorio de estireno-butadieno (a1) de la presente invención tiene un Peso Molecular Medio en Peso (M_w) de 50.000 a 1.000.000 y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1 a 10, preferentemente M_w es de 300.000 a 800.000 y M_w/M_n es de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 3. La viscosidad Mooney del polímero no extendido con aceite ML_{1+4} (100°C) es de 30 a 200, preferentemente de 50 a 150, mientras que el polímero correspondiente extendido con extendedores de aceite, preferentemente no aromático, tiene una viscosidad Mooney a 100°C dentro del intervalo de 30 a 120.

[0021] Por lo que a (a1) respecta, G. Viola (*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 35, 17-25 (1997)) muestra el posible mecanismo de formación de los elastómeros ramificados antes mencionados. El mecanismo

básico de formación de la estructura ramificada es del tipo radical y prevé la formación de macro-radicales tras la extracción de un protón alílico posicionado en un segmento de polibutadieno de la macromolécula, después de una reacción entre un radical alquilo que se forma mediante la reacción entre un haluro de alquilo (típicamente un bromuro de octilo) y butilo de litio. La extracción aleatoria del protón alílico de una macromolécula favorece la formación de macro-radicales caracterizados porque tienen un peso molecular mayor que M_n ; el acoplamiento posterior de dichos macro-radicales provoca la formación de estructuras ramificadas caracterizadas porque tienen una ramificación de cadena larga.

[0022] El grado de ramificación del copolímero (a1) está representado por el parámetro alfa (α) que es menor que 0,58, correspondiéndose dicho valor con un (co)polímero lineal. Debería recordarse que los (co)polímeros lineales tienen un valor alfa de 0,58, mientras que los (co)polímeros altamente ramificados, de acuerdo con la presente invención, tienen un valor alfa que va de 0,35 a 0,40. La definición de alfa (α) se encuentra en la fase experimental.

[0023] El componente (a2) de la composición de la presente invención, es decir, el caucho de dieno, es un elastómero seleccionado del grupo que comprende caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno, copolímero de isopreno-butadieno. Si se usa polibutadieno como componente (a2), es preferible que el mismo se seleccione de entre polibutadieno cis-1,4, y polibutadieno con alto contenido de vinilo (contenido de vinilo de 40 a 90%) y mezclas relacionadas. Cuando el componente (a2) es poliisopreno, es preferentemente un poliisopreno cis-1,4 con un porcentaje de cis-1,4 mayor que el 90% en peso.

[0024] El componente (a2) está dentro del intervalo de 10 a 70% en peso, preferentemente de 20 a 60% en peso, con respecto a la suma de (a1) + (a2).

[0025] Por lo que se refiere al componente (b) de la presente invención, es decir, sílice, puede usarse cualquier tipo de sílice, por ejemplo sílice anhídrica obtenida mediante precipitación a partir de silicato de sodio, con una dimensión que va de 20 a 80 nm, un área superficial de 35-150 m²/g. La cantidad de sílice está dentro del intervalo de 10 a 150 phr, preferentemente de 15 a 120 phr.

[0026] Por lo que se refiere al componente (c) de la presente invención, el mismo está compuesto por organosilano el cual puede interactuar tanto con la sílice como con el copolímero aleatorio de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenado, es decir, el componente (a1) de la composición de la presente invención. Normalmente es un trialcóxisilano o dialcoxisilano funcionalizados. En la realización preferida, el componente (c) tiene una de las tres fórmulas generales (E, F, G) que se indican seguidamente:



en donde R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, siendo las tres Rs iguales o diferentes; "n" representa un entero de 1 a 6, "m" representa un entero de 1 a 6;

X representa un grupo mercaptano, un grupo amina, un grupo vinilo, un grupo nitroso, un grupo imido, un átomo de cloro o un grupo epoxi;

Y representa un grupo ciano, un grupo N,N-dimetiltiocarbamoilo, un grupo mercaptobenzotriazol, o un grupo metacrilato.

[0027] Se prefieren organo-silanos que tienen por lo menos un átomo de azufre, en particular por su reactividad hacia el caucho parcialmente hidrogenado en la fase de vulcanización. En particular, se prefieren organo-silanos seleccionados de entre bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro; γ -mercaptopropil metoxisilano; 3-tiocianatopropil trietoxisilano; tetrasulfuro de trimetoxisilil propil mercaptobenzotriazol. La cantidad de agente de acoplamiento (c) está dentro del intervalo de 0,1 a 20 phr.

[0028] Por lo que respecta al agente vulcanizante (d), el mismo es azufre o un compuesto que contiene azufre. Los compuestos típicos que contienen azufre son monoclóruo de azufre, dicloruro de azufre, un disulfuro, un polisulfuro. El compuesto vulcanizante preferido es azufre. La cantidad de agente vulcanizante va de 0,1 a 10 phr. También se pueden usar un acelerador de la vulcanización, un activador y un agente reticulante junto con el agente vulcanizante. Los aceleradores de la vulcanización incluyen derivados de guanidina, amino-aldehídos, aldehídos de amoniaco, derivados de tiazol, compuestos de amido-sulfeno, tioureas, tiouram, ditiocarbamatos, xantatos.

[0029] Los activadores típicos son óxido de cinc y ácido esteárico.

[0030] Los ejemplos típicos de agentes reticulantes comprenden derivados de oxima, derivados nitrosos, poliaminas, además de un iniciador de radicales tal como un peróxido orgánico y un azo-derivado.

5 [0031] Debería indicarse que los componentes (b) y (c), es decir, la sílice y el agente de acoplamiento, se pueden sustituir por un compuesto (b+c) que se derive partir de la reacción de silano con sílice. En otras palabras, la mezcla de la presente invención puede contener, en sustitución parcial o total de la sílice y el silano, el producto de la reacción entre silano y sílice.

10 [0032] Con respecto al negro de carbón opcional, el mismo es el negro de carbón normal que se usa para reforzar elastómeros. La cantidad de negro de carbón va de 10 a 150 phr, preferentemente de 10 a 100 phr, aún más preferentemente de 15 a 80 phr. En la realización preferida, el negro de carbón tiene un área superficial específica, determinada por medio de absorción de nitrógeno, que va de 40 a 150 m²/g, y un número de absorción de DBP (ftalato de dibutilo), determinado según la ASTM-D-2414, que va de 70 a 180 ml/100 g. El negro de carbón está preferentemente en forma de partículas pequeñas que tienen una buena capacidad de absorción de aceite. Aún más preferentemente, es un negro de carbón en el cual se han introducido grupos -OH en la superficie, ya que estos grupos son reactivos con respecto al agente de acoplamiento de organo-silano.

20 [0033] Además, la composición elastomérica bruta de la presente invención puede contener, cuando sea necesario, agentes extendedores, agentes de refuerzo, sustancias de carga, antioxidantes, agentes anti-envejecimiento, absorbentes de luz UV, lubricantes, agentes espumantes, retardantes de llama, agentes antiestáticos, colorantes, plastificantes, coadyuvantes del proceso, retardantes de la reticulación prematura (*scorch*), y otros ingredientes.

25 [0034] El aceite del proceso puede usarse típicamente como extendedor. El extendedor de aceite puede ser del tipo parafina, nafteno o aromático y mezclas relativas, preferentemente no aromáticas. Los ejemplos típicos de aceites con un bajo contenido de compuestos aromáticos son aceites de MES (Solvato de Extracción Suave) o aceites de TDAE (Extracto Aromático Destilado y Tratado) en los cuales la cantidad de compuestos aromáticos es menor que el 20%. Los extendedores de aceite normalmente se adicionan en una cantidad que va de 10 a 50 partes de aceite por 100 partes de caucho, preferentemente de 20 a 40 partes de aceite por 100 partes de caucho.

30 [0035] Los materiales de refuerzo comprenden compuestos inorgánicos tales como carbonato de calcio activado, o compuestos orgánicos, tales como resinas con un alto contenido de estireno y resinas de fenol-formaldehído. Los anteriores materiales de refuerzo deberían estar incluidos en cantidades menores que 80 partes en peso por 100 partes de material elastomérico.

35 [0036] Los ejemplos típicos de sustancias de carga son carbonato de calcio, arcilla, talco, hidróxido de aluminio, tierra de diatomeas, sulfato de aluminio, sulfato de bario.

40 [0037] Los antioxidantes o agentes anti-envejecimiento comprenden derivados de aminas tales como difenilamina y p-fenilendiamina, derivados de quinolina e hidroquinona, monofenoles, difenoles, tiobisfenoles, fenoles impedidos, ésteres de ácido fosfórico. Estos compuestos, y mezclas relativas, se pueden usar dentro del intervalo de 0,001 a 10 partes en peso por 100 partes de material elastomérico.

45 [0038] Por lo que respecta a los otros materiales, estos son bien conocidos en la técnica y se pueden usar de acuerdo con los requisitos.

[0039] La mezcla bruta de la presente invención se puede preparar mezclando los componentes (a)-(d), posiblemente negro de carbón, y los agentes de formulación, usando el equipo típico adoptado para la mezcla de compuestos elastoméricos, por ejemplo, mezcladores de rodillos, un mezclador interno Banbury, extrusoras. A continuación se forma la mezcla y la misma se vulcaniza. La mezcla de los ingredientes puede efectuarse en una sola etapa o en varias pasadas. En este último caso, un primer método consiste, en primer lugar, en mezclar los componentes elastoméricos (a1) y (a2), la sílice (b) y el agente de acoplamiento (c) y posiblemente negro de carbón (e) y otros aditivos en un mezclador interno del tipo Banbury, y posteriormente el agente vulcanizante (d) y aceleradores en un mezclador de rodillos. En otro método, de nuevo con varias etapas, la sílice y el agente de acoplamiento se mezclan primero y se hacen reaccionar, y el producto de esta reacción se mezcla posteriormente con los elastómeros (a1) y (a2) y posiblemente negro de carbón, y finalmente con el agente vulcanizante.

60 [0040] Debería recordarse que la mayor o menor procesabilidad de los materiales elastoméricos, es decir, la velocidad y la eficacia con las cuales las sustancias de carga de refuerzo (en particular sílice y negro de carbón), y también los agentes vulcanizantes, los aceleradores y otros aditivos, se absorben y posteriormente se dispersan en el interior de la matriz de caucho, depende de las características visco-elásticas del material. Esta cuestión ha sido estudiada por Tokita N. y Pliskin I. (1973, *Rubber Chemistry and Technology*: Vol. 46, página 1.173), que identifican diferentes tipos

estructurales de macromoléculas que se comportan de modo diferente cuando se efectúa la operación de preparación de la mezcla. Sobre la base de estos estudios, es posible racionalizar un comportamiento conocido por la industria de la transformación por el cual polímeros con una distribución de peso molecular con un índice de dispersión $M_w/M_n < 1,3$ (y por lo tanto típico de la polimerización por lotes) presentan una dificultad considerable en la incorporación de las sustancias de carga, mientras que los polímeros que tienen una distribución de peso molecular con un índice de dispersión M_w/M_n que va de 1,8 a 2,5 presentan una buena procesabilidad. Esta característica puede mejorarse de forma adicional mediante la introducción de ramificaciones de cadena larga presentes de manera natural en los copolímeros de estireno-butadieno preparados en emulsión o generados, en el caso de copolímeros estadísticos de estireno-butadieno preparados en solución por medio de polimerización aniónica, por la reacción entre el extremo activo de la cadena con bromuros de alquilo (véase el documento US-A-6.858.683).

[0041] Una mejora en las características de procesabilidad, pretendida como comportamiento óptimo en la fase de mezcla del caucho con las diversas sustancias de carga y su posterior dispersión, requiere por lo tanto un polímero obtenido por medio de un proceso continuo (para disponer del compromiso correcto entre las propiedades elástica y viscosa, ilustrado mediante la relación M_w/M_n centrada en el valor de 2) en el que los extremos de cadena activos deben ser lo más numerosos posible para poder maximizar la eficacia de posibles reacciones tras la modificación con las cuales puedan introducirse ramificaciones.

[0042] En lo referente a la preparación de (a1), este se prepara en un proceso continuo que consta de tres etapas distintas, es decir:

- (A) preparación del copolímero aleatorio lineal de dieno conjugado, con vinilareno;
- (B) ramificación del copolímero aleatorio lineal obtenido en la etapa (A) mediante tratamiento con haluros de alquilo, preferentemente bromuros de alquilo;
- (C) hidrogenación parcial del copolímero aleatorio ramificado obtenido en la etapa (B).

[0043] La etapa (A) se describe en la solicitud de patente en tramitación con la presente, a nombre del mismo solicitante, MI 06 A 00385 (Solicitud de Patente Europea 07 003 216.4). Esta es una copolimerización realizada bajo condiciones isotérmicas en un disolvente de hidrocarburo, a una temperatura que va de 30 a 120°C, preferentemente de 50 a 110°C, aún más preferentemente de 80 a 110°C, en presencia de por lo menos un iniciador seleccionado de entre derivados de organo-litio, $R(Li)_x$ en donde R es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 8, y x es un entero de 1 a 4, y un modificador particular, compuesto por un éter quelante, típicamente 2-metoxietiltetrahidrofurano (THFA-etilo). El uso del modificador anterior es absolutamente necesario para evitar reacciones de terminación de las cadenas poliméricas. Otros detalles sobre el proceso anterior y los productos así obtenidos se proporcionan en la mencionada solicitud de patente en tramitación con la presente del mismo solicitante, MI 06 A 00385. Los ejemplos específicos de derivados de organo-litio son n-butilo de litio, n-propilo de litio, isobutilo de litio, t-butilo de litio, amilo de litio.

[0044] Por lo que respecta a la etapa (B), esta se efectúa de acuerdo con lo que se describe en el documento US-A-6.858.683. La etapa (B) puede efectuarse comenzando a partir del copolímero obtenido en la etapa (A) en la cual todos los centros activos están agotados. La etapa (B), sin embargo, se realiza preferentemente comenzando directamente a partir de la solución de polímero vivo obtenida al final de la etapa (A). De acuerdo con esta última técnica, al final de la copolimerización de dieno conjugado, con vinilareno, se adiciona a la solución polimérica una cantidad de alquilo de litio de la fórmula anterior $R(Li)_x$, de 1 a 4 veces molar con respecto a la cantidad de alquilo de litio usada en la etapa (A), seguido por una cantidad de R1-Br (siendo R1 un radical hidrocarbilo monofuncional C_1-C_{30} , preferentemente C_3-C_{10}) en ciertas relaciones con respecto al alquilo de litio total usado. Los ejemplos de compuestos de fórmula R1-Br son monobromometano, monobromoetano, monobromohexano, monobromooctano, monobrociclohexano, monobromobenceno. Las relaciones de R1-Br con respecto a la cantidad total de organo-litio presente en la solución polimérica van de 0,6/1 a 1/1.

[0045] Las etapas (A) y (B) pueden realizarse a temperaturas que van de 40 a 140°C, preferentemente de 60 a 120.

[0046] Con respecto a la etapa (C), es decir, la etapa de hidrogenación parcial del copolímero ramificado y aleatorio obtenido al final de la etapa (B), esta se realiza de la manera siguiente. Los procesos de hidrogenación parcial se llevan a cabo normalmente bajo condiciones suaves a una presión de 5-30 kg/cm² o menor, y temperaturas de 60-120°C o menores, preferentemente en presencia de organo-derivados de titanio de manera individual o en combinación con compuestos organometálicos de litio, magnesio o aluminio (véanse por ejemplo los documentos US-A-4.501.857; US-A-4.673.714; US-A-5.948.869).

[0047] La presente invención también se refiere, de forma más general, a productos vulcanizados preparados a partir de la composición de la presente invención. Los anteriores productos vulcanizados, particularmente aquellos según (a2), se seleccionan de polidienos con un alto contenido de unidades cis, y son particularmente adecuados para la construcción

de bandas de rodadura de neumáticos, particularmente para vehículos de motor, ya que presentan un agarre excelente sobre superficies húmedas o sobre hielo incluso si tienen una baja resistencia a la rodadura.

5 **[0048]** En términos generales, los resultados importantes obtenidos en la definición de las características microestructurales y de composición para la identificación de propiedades dinámicas óptimas de las bandas de rodadura bajo condiciones particulares de uso, parecen haber provocado hasta ahora algún tipo de estancamiento (paralización) técnico en la medida en la que las propiedades de agarre sobre superficies húmedas o en cualquier caso bajo condiciones de agarre reducido pueden obtenerse cambiando variables estructurales que provocan un aumento en la resistencia a la rodadura. Se sabe que (con el mismo Tg) el aumento en la fracción de estireno (y la consecuente disminución en el contenido de vinilo) en el copolímero SBR, provoca una mayor histéresis del caucho con un aumento consecutivo en el agarre, aunque un deterioro en la resistencia a la rodadura (véanse por ejemplo los valores de $\tan\delta$ medidos a 60°C y 1 Hz con un 5% de deformación indicados en la penúltima columna de la tabla 4). Por otro lado, la hidrogenación parcial de un material elastomérico, que confirma interacciones macromolécula-macromoleculares modificadas, provoca un incremento de la viscosidad Mooney, siempre que los fenómenos de degradación de la cadena polimérica estén activos, debido, como ya se ha mencionado, a la interacción de los agentes alquilantes que forman el catalizador de hidrogenación con enlaces carbono-heteroátomo (Si, O, Sn). También se sabe que la presencia de una fracción de moléculas ramificadas, todavía mejor si la ramificación es del tipo ramificación de cadena larga, favorece la dispersión de la sustancia de carga y en consecuencia provoca una mejora en las características elásticas del material.

20 **[0049]** También debería tenerse en cuenta que la respuesta dinámica requerida también recae en la interacción entre el copolímero de estireno-butadieno (a1) y el polidieno (a2) con un alto contenido de cis (polibutadieno y/o poliisopreno) que normalmente se usa en la construcción de bandas de rodadura de neumáticos. La compatibilidad de estos materiales disminuye al aumentar el contenido de estireno del copolímero de estireno-butadieno.

25 **[0050]** Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los copolímeros ramificados estadísticos de estireno-butadieno (a1), en particular aquellos que tienen un alto contenido de estireno, presentan una compatibilidad mejorada con polímeros de polidieno (a2), lo que hace posible preparar mezclas elastoméricas que, junto con el aumento en las propiedades de agarre, tienen valores de resistencia a la rodadura mucho mejores con respecto a las propiedades análogas medidas en copolímeros lineales. Además la presencia de ramificaciones de cadena larga provoca una mejora adicional en las propiedades dinámicas gracias a la dispersión óptima de las sustancias de carga durante la fase de preparación de la mezcla.

[0051] Los siguientes ejemplos se proporcionan para una mejor comprensión de la presente invención.

35 Ejemplos

Caracterización de copolímeros sintetizados

40 1. Determinación del estireno unido y la microestructura de polibutadieno.

[0052] El método se basa en el cálculo de las relaciones entre la intensidad de las bandas atribuibles a estireno y los tres isómeros de butadieno (trans, vinilo y cis); las áreas espectrales usadas para la determinación analítica, relativas a los isómeros cis, trans y 1,2 de butadieno y estireno resultan ser: 1.018 y 937 cm^{-1} para el isómero trans, 934 y 887 cm^{-1} para el isómero 1,2 (que se debe corregir debido a la interferencia del estireno), 800 y 640 cm^{-1} para el isómero cis y de 715 a 680 cm^{-1} para el estireno. La medición de las absorbancias en los puntos máximos y un conocimiento de los valores de los coeficientes de extinción, medidos en polímeros normalizados caracterizados por $^1\text{H-NMR}$, permite calcular la cantidad de las diversas estructuras de butadieno y la cantidad de estireno, mediante la ley de Lambert-Beer.

50 2. Determinación de la distribución de masa molecular (MWD).

[0053] La determinación de la distribución de masa molecular se efectúa mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) también conocida como cromatografía de exclusión, efectuada haciendo pasar una solución en THF del polímero, objeto del análisis, sobre una serie de columnas que contienen una fase sólida consistente en poliestireno reticulado con poros que presentan varias dimensiones.

Configuración instrumental:

[0054]

60 Cromatógrafo HP 1090
Disolvente THF
Temperatura 25°C

Columnas de gel PL 10⁵-10⁵-10¹-10³
 Detector de RI HP 1047 A

5 [0055] La determinación de la masa molecular se efectúa de acuerdo con el método de Calibración Universal usando los siguientes valores para k y α , con relación a la cantidad de estireno:

Estireno = 25%	k = 0,000389	$\alpha = 0,693$
Estireno = 30%	k = 0,000368	$\alpha = 0,693$
Estireno = 40%	k = 0,000338	$\alpha = 0,693$

10

[0056] 3. Determinación del peso molecular medio y medición del grado de ramificación mediante la técnica SEC/MALLS, de acuerdo con un método interno tomado del trabajo descrito en *Application Note, Nr. 9*, Wyatt Technology y Pavel Kratochvil, *Classical Light Scattering From Polymer Solutions, Polymer Science Library, 5. Elsevier Science Publishers B. V. 1987*. Acoplado un detector de difusión de la luz multi-ángulo (MALLS) con un sistema tradicional de elución SEC/RI, es posible efectuar de manera simultánea la medición absoluta del peso molecular y el radio de giro de las macromoléculas que se separan del sistema cromatográfico. La cantidad de luz difusa proveniente de una especie macromolecular en solución puede usarse de hecho directamente para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular de la dispersión está en correlación directa con las dimensiones promedio de la molécula en solución. La relación fundamental que se usa es la siguiente:

20

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2 A_2 c \quad (1)$$

en donde:

- K^* = constante óptica, que depende de la longitud de onda de la luz usada, el dn/dc del polímero, el disolvente usado
- M_w = peso molecular medio en peso
- c = concentración de la solución polimérica
- R_θ = intensidad de luz difusa medida con un ángulo θ
- P_θ = función que describe la variación angular de la luz difusa
- A_2 = segundo coeficiente virial del disolvente, igual a 1 para un ángulo θ igual a 0.

30

[0057] Para concentraciones muy bajas (típicas de un sistema SEC), 1 se reduce a

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad (2)$$

35 y efectuando la medición en varios ángulos, la extrapolación en el ángulo cero de la función K^*c/R_θ con relación a $\sin^2\theta/2$ proporciona directamente el peso molecular a partir del valor de intersección y el radio de giro de la pendiente.

[0058] Además, como esta medición se efectúa para cada franja del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como también del radio de giro.

40

[0059] Las dimensiones macromoleculares en la solución están directamente en correlación con su grado de ramificación: con el mismo peso molecular, cuanto menores sean las dimensiones de la macromolécula con respecto a la macromolécula lineal correspondiente, mayor será el grado de ramificación; en la medida en la que una macromolécula que tiene nodos en su interior (estructuras radiales y estructuras ramificadas) tiene, con el mismo peso molecular, un menor volumen hidrodinámico con respecto a una molécula lineal, la pendiente de la línea antes descrita (coeficiente α) será mayor o menor dependiendo del menor o mayor grado de interconexión de las estructuras. En particular, para macromoléculas lineales, el coeficiente de proporcionalidad entre el radio de giro y el peso molecular resulta ser igual a 0,58, mientras que para moléculas ramificadas dicho valor se hace progresivamente menor con un aumento en el número de nodos presentes en la macromolécula. Para proporcionar un ejemplo, el copolímero estadístico de estireno-butadieno preparado mediante polimerización de radicales en emulsión (E-SBR) tiene un valor α igual a 0,35-0,38.

50

[0060] La información referente a la macroestructura de un polímero se deduce cuantitativamente evaluando el índice de ramificación g_M , que se define, para cada macromolécula, como una relación entre el radio de giro cuadrático promedio de la macromolécula ramificada y el de la macromolécula lineal, con el mismo peso molecular:

55

$$g_{Mi} = \left[\frac{\langle r^2 \rangle_b}{\langle r^2 \rangle_i} \right]_{Mi} \quad (3)$$

[0061] El índice de ramificación promedio g_M representa el promedio de esta relación con respecto a la distribución de la masa molecular, y va de 0 a 1.

Configuración instrumental:

[0062]

Detector de RI HP 1047 A
Tecnología MALLS Wyatt mod. DAWN-DSP
Refractómetro diferencial KMX16-CROMATIX

4. Determinación de la presencia de secuencias y bloques de poliestireno

[0063] El método comprende una degradación química de copolímeros de estireno/butadieno mediante ozonólisis de los enlaces dobles de butadieno, seguido por reducción y elución HPLC de los oligómeros producidos, para obtener una evaluación cuantitativa de la distribución de las unidades de estireno en SBRs aleatorios y parcialmente aleatorios. La posibilidad de tener un doble detector de UV-MS permite efectuar la determinación cuantitativa como % ÁREA a partir de la representación gráfica de UV y simultáneamente un control de los pesos moleculares de la especie eluida.

5. Determinación de la viscosidad Mooney y Δ Mooney

[0064] La determinación de la viscosidad Mooney se efectuó a 100°C con un rotor L y tiempo (1+4); la variación en la viscosidad Mooney (Δ Mooney) se define como la diferencia en la viscosidad Mooney de la mezcla y del polímero bruto. La variación en la viscosidad Mooney, según se ha definido, forma un sistema de evaluación del grado de dispersión de la sustancia de carga en la mezcla elastomérica; cuanto mejor sea la dispersión, menor será el aumento en la viscosidad Mooney.

ASTM D1646

6. Determinación de las propiedades de tracción (alargamiento final, alargamiento de rotura, módulos):

ASTM D 412

7. Determinación de las características dinámicas ($\tan\delta$):

[0065] La medición del factor de amortiguamiento en correlación con la resistencia a la rodadura ($\tan\delta$ RR) se efectúa a 60°C, 5% de deformación a una frecuencia de 1 Hz, mientras que el valor de $\tan\delta$ en correlación con el agarre cuando se frena o en mezclas presentadas por la mezcla de las bandas de rodadura ($\tan\delta$ Húmedo) se mide a una temperatura de 0°C, a una frecuencia de 0,1 Hz y con una deformación establecida en el 0,1%.

Ejemplo comparativo 1 (LC1) - Preparación en continuo del copolímero lineal de estireno-butadieno (estireno 25%; 1,2 66%)

[0066] El experimento se realiza en dos reactores del tipo CSTR en serie, presentando cada uno de ellos un volumen de 100 litros, destinados a la copolimerización, seguido por un tercer reactor de 50 l para garantizar la conversión casi completa de los monómeros (> 95,5%); todos los reactores están equipados con un sistema de limpieza de paredes, que consiste en un rascador de paredes enterizo con el eje del agitador. La alimentación de los ingredientes en la reacción se efectúa mediante medidores de tipo másico. La mezcla de reactivos (ciclohexano, estireno, butadieno, modificador, consistente en THFA-metilo y agente antiincrustante) se prepara en un reactor agitado y bajo presión de nitrógeno, en una cantidad suficiente para garantizar una marcha significativa, manteniendo constante con el tiempo la composición de la alimentación de los reactivos. El iniciador (n-butilo de litio en una solución de hexano) se alimenta a la entrada del primer reactor. El primer reactor de polimerización es del tipo de ebullición; no se hace funcionar totalmente lleno, y parte del disolvente se condensa y se recicla hacia el reactor; en consecuencia la regulación de la presión del reactor caracteriza y regula la temperatura. Todos los ingredientes se alimentan desde el fondo del reactor; la variación de los tiempos de residencia se efectúa a través de una variación en los caudales de alimentación. Es posible un control adicional de la temperatura a través de la regulación de la temperatura del disolvente y de los monómeros en la entrada del primer reactor, usando intercambiadores de calor.

5 [0067] Se realizó una copolimerización de butadieno y estireno bajo las condiciones antes descritas, alimentando la solución, en hexano, de los monómeros que contenían 9% en peso de butadieno y 3% en peso de estireno, junto con una cantidad de THFA-metilo que es tal que mantiene la relación entre el litio y el agente de aleatorización dentro del intervalo de 5,3-5,7. La cantidad total de reactivos y disolvente se reguló de manera que el tiempo de residencia en el primer reactor resultó ser de 60 minutos. La cantidad de n-butilo de litio alimentada resultó ser igual a $0,024 \pm 0,003$ g por 100 g de la mezcla de monómeros (lo cual en lo sucesivo se denomina *phm*: por cada cien de monómeros) bajo las condiciones anteriores, a una temperatura de $57 \pm 2^\circ\text{C}$. Se obtuvo una conversión en el primer reactor igual a $75 \pm 5\%$, mientras que en el segundo reactor la conversión fue mayor que el 95%. Se hizo circular vapor en la camisa en una cantidad adecuada para mantener la temperatura dentro del intervalo de $57 \pm 2^\circ\text{C}$, con objeto de mantener la temperatura deseada en el segundo reactor, cuya velocidad de reacción es menor con respecto al primer reactor debido a la menor concentración de monómeros. En el tercer reactor, que también se mantuvo a una temperatura de $57 \pm 2^\circ\text{C}$, la reacción se completó y la conversión resultante fue mayor que el 96%.

15 [0068] En la salida del tercer reactor, se adicionó trimetilclorosilano a la solución polimérica, en una cantidad igual a 90% (en moles) del butilo de litio alimentado, para terminar los terminales activos del copolímero. Se adicionó a la solución polimérica un aceite no aromático TDAE usando un mezclador en línea, en una cantidad de $27,5 \pm 1,5\%$, junto con una mezcla de antioxidantes consistente en Irganox[®] 565 e Irgafos[®] 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho fuera igual a 0,1 y 0,4%, respectivamente.

20 [0069] El polímero se separó del disolvente por extracción (*stripping*) bajo un flujo de vapor y posteriormente se secó mecánicamente por medio de una extrusora. La medición de la distribución del peso molecular, realizada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) proporcionó un valor del peso molecular promedio en número M_n igual a 296.000 y un valor del índice de dispersión (M_w/M_n) igual a 2. El análisis GPC-MALLS proporcionó un valor de alfa igual a 0,58 típico de un polímero lineal. El análisis de IR proporcionó un contenido del 66,2% de unidades 1,2.

[0070] La demolición oxidativa del polímero, seguida por el análisis HPLC reveló la ausencia de bloques de estireno; la temperatura de transición vítrea (T_g) medida por análisis térmico diferencial (DSC) proporcionó un valor de $-19,8^\circ\text{C}$.

30 [0071] La viscosidad Mooney efectuada sobre el polímero extendido con aceite [ML (1+4) a 100°C], proporcionó un valor de 54.

[0072] La medición de la conversión se efectuó mediante la determinación cromatográfica de gases de los monómeros residuales en la solución polimérica. Las características del polímero obtenido se indican en la Tabla 1.

35

Ejemplo comparativo 2 (LC2)

Preparación en continuo del copolímero lineal de estireno-butadieno (estireno 40%; 1,2 40%)

40 [0073] El experimento se realizó en dos reactores del tipo CSTR en serie, presentando el primero un volumen de 100 litros, el segundo un volumen de 50 litros, suficiente para garantizar la conversión completa de los monómeros (>99%). Ambos reactores están equipados con un sistema de limpieza de paredes, consistente en un rascador de paredes enterizo con el eje del agitador. Se alimenta la mezcla de reactivos que contiene 7,2% en peso de butadieno y 4,8% en peso de estireno, regulando la temperatura de manera que la misma se mantenga en el primer reactor en un valor dentro del intervalo de $92 \pm 2^\circ\text{C}$. Se adicionaron junto con la mezcla de monómeros una cantidad de n-butilo de litio igual a $0,024 \pm 0,003$ phr y THFA-etilo en una cantidad tal para mantener la relación molar de THFA-etilo/Li dentro del intervalo de 6,2-6,5.

50 [0074] Se adicionó a la solución polimérica un aceite no aromático TDAE usando un mezclador en línea, en una cantidad de $27,5 \pm 1,5\%$, junto con una mezcla de antioxidantes consistente en Irganox[®] 565 e Irgafos[®] 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho fuera igual a 0,1 y 0,4%, respectivamente. Bajo estas condiciones se obtuvo un polímero, cuyo análisis se indica en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3 (LC3)

55

Preparación en continuo del copolímero lineal de estireno-butadieno (estireno 25%; 1,2 25%)

60 [0075] El experimento se realizó en dos reactores del tipo CSTR en serie, presentando el primero un volumen de 100 litros, el segundo un volumen de 50 litros, suficiente para garantizar la completa conversión de los monómeros (> 99%). Ambos reactores están equipados con un sistema de limpieza de paredes, consistente en un rascador de paredes enterizo con el eje del agitador. Se alimenta la mezcla de reactivos consistente en una solución en hexano que contiene un 9% en peso de butadieno y un 3% en peso de estireno, regulando la temperatura de manera que la misma se

mantenga en el primer reactor en un valor dentro del intervalo de $93 \pm 3^\circ\text{C}$. Una cantidad de n-butilo de litio igual a $0,024 \pm 0,003$ phr y THFA-etilo en una cantidad tal para mantener la relación molar de THF-etilo/Li dentro del intervalo de 2,3-2,7, se alimentaron junto con la mezcla de monómeros.

5 **[0076]** Se adicionó un aceite no aromático TDAE a la solución polimérica usando un mezclador en línea, en una cantidad de $27,5 \pm 1,5\%$, junto con una mezcla de antioxidantes consistente en Irganox[®] 565 e Irgafos[®] 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho fuera igual a 0,1 y 0,4%, respectivamente. Bajo estas condiciones se obtuvo un polímero, cuyo análisis se indica en la Tabla 1.

TABLA 1

Polím	T °C	THFA-Et/Li	M _w (10 ⁻³)	M _w /M _n	Estireno %	1,2 %	α	Conv.	Tg °C	M _L ^a
LC1	57 ±2	5,3-5,7	592	2	24,8	66,2	0,58	97,6	-19,8	54
LC2	92 ±2	6,2-6,5	600	2,3	41,3	39,9	0,56	98,3	-20,5	55
LC3	93 ±3	2,3-2,7	610	2,2	25,7	24,8	0,55	98,9	-50,2	56

α = viscosidad Mooney del polímero extendido con aceite

Ejemplo 4 (BC1) Preparación en continuo del copolímero ramificado de estireno-butadieno (estireno 25%; 1,2 65%)

15 **[0077]** Se realizó una copolimerización de butadieno y estireno, usando la misma configuración de equipos que se describió en el Ejemplo 1, alimentando una solución en hexano que contenía un 9% en peso de butadieno y un 3% en peso de estireno junto con una cantidad de THFA-etilo tal como para mantener la relación entre el litio y el agente de aleatorización dentro del intervalo de 5,3-5,7. La cantidad total de reactivos y disolvente se reguló de manera que el tiempo de residencia en el primer reactor fuera de 60 minutos. La cantidad de n-butilo de litio alimentada resultó ser igual a $0,024 \pm 0,003$ g por 100 g de la mezcla de monómeros. Bajo las condiciones anteriores, a una temperatura de $57 \pm 2^\circ\text{C}$, se obtuvo una conversión en el primer reactor igual a $75 \pm 5\%$, mientras que en el segundo reactor la conversión fue mayor que el 95%. Se hizo circular vapor en la camisa en una cantidad adecuada para mantener la temperatura dentro del intervalo de $62 \pm 2^\circ\text{C}$, con el fin de mantener la temperatura deseada en el segundo reactor, cuya velocidad de reacción es menor con respecto al primer reactor, debido a la menor concentración de monómeros. En el tercer reactor, también mantenido a una temperatura de $62 \pm 2^\circ\text{C}$, se completó la reacción y la conversión resultante fue mayor que el 98%.

30 **[0078]** Al final del tren de reacción, se adicionó una alícuota de butilo de litio igual a $0,05 \pm 0,03$ phm, usando un mezclador específico en línea, seguido por la adición de 0,150 phm de octilo de Br, siendo el tiempo de residencia en el mezclador una quinta parte del correspondiente en el primer reactor. Se adicionó a la solución polimérica un aceite no aromático TDAE usando un segundo mezclador en línea, en una cantidad de $27,5 \pm 1,5\%$, junto con una mezcla de antioxidantes consistente en Irganox[®] 565 e Irgafos[®] 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho fuera igual a 0,1 y 0,4%, respectivamente.

35 **[0079]** Las características del polímero se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 5 (BC2) Preparación en continuo del copolímero ramificado de estireno-butadieno (estireno 40%; 1,2 40%)

40 **[0080]** Se preparó un copolímero ramificado de estireno-butadieno bajo condiciones de síntesis análogas a las descritas en el Ejemplo 2, con un contenido de estireno igual a 40,5% y un contenido de vinilo igual a 40,2%, alimentando la mezcla de reactivos que contenía un 7,2% en peso de butadieno y un 4,8% en peso de estireno, y regulando las temperaturas para mantener una temperatura de $92 \pm 2^\circ\text{C}$ en el primer reactor. Una cantidad de n-butilo de litio igual a $0,024 \pm 0,003$ phr y THFA-etilo en una cantidad tal que se mantuviera la relación molar de THFA-etilo/Li dentro del intervalo de 6,2-6,5, se alimentaron junto con la mezcla de monómeros.

50 **[0081]** Al final del tren de reacción, se adicionó una alícuota de butilo de litio igual a $0,05 \pm 0,03$ phm, usando un mezclador específico en línea, seguido por la adición de 0,150 phm de octilo de Br, siendo el tiempo de residencia en el mezclador una quinta parte del correspondiente en el primer reactor. Se adicionó a la solución polimérica un aceite no aromático TDAE usando un segundo mezclador en línea, en una cantidad de $27,5 \pm 1,51\%$, con una mezcla de antioxidantes consistente en Irganox[®] 565 e Irgafos[®] 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho fuera igual a 0,1 y 0,4%, respectivamente.

55 **[0082]** Las características del polímero se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 6 (BC3) Preparación en continuo del copolímero ramificado de estireno-butadieno (estireno 25%; 1,2 25%)

5 **[0083]** Se preparó un copolímero ramificado de estireno-butadieno bajo condiciones de síntesis análogas a las descritas en el Ejemplo 3, con un contenido de estireno igual a 26,6% y un contenido de vinilo igual a 26,0%, alimentando una solución de hexano que contenía un 9% en peso de butadieno y un 3% en peso de estireno y regulando las temperaturas para mantener una temperatura dentro del intervalo de $93 \pm 3^\circ\text{C}$ en el primer reactor. Una cantidad de n-butilo de litio igual a $0,024 \pm 0,003$ phr y THFA-etilo en una cantidad tal que se mantuviera la relación molar de THFA-etilo/Li dentro del intervalo de 2,3-2,7, se alimentaron junto con la mezcla de monómeros. Al final del tren de reacción, se adicionó una alícuota de butilo de litio igual a $0,05 \pm 0,03$ phm, usando un mezclador específico en línea, seguido por la adición de 0,150 phm de octilo de Br, siendo el tiempo de residencia en el mezclador una quinta parte del correspondiente del primer reactor. Se adicionó a la solución polimérica un aceite no aromático TDAE usando un segundo mezclador en línea, en una cantidad de $27,5 \pm 1,5\%$, con una mezcla de antioxidantes consistente en Irganox[®] 565 e Irgafos[®] 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho fuera igual a 0,1 y 0,4%, respectivamente.

15 **[0084]** Las características del polímero se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

Polím.	T °C	THFA-Et/Li	M _w (10 ⁻³)	M _w /M _n	Estireno %	1,2 %	α	Conv.	T _g °C	M _L ^a
BC1	57 ± 2	5,3-5,7	600	2,2	25,2	65,2	0,51	97,6	-20,5	55
BC2	92 ± 2	6,2-6,5	615	2,5	40,5	40,2	0,52	98,3	-19,5	57
BC3	93 ± 3	2,3-2,7	590	2,4	26,6	26,0	0,51	98,9	-49,2	54

α = viscosidad Mooney del polímero extendido con aceite

Ejemplo comparativo 7 - Preparación de LCH1

20 **[0085]** Un copolímero de estireno-butadieno que contenía 25,5% de estireno y 65,8% de unidades de vinilo con un peso molecular M_w igual a 587.000 y un índice de dispersión M_w/M_n igual a 2,1, se preparó bajo las mismas condiciones de síntesis descritas en el Ejemplo 1.

25 **[0086]** Después de la adición de un agente de terminación consistente en trimetilclorosilano, alimentado en una relación molar igual a 0,8:1 con respecto al butilo de litio usado para la polimerización, se adicionó a la solución polimérica una suspensión de dicitlopentadienil dicloruro de titanio en hexano, en una cantidad tal que la cantidad de titanio metálico en referencia al caucho fue de 150 ppm. Una solución de diisobutilo de magnesio en hexano se adicionó a la solución que contenía el polímero y dicitlopentadienil dicloruro de titanio, en una cantidad tal que la relación entre Mg y Ti se redujo a dentro del intervalo de 1:1 - 2:1. La relación entre Mg y Ti no se determina de manera unívoca, sino que depende de diversos factores, tales como por ejemplo, el grado de vida residual de la solución polimérica o el posible exceso del agente de terminación. La cantidad óptima de diisobutilo de magnesio se regula por lo tanto durante la reacción de hidrogenación sobre la base de la tonalidad térmica de la reacción. La hidrogenación se realizó en un reactor en continuo con una relación de altura/diámetro igual a 5, equipado con un agitador axial y con un volumen de 50 litros a una temperatura de 100°C y una presión de 6 atmósferas totales. El control de la temperatura de la solución polimérica se efectúa haciendo pasar agua glicolada en una camisa situada en el exterior del reactor. Bajo las condiciones anteriores se obtiene un polímero parcialmente hidrogenado, con tiempos de residencia de 30 minutos (GI = 74,5%), cuyas características se indican en la Tabla 3.

40 **[0087]** En la salida del reactor de hidrogenación, se adicionó a la solución polimérica una mezcla consistente en los antioxidantes Irganox[®] 565 (0,1%) e Irgafos[®] 168 (0,5%). Después de la adición de los antioxidantes, se adicionó a la solución polimérica un extensor de aceite TDAE en una cantidad igual a $27,5 \pm 1,5\%$. Después de la adición del aceite, la solución polimérica se envió a recipientes agitados que contenían agua hirviendo calentada mediante la adición continua de vapor de agua para eliminar el disolvente; después de la separación del agua por paso sobre tamices, los grumos resultantes de caucho húmedo se envían para un secado mecánico consistente en extrusoras mecánicas. Las características del polímero se indican en la Tabla 3.

Ejemplos comparativos 8 y 9 - Preparación de LCH2 y LCH3

50 **[0088]** Se prepararon dos polímeros lineales en la misma configuración de síntesis descrita en los Ejemplos 2 y 3, uno con una composición que tenía un contenido de estireno igual a 40,8% y un contenido de vinilo igual a 40,3% (polímero progenitor de LCH2), y el otro con un contenido de estireno igual a 26,2% y un contenido de vinilo igual a 25,8% (polímero progenitor de LCH3). Estos polímeros, parcialmente hidrogenados en una configuración de equipos similar a la descrita en el Ejemplo 7, proporcionaron polímeros lineales parcialmente hidrogenados LCH2 y LCH3, a los cuales se les adicionó posteriormente aceite TDAE ($27,5 \pm 1,5\%$) junto con una mezcla consistente en los antioxidantes Irganox[®] 565 (0,1%) e Irgafos[®] 168 (0,5%). Las características del polímero se indican en la Tabla 3.

Ejemplo 10 - Preparación de BCH1, BCH2 y BCH3

5 [0089] Se prepararon tres polímeros ramificados en la misma configuración de síntesis usada para preparar los polímeros ramificados BC1, BC2 y BC3, cuya preparación se describe en los Ejemplos 4, 5 y 6. El primero tenía un contenido de estireno igual a 25,5% y un contenido de vinilo igual a 67,1% (polímero progenitor de BCH1), el segundo un contenido de estireno igual a 40,9% y un contenido de vinilo igual a 40,4% (polímero progenitor de BCH2), el tercero un contenido de estireno igual a 27,1% y un contenido de vinilo igual a 25,5% (polímero progenitor de BCH3). Los tres polímeros se hidrogenaron parcialmente tal como se describe en el Ejemplo 7. Se adicionó aceite TDAE (27,5 ± 1,5%) a los polímeros así preparados, junto con una mezcla consistente en los antioxidantes Irganox[®] 565 (0,1%) e Irgafos[®] 168 (0,5%). Las características del polímero se indican en la Tabla 3.

10

Ejemplo 11 - Preparación de BCH4

15 [0090] Se preparó un copolímero ramificado de estireno-butadieno bajo condiciones de síntesis análogas a las descritas en el Ejemplo 5, con un contenido de estireno igual a 40,8% y un contenido de vinilo igual a 40,6%, alimentando la mezcla de reactivos que contenía 7,2% en peso de butadieno y 4,8% en peso de estireno, y regulando las temperaturas para mantener una temperatura dentro del intervalo de 92 ± 2°C en el primer reactor. Una cantidad de n-butilo de litio igual a 0,024 ± 0,003 phr y THFA-etilo en una cantidad tal que se mantuviera la relación molar de THFA-etilo/Li dentro del intervalo de 6,2-6,5, se alimentaron junto con la mezcla de monómeros. Al final del tren de reacción, se adicionó una alícuota de butilo de litio igual a 0,05 ± 0,03 phm, usando un mezclador específico en línea, seguido por la adición de 20 0,150 phm de octilo de Br, siendo el tiempo de residencia en el mezclador una quinta parte del correspondiente en el primer reactor, y posteriormente una suspensión de dicitopentadienil dicloruro de titanio en hexano, en una cantidad tal que la cantidad de titanio metálico en referencia al caucho fue de 150 ppm. Una solución de diisobutilo de magnesio en hexano se adicionó a la solución que contenía el polímero y el dicitopentadienil dicloruro de titanio, en una cantidad tal que la relación entre Mg y Ti se redujo a dentro del intervalo de 1:1 - 2,5:1. La relación entre Mg y Ti no se determina de 25 manera unívoca, sino que depende de varios factores tales como, por ejemplo, el grado de vida residual de la solución polimérica o el posible exceso de agente de ramificación. Por lo tanto, la cantidad óptima de diisobutilo de magnesio se regula durante la reacción de hidrogenación sobre la base de la tonalidad térmica de la reacción. La hidrogenación se realizó en un reactor en continuo con una relación de altura/diámetro igual a 5, equipado con un agitador axial y con un volumen de 50 litros a una temperatura de 100°C y una presión de 6 atmósferas totales. El control de la temperatura de 30 la solución polimérica se efectúa haciendo pasar agua glicolada en una camisa situada en el exterior del reactor. Se obtiene un polímero parcialmente hidrogenado bajo las condiciones anteriores, con tiempos de residencia de 15 minutos (GI = 44,1%), cuyas características se indican en la Tabla 3.

35 [0091] Usando un segundo mezclador en línea, se adicionó aceite no aromático TDAE a la solución polimérica, en una cantidad igual a 27,5 ± 1,5%, junto con una mezcla de antioxidantes consistente en Irganox[®] 565 e Irgafos[®] 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho resultó ser igual a 0,1 y 0,4%, respectivamente.

Ejemplo comparativo 12 - Preparación de BCH5

40 [0092] Se prepara un copolímero ramificado en la misma configuración de síntesis descrita en el Ejemplo 11, que contenía una cantidad de estireno igual a 40,9%, el cual se somete a hidrogenación de acuerdo con lo que se describe en el Ejemplo 11 con un tiempo de residencia de 45 minutos y un GI final igual a 90%. Posteriormente se adiciona al polímero un 27,5 ± 1,5% de aceite TDAE, junto con una mezcla de antioxidantes consistente en Irganox[®] 565 e Irgafos[®] 168 en una cantidad tal que su contenido en el caucho resultó ser igual a 0,1 y 0,4%, respectivamente.

45

[0093] Las características del polímero se indican en la Tabla 3.

TABLA 3

	M _w (10 ⁻³)	M _w /M _n	Estireno %	GI %	α	Tg (°C)	M _L ^a
LCH1	598	2,2	25,2	74,5	0,58	-20,2	77
LCH2	605	2,8	40,5	73,9	0,56	-23,5	85
LCH3	617	2,4	26,6	75,5	0,55	-49,2	70
BCH1	610	2,3	25,2	76,2	0,51	-21,1	75
BCH2	625	2,9	40,5	75,2	0,52	-24,2	93
BCH3	598	2,5	26,6	74,4	0,51	-50,1	76
BCH4	630	2,9	40,5	44,1	0,52	-23,1	78
BCH5	611	3	40,5	89,8	0,53	-25,3	100
α = viscosidad Mooney del polímero extendido con aceite							

50 [0094] La Tabla 3 anterior indica los datos relativos a los copolímeros (a1) de la presente invención (de BCH1 a BCH4) junto con los datos relativos a copolímeros lineales hidrogenados excluidos de la presente invención (LCH1 - LCH3) y

un copolímero ramificado con un grado excesivo de hidrogenación, que también se excluye de la presente invención (BCH5).

5 [0095] Un examen de los datos de la Tabla 3, si se comparan con los relativos a polímeros análogos no hidrogenados, muestra que la reacción de hidrogenación provoca un aumento en la viscosidad Mooney en todos los polímeros, independientemente de su composición inicial.

10 [0096] Junto con un aumento en la viscosidad Mooney, también se produce un incremento moderado en el valor del índice de polidispersión M_w/M_n . Los valores de T_g permanecen sustancialmente centrados en valores muy cercanos a los medidos para los polímeros no hidrogenados. Además, el análisis DSC no revela ningún calor de fusión debido a la posible presencia de microcristalinidades de polietileno posiblemente presentes y que se derivan de la hidrogenación de secuencias de polibutadieno polimerizadas en la posición 1,4.

15 Evaluación de polímeros brutos y vulcanizados

[0097] Se prepararon mezclas técnicas usando los polímeros LC1 a BCH5, cuyas características se indican en las tablas 1, 2 y 3, adoptando como base inorgánica una sílice funcionalizada (Coupsil 8113 GR) de acuerdo con la siguiente formulación:

- 20
- SBR extendido con aceite 103 phr
 - Polibutadieno alto en cis (Neocis BR40) 34,5 phr
 - Coupsil[®] 8113 GR: 87,5 phr (producto de reacción entre bis(trietoxisilil propil)polisulfuro y sílice precipitada)
 - Santoflex[®]13: 1 phr
 - Anox[®]HB: 1 phr

25

 - Óxido de cinc: 2,5 phr
 - Ácido esteárico: 1 phr
 - Rowax[®]721: 1,5 phr
 - Difenilguanidina (DPG): 2 phr
 - N-ciclohexil-2-benzotiacil sulfenamida (CBS): 1,7 phr

30

 - Azufre: 1,4 phr
 - Polyplastol[®]19: 3 phr

35 [0098] Los diversos ingredientes se mezclaron en un mezclador Brabender con una cámara de 350 cc y rotores de tipo Banbur a una temperatura inicial de 60°C y una temperatura de descarga (6 minutos de ciclo de mezcla) de 150°C. El agente acelerador se adicionó a continuación en un mezclador abierto seguido por una homogeneización durante un total de 6 minutos.

[0099] El proceso de vulcanización se efectuó moldeando las muestras de prueba durante 40 minutos a 151°C.

40 [0100] Los resultados de las caracterizaciones efectuadas en las mezclas brutas y vulcanizadas se indican en la Tabla 4.

TABLA 4

Muestra	Mezcla bruta		Mezcla vulcanizada				
	Mezcla Mooney	Δ Mooney	Módulo 200%	Resistencia final a la tracción (CR) MPa	Alargamiento final (AR)%	tan δ RR	tan δ Húmedo
LC1	105	51	5,1	13,4	340	0,290	0,201
LC2	101	46	4,2	15,1	420	0,293	0,209
LC3	100	44	4,1	15,3	410	0,255	0,160
BC1	95	40	3,6	16,6	420	0,262	0,185
BC2	94	37	3,5	16,9	440	0,264	0,203
BC3	92	38	3,3	17,0	450	0,235	0,181
LCH1	114	60	6,0	17,3	390	0,298	0,203
LCH2	142	57	5,7	17,9	410	0,299	0,201
LCH3	128	58	5,8	17,8	400	0,269	0,175
BCH1	104	46	5,3	18,0	440	0,290	0,195
BCH2	137	44	5,2	18,2	460	0,260	0,215

Muestra	Mezcla bruta		Mezcla vulcanizada				
	Mezcla Mooney	Δ Mooney	Módulo 200%	Resistencia final a la tracción (CR) MPa	Alargamiento final (AR)%	tan δ RR	tan δ Húmedo
BCH3	118	42	5,1	18,3	450	0,250	0,186
BCH4	115	37	4,8	17,9	450	0,255	0,213
BCH5	151	51	6,2	18,5	480	0,356	0,185

Comentarios sobre la Tabla 4

Compuesto basado en el polímero progenitor

5

[0101] Los polímeros lineales con una distribución del peso molecular no demasiado amplia (LC1, LC2, LC3) provocan una fase de humectación rápida en la fase de incorporación de la sustancia de carga, pero una dispersión menos eficaz de la misma debido a una insuficiente acción de cizalladura sobre los agregados de las partículas. Una consecuencia directa de esto es el valor de Δ Mooney generalmente alto que, como ya se ha especificado, representa una medición de la eficacia con la que la sustancia de carga se ha dispersado; la menor dispersión de la sustancia de carga provoca un deterioro de las características del producto vulcanizado, en particular una menor resistencia final a la tracción y también en las propiedades dinámicas; los valores de tan δ asociados a la medición de la resistencia a la rodadura revelan de hecho características típicas de una mezcla histerética (LC1 y LC2); en el caso de LC3, el menor valor de Tg crea un buen valor de resistencia a la rodadura, asociado, sin embargo, a un valor inaceptable de agarre en húmedo.

10

15

[0102] La introducción de ramificaciones (BC1, BC2, BC3) mejora el comportamiento en la fase de dispersión de la sustancia de carga tal como se muestra por medio de los valores de Δ Mooney; en consecuencia se observan valores más altos con respecto a la resistencia final a la tracción y, desde un punto de vista dinámico, una mejora en la tan δ asociada a la medición de la resistencia a la rodadura. Las características elásticas mejoradas del material se reflejan en el valor de tan δ asociado a la medición del agarre que experimenta un cambio en una dirección que deteriora estas características. De manera análoga con los correspondientes polímeros lineales que tienen composiciones idénticas (BC1 con respecto a LC1 y BC2 con respecto a LC2), el mayor contenido de estireno provoca, con la misma Tg, un aumento en las características histeréticas del material. Los diferentes valores de resistencia a la rodadura y de agarre en húmedo medidos sobre el polímero BC3 pueden atribuirse a la menor temperatura de transición vítrea que, como en el caso del polímero lineal que tiene una composición idéntica (LC3), provoca un cambio en las propiedades hacia un comportamiento más elástico; esto tiene un efecto beneficioso sobre la resistencia a la rodadura, pero con características de agarre que siguen siendo insuficientes.

20

25

[0103] En resumen, en el caso de polímeros no hidrogenados, se observa una mejora general en las características elásticas, debido a la mejor dispersión de la sustancia de carga en el paso de polímero lineal a polímeros ramificados; el valor de Tg centrado en -20°C representa un valor de compromiso para la obtención de materiales para los cuales valores de resistencia a la rodadura suficientemente buenos vienen acompañados de valores de agarre en húmedo suficientemente buenos. Si el anterior valor de Tg se alcanza aumentando el contenido de estireno en detrimento de la unidad de vinilo (compárense BC2 y LC2), las características histeréticas se ven favorecidas con respecto a los polímeros en los cuales el valor de Tg centrado en -20°C se alcanza con un contenido de unidades de vinilo > 60% (compárense los polímeros LC1 y BC1). El polímero con una Tg baja en las variantes lineal y modificada (LC3 y BC3) presenta, como ya se especificó, excelentes propiedades de baja resistencia a la rodadura, pero propiedades completamente insatisfactorias de agarre en carretera.

30

35

Compuesto basado en polímero hidrogenado

40

[0104] La hidrogenación parcial de SBR con una composición, microestructura y macroestructura diferentes, provoca (además de un incremento observado en la viscosidad Mooney), una mejora general en las propiedades mecánicas de la matriz polimérica, transfiriéndose esta mejora a las propiedades de la mezcla.

45

[0105] El aumento en la viscosidad Mooney del polímero parcialmente hidrogenado no favorece la fase de humectación; para demostrar esto, debería efectuarse una comparación de los valores más altos de Δ Mooney de los polímeros lineales hidrogenados (LCH1, LCH2, LCH3) con los polímeros ramificados hidrogenados análogos (BCH1, BCH2, BCH3). La dispersión más deficiente provoca valores más bajos de las características mecánicas de los productos lineales hidrogenados (LCH1, LCH2, LCH3) con respecto a los correspondientes polímeros ramificados hidrogenados (BCH1, BCH2, BCH3); en todos los casos estos valores son mejores que los valores correspondientes de la serie lineal no hidrogenada (LCH1, LCH2, LCH3) y los polímeros ramificados no hidrogenados (BCH1, BCH2, BCH3). La complicada fase de humectación es probablemente la causa de los altos valores de tan δ asociados a la resistencia a la rodadura para los polímeros lineales LCH1, LCH2; también en este caso, debido a la baja Tg del polímero, los valores

50

- de resistencia a la rodadura de LCH3 son extremadamente buenos (incluso si son inferiores a la referencia ramificada que tiene la misma composición BCH3), pero están asociados a los valores de $\tan\delta$ correspondientes a un agarre insuficiente. La introducción de ramificaciones que mejoran considerablemente la procesabilidad del material permite obtener excelentes valores de resistencia a la rodadura, asociados sin embargo a valores de agarre en húmedo igualmente buenos, tal como se muestra por medio de los valores de $\tan\delta$ a 0°C y 0,1 Hz con una deformación igual al 0,1% cuando la composición y la microestructura identifican una Tg centrada en -20°C (BCH1 y BCH2); cuando la Tg es menor, los buenos valores de resistencia a la rodadura no se corresponden con valores de histéresis igualmente buenos. El elastómero con una composición que tiene un contenido de estireno igual al 40,5% (BCH2) presenta, con la misma Tg, mejores valores de agarre que el correspondiente BCH1, debido a la mayor cantidad de estireno.
- 5
- 10 **[0106]** La modificación del grado de hidrogenación provoca una variación moderada en las propiedades del caucho si esta modificación se efectúa dentro del intervalo de 30 a 80% en referencia solamente a la parte de dieno del copolímero.
- 15 **[0107]** El comportamiento de los dos polímeros de referencia BCH4 y BCH5 demuestra lo que se ha indicado anteriormente.
- 20 **[0108]** En el BCH4, un grado de hidrogenación (GI = 44%) con respecto a BCH2 provoca una variación moderada en las características mecánicas y las características dinámicas de la mezcla con el polidieno; este último muestra un ligero deterioro en la capacidad de agarre sobre una superficie resbaladiza, pero se compensa con otra ligera mejora en la resistencia a la rodadura.
- 25 **[0109]** Una saturación excesiva con hidrógeno de los enlaces dobles (BCH5, GI = 89,9), por el contrario, provoca un deterioro claro en las características mecánicas (módulo alto a 200%) junto con valores de resistencia a la rodadura inusualmente altos, lo que sugiere una posible sobrevulcanización de la fase de polidieno.
- 30 **[0110]** En resumen, se ha observado que para aplicaciones en las cuales se requiere un equilibrio óptimo entre las propiedades de resistencia a la rodadura y de agarre sobre una superficie húmeda o en presencia de hielo, una composición que contenga un polidieno con un alto contenido de unidades cis 1,4 y SBR ramificado que contenga un 40% de estireno y una Tg centrada en -20°C (con un grado de hidrogenación que va de 80 a 30% con relación a la parte de dieno) presenta las mejores características.

REIVINDICACIONES

1. Composición elastomérica bruta que comprende, siendo iguales a 100 las partes totales de los elastómeros (a1) + (a2) contenidas en la composición anterior:
- 5
- (a1) de 30 a 90% en peso de un copolímero elastomérico aleatorio de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenado;
- (a2) de 10 a 70% en peso, preferentemente de 20 a 60% en peso, de uno o más cauchos de dieno;
- 10
- (b) de 10 a 150 phr de sílice, preferentemente de 15 a 120 phr, de sílice;
- (c) de 0,1 a 20 phr de un agente de acoplamiento basado en silano;
- (d) de 0,1 a 10 phr de un agente vulcanizante;
- caracterizándose la anterior composición porque el copolímero aleatorio de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenado tiene una estructura que tiene nodos distribuidos estadísticamente a lo largo de la macromolécula, desde los cuales se ramifican cadenas poliméricas, siendo el enlace entre dichos nodos y dichas ramas un enlace carbono-carbono.
- 15
2. Composición elastomérica bruta según la reivindicación 1, en la que el vinilareno es estireno y el dieno conjugado es 1,3-butadieno.
- 20
3. Composición elastomérica bruta según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el copolímero elastomérico aleatorio de dieno conjugado, con vinilareno, tiene un grado de hidrogenación de los enlaces dobles de la porción de dieno que va de 20 a 89%, preferentemente de 30 a 80%.
- 25
4. Composición elastomérica según las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero elastomérico aleatorio de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenado, tiene un contenido de vinilareno que va de 15 a 50% en peso, un peso molecular medio en peso (M_w) que va de 50.000 a 1.000.000, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) que va de 1 a 5, una viscosidad Mooney ML_{1+4} (100°C) que va de 30 a 200, una Tg que va de -100°C a 0°C, un contenido de vinilo, antes de la hidrogenación, que va de 10 a 80%.
- 30
5. Composición elastomérica según la reivindicación 4, en la que el copolímero elastomérico aleatorio de dieno conjugado, con vinilareno, parcialmente hidrogenado tiene un contenido de vinilareno que va de 20 a 45% en peso, un peso molecular medio en peso (M_w) que va de 300.000 a 800.000, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) que va de 1 a 3, una viscosidad Mooney ML_{1+4} (100°C) que va de 50 a 150, una Tg que va de -80°C a 0°C, un contenido de vinilo, antes de la hidrogenación, que va de 20 a 70%.
- 35
6. Composición elastomérica según la reivindicación 1, en la que el agente de acoplamiento es un trialcoxisilano o un dialcoxisilano funcionalizados.
- 40
7. Composición elastomérica según la reivindicación 1, en la que el agente vulcanizante se selecciona de entre uno o más compuestos que contienen azufre.
- 45
8. Composición elastomérica según la reivindicación 1, caracterizada porque adicionalmente contiene una cantidad de negro de carbón que va de 10 a 150 phr.
9. Composición elastomérica según la reivindicación 1, en la que el polímero de elastomérico (a1) tiene un valor de alfa (α) menor que 0,58, según se determina de acuerdo con el método dado a conocer en la descripción.
- 50
10. Bandas de rodadura de neumáticos obtenidas mediante la vulcanización de cualquiera de las composiciones elastoméricas de 1 a 7.