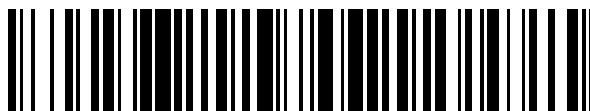


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 816**

51 Int. Cl.:

C08L 15/00 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01)
C08C 19/20 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)
C08C 19/34 (2006.01)
C08C 19/36 (2006.01)
C08L 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011** **E 11708261 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014** **EP 2547728**

54 Título: **Neumático y composición de caucho que contiene un polímero injertado**

30 Prioridad:

18.03.2010 FR 1051959

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

23.09.2014

73 Titular/es:

**COMPAGNIE GÉNÉRALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN (50.0%)
12 Cours Sablon
63000 Clermont-Ferrand, FR y
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**ARAUJO DA SILVA, JOSÉ CARLOS;
FAVROT, JEAN-MICHEL;
MATMOUR, RACHID;
SALIT, ANNE FRÉDÉRIQUE y
SEEBOTH, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

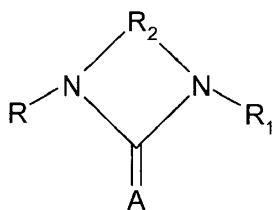
ES 2 497 816 T3

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).

DESCRIPCION

Neumático y composición de caucho que contiene un polímero injertado

- 5 La presente invención se refiere a un neumático que comprende una composición de caucho a base de al menos un elastómero diénico, una carga reforzante, un agente de reticulación química y al menos un agente modificador particular.
- En el campo de la fabricación de los neumáticos y en particular de la formulación de las composiciones a base de caucho en contacto con el suelo, denominadas bandas de rodadura, se busca encontrar generalmente el mejor compromiso posible entre las prestaciones antagonistas tales como la resistencia al rodamiento y la capacidad del neumático para aceptar ciertas deformaciones de manera provisional.
- 10 En particular, se desea que los materiales que constituyen las bandas de rodadura presenten una buena rigidez a bajas y medias deformaciones, de manera a asegurar principalmente una resistencia baja a la rodadura, siendo a la vez aptos para aceptar ciertas deformaciones de manera reversible y sin degradarse bajo el efecto de tensiones o deformaciones más importantes. Dicho de otra manera, se desea disponer de una material que, a la vez que sea rígido a las bajas y medias deformaciones, presente un alargamiento en la rotura o una tensión de rotura elevados.
- 15 Es bien sabido que la reticulación química de los elastómeros les confiere buenas propiedades mecánicas y térmicas. La reticulación química se caracteriza por el establecimiento de enlaces químicos covalentes entre las cadenas de polímeros. Existen numerosos métodos de reticulación química. Los métodos más utilizados son aquellos a base de compuestos de azufre, útiles para la reticulación de materiales elastómeros que contienen insaturaciones en sus cadenas principales. Otro método muy utilizado es la reticulación química con peróxidos.
- 20 Sin embargo, cuando el número de enlaces covalentes entre las cadenas de polímeros (densidad de reticulación) aumenta, la rigidez a las deformaciones bajas y medias aumenta, pero el alargamiento en la rotura disminuye. Inversamente, si la densidad de reticulación disminuye, el alargamiento en la rotura aumenta, pero la rigidez a las deformaciones bajas y medias disminuye.
- 25 El solicitante ha descubierto que el compromiso entre una buena rigidez a la deformación baja y media y un alargamiento en la rotura elevado podía obtenerse al introducir en el elastómero una densidad específica de los enlaces no covalentes entre las cadenas.
- La presencia de enlaces no covalentes entre las cadenas se denomina generalmente reticulación física o reticulación reversible. La reticulación física puede obtenerse funcionalizando la cadena del polímero con moléculas químicas capaces de asociarse entre ellas vía interacciones físicas no permanentes tal como interacciones iónicas, enlaces de hidrógeno, interacciones iones-dipolo y dipolo-dipolo.
- 30 Cuando tal elastómero se formula en una composición de caucho en presencia de un sistema de reticulación química, aparecen enlaces covalentes entre las cadenas de elastómero, que vienen a añadirse a los enlaces no covalentes.
- 35 Se entiende en el texto que sigue por "tasa de agente modificador" presente en una composición de caucho, expresado en porcentaje molar, el número de moléculas de agente modificador presentes en la composición por cien restos de elastómero diénico de la composición, se trate o no indiferentemente de restos diénicos o no diénicos.
- Por ejemplo, si la tasa de agente modificador de un SBR es de 0,20% molar, esto significa que habrá 0,20 moléculas de agente modificador para cada 100 restos estirénicos y butadiénicos de SBR.
- 40 En el caso en el que se utilice en la composición a la vez un elastómero ya injertado por el agente modificador y un elastómero diénico no injertado por un agente modificador, la tasa del agente modificador representa el número de moléculas de agente modificador injertadas por 100 restos de elastómeros diénicos, teniendo en cuenta el número de restos los dos elastómeros (injertado y no injertado), suponiendo que no se han añadido otras moléculas de agente modificador todavía no injertados en la composición.
- 45 La invención tiene por lo tanto por objetivo un neumático que comprende al menos una composición de caucho a base de al menos un elastómero diénico, una carga reforzante, un agente de reticulación química y un agente modificador, eventualmente ya injertado sobre el elastómero diénico, elegido entre los compuestos de fórmula (I) siguiente:



(I)

donde

R designa un resto que contiene al menos un grupo reactivo,

R₁ designa hidrógeno,

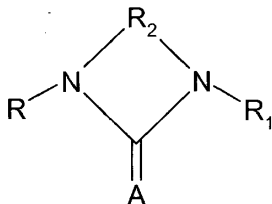
- 5 R₂ designa un radical alquilo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono y eventualmente uno o varios heteroátomos elegidos entre S, N, O, Si,

A designa un átomo de oxígeno, o de azufre o un grupo –NH, preferiblemente un átomo de oxígeno.

- 10 Los puentes de reticulación de enlaces covalentes se forman gracias a la presencia de un sistema de reticulación química. Los puentes de reticulación de enlaces no covalentes se forman por la presencia de grupos asociativos del agente modificante una vez injertado a lo largo de la cadena del elastómero.

La invención tiene igualmente por objetivo un procedimiento para preparar una composición de caucho para neumático a base de al menos un elastómero diénico, una carga reforzante y un agente de reticulación química, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

- 15 - injertar sobre el elastómero diénico, un agente modificante elegido entre los compuestos de fórmula (I) siguiente:



(I)

donde

R designa un resto que contiene al menos un grupo reactivo,

R₁ designa hidrógeno,

- 20 R₂ designa un radical alquilo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono y eventualmente uno o varios heteroátomos elegidos entre S, N, O, Si,

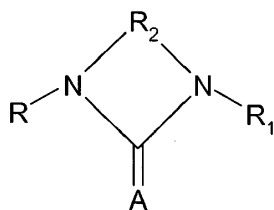
A designa un átomo de oxígeno, o de azufre o un grupo –NH, preferiblemente un átomo de oxígeno.

- 25 - incorporar al elastómero diénico así injertado con el agente modificante, la carga reforzante, amasándolo todo termomecánicamente, en una o varias veces, hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 130°C y 200°C,

- enfriar el conjunto hasta una temperatura inferior a 100°C,
- incorporar luego el agente de reticulación química,
- amasarlo todo hasta una temperatura máxima inferior a 120°C,
- extruir o calandrar la composición de caucho así obtenida.

- 30 La invención tiene además por objetivo un procedimiento para preparar una composición de caucho para neumático a base de al menos un elastómero diénico, una carga reforzante y un agente de reticulación química, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

- incorporar al elastómero diénico la carga reforzante, un agente modificante elegido entre los compuestos de fórmula (I) siguiente:



(I)

donde

R designa un resto que contiene al menos un grupo reactivo,

R₁ designa hidrógeno,

- 5 R₂ designa un radical alquilo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono y eventualmente uno o varios heteroátomos elegidos entre S, N, O, Si,

A designa un átomo de oxígeno, o de azufre o un grupo –NH, preferiblemente un átomo de oxígeno.

amasándolo todo termomecánicamente, en una o varias veces, hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 130°C y 200°C,

- 10 - enfriar el conjunto hasta una temperatura inferior a 100°C,
 - incorporar luego el agente de reticulación química,
 - amasarlo todo hasta una temperatura máxima inferior a 120°C,
 - extruir o calandrar la composición de caucho así obtenida.

- 15 En particular, la composición de caucho comprendida en el neumático según la invención puede estar presente en al menos un producto semi-terminado de caucho del neumático, eligiéndose este producto preferiblemente entre el grupo constituido por las bandas de rodadura, las telas de armadura de cima, los flancos, las telas de armadura de carcasa, los bordes, los protectores, los bloques de caucho y otras gomas internas, principalmente las gomas de desacoplamiento, destinadas a asegurar la unión o la interfase entre las zonas del neumático anteriormente citadas.

- 20 Los neumáticos conforme a la invención están destinados principalmente a vehículos turismos así como a vehículos de dos ruedas (motos, bicicletas), a vehículos industriales elegidos entre camionetas, "vehículos pesados", es decir, metro, autobús, máquinas de transporte por carretera (camiones, tractores, remolques), vehículos todoterrenos, máquinas agrícolas o de ingeniería civil, aviones, otros vehículos de transporte o de mantenimiento.

La invención así como sus ventajas serán fácilmente comprendidas con la descripción y los ejemplos de realización que siguen.

25 I. Medidas y ensayos utilizados

Los elastómeros y composiciones de caucho se caracterizan, antes y después de cocción, como se indica a continuación.

Temperatura de transición vítrea

- 30 Las temperaturas de transición vítrea T_g de los polímeros se midieron por medio de un calorímetro de barrido diferencial ("differential scanning calorimeter"). El análisis se realizó según los requerimientos de la norma ASTM D3418-08.

Espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés)

- 35 La espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) se utiliza para determinar cuantitativamente la tasa másica de estireno en el elastómero así como su microestructura (repartición relativa de las unidades de butadieno 1,2-vinilo, 1,4-trans y 1,4 cis). El principio del método reposa sobre la ley de Beer-Lambert generalizada para un sistema multicomponentes. Siendo el método indirecto, se refiere a una calibración multivariante [Vilmin, F.; Dussap, C.; Coste, N. Applied Spectroscopy 2006, 60, 619-29] realizado con ayuda de elastómeros patrones de composición determinada por RMN ¹³C. La tasa de estireno y la microestructura se calculan entonces a partir del espectro NIR de una película de elastómero de aproximadamente 730 μm de espesor. La adquisición del espectro se realiza en modo
 40 transmisión entre 4000 y 6200 cm⁻¹ con una resolución de 2 cm⁻¹, con ayuda de un espectrómetro próximo de infrarrojo con transformada de Fourier Bruker Tensor 37 equipado con un detector InGaAs enfriado por efecto Peltier.

Cromatografía de exclusión estérica

Se utilizó la cromatografía de exclusión estérica o SEC (Size Exclusion Chromatography). La SEC permitió separar las macromoléculas en solución según su tamaño a través de columnas rellenas de gel poroso. Las macromoléculas se separaron según su volumen hidrodinámico, eluyendo primero las más voluminosas.

- 5 Sin ser un método absoluto, la SEC permitió conocer la distribución de las masas molares de un polímero. A partir de productos patrones comerciales, se pudieron determinar las diferentes masas molares medias en número (Mn) y en peso (Mw) y el índice de polimolecularidad ($I_p = M_w/M_n$) calculado vía una calibración denominada de Moore.

- 10 Preparación del polímero: no hay un tratamiento particular de la muestra de polímero antes del análisis. Simplemente se disolvió, en (tetrahidrofurano + 1% vol de diisopropilamina + 1 % vol de trietilamina + 1 % vol de agua destilada) o en cloroformo, a una concentración de aproximadamente 1 g/l. Luego la solución se filtró sobre un filtro de porosidad 0,45 μm antes de la inyección.

- 15 Análisis SEC: El equipo utilizado fue un cromatógrafo "WATERS Alliance". El disolvente de elución fue tetrahidrofurano + 1% vol de diisopropilamina + 1 % vol de trietilamina o cloroformo según el disolvente utilizado para disolver el polímero. El caudal fue de 0,7 ml/min, la temperatura del sistema 35°C y la duración del análisis 90 min. Se utilizó un juego de cuatro columnas WATERS en serie, de denominación comercial «STYRAGEL HMW7», «STYRAGEL HMW6E» y dos «STYRAGEL HT6E».

El volumen inyectado de la solución de la muestra de polímero fue 100 μl . El detector fue un refractómetro diferencial «WATERS 2410» y el programa de tratamiento de los datos cromatográficos fue el sistema «WATERS EMPOWER».

- 20 Las masas molares medias calculadas son relativas a una curva de calibración realizada a partir de poliestirenos patrones comerciales «PSS READY CAL-KIT».

Ensayo de tracción

- 25 Estos ensayos de tracción permitieron determinar las tensiones de elasticidad y las propiedades a la rotura. Salvo que se indique lo contrario, se efectuaron conforme a la norma francesa NF T 46-002 de septiembre de 1988. Un tratamiento de los registros de tracción permitió igualmente trazar la curva del módulo en función del alargamiento. Siendo el módulo utilizado aquí el módulo secante nominal (o aparente) medido en la primera elongación, calculado volviendo a la sección inicial de la probeta. Se midió en la primera elongación los módulos secantes nominales (o tensiones aparentes, en MPa) a 10%, 100% y 300% de alargamiento anotados respectivamente MSA10, MSA100 et MSA300.

- 30 Las tensiones de rotura (en MPa) y los alargamientos en la rotura (en %) se midieron a 23°C $\pm$ 2°C y a 100°C $\pm$ 2°C, según la norma NF T 46-002.

Propiedades dinámicas

- 35 Las propiedades dinámicas ΔE^* y $\tan(\delta)_{\text{max}}$ se midieron sobre un viscoanalizador (Metravib VA4000), según la norma ASTM D 5992-96. Se registró la respuesta de una muestra de composición vulcanizada (probeta cilíndrica de 20 mm de altura y de 78 mm² de sección), sometida a una sollicitación sinusoidal en tracción-compresión alternada, a la frecuencia de 10 Hz, en las condiciones normales de temperatura (23°C) según la norma ASTM D 1349-99, o según los casos a una temperatura diferente (100°C). Se efectuó un barrido de amplitud de deformación de 0,01% a 7% (ciclo de ida), luego de 7% a 0,01% (ciclo de vuelta). Los resultados utilizados fueron el módulo complejo dinámico (E^*) y el factor de pérdida $\tan(\delta)$. Para el ciclo de vuelta, se indica el valor máximo de $\tan(\delta)$ observado, anotado $\tan(\delta)_{\text{max}}$ así como la diferencia del módulo complejo (ΔE^*) entre los valores a 0,01% y a 7% de deformación (efecto Payne).

II. Condiciones de realización de la invención

- 45 Como se ha explicado anteriormente, la composición de caucho comprendida en el neumático según la invención es a base de uno o varios elastómeros diénicos, de una o varias cargas reforzantes, de un agente de reticulación química y de al menos un agente modificante de fórmula (I), y aditivos eventuales utilizados clásicamente en las composiciones de caucho para neumático.

Con la expresión composición "a base de", se entiende una composición que comprende la mezcla y/o el producto de reacción de los diferentes constituyentes utilizados, siendo susceptibles algunos de estos constituyentes de, o destinados a reaccionar entre ellos, al menos en parte, durante diferentes fases de fabricación de la composición, en particular a lo largo de su reticulación química.

- 50 En la presente descripción, salvo que se exprese lo contrario, todos los porcentajes (%) están en % en masa. Por otra parte, todo intervalo de valores designado con la expresión "entre a y b" representa el rango de valores que va de más de a menos de b (es decir límites a y b excluidos) mientras que todo intervalo de valores designado por la

expresión “de a a b” dignifica el rango de valores que van de a hasta b (es decir incluyendo los límites estrictos a y b).

II-1. Elastómero diénico

5 Por elastómero o caucho “diénico”, se debe entender de manera conocida un elastómero derivado al menos en parte (es decir, un homopolímero o un copolímero) de monómeros dienos (monómeros portadores de dos dobles enlaces carbono-carbono, conjugados o no).

10 Estos elastómeros diénicos pueden clasificarse en dos categorías: “esencialmente insaturados” o “esencialmente saturados”. Se entiende en general por “esencialmente insaturados”, un elastómero diénico derivado al menos en parte de monómeros dienos conjugados, que tienen una tasa de restos o unidades de origen diénico (dienos conjugados) que es superior a 15% (% en moles); así elastómeros diénicos tal como los cauchos butilo o los copolímeros de dienos de alfa-olefinas tipo EPDM no entran en la definición anterior y pueden clasificarse principalmente de elastómeros diénicos “esencialmente saturados” (tasa de restos de origen diénico bajo o muy bajo, siempre inferior a 15%). En la categoría de elastómeros diénicos “esencialmente insaturados”, se entiende en particular por elastómero diénico “fuertemente insaturado” un elastómero diénico que tiene una tasa de restos de origen diénico (dienos conjugados) que es superior a 50%.

Dadas estas definiciones, se entiende más particularmente por elastómero diénico susceptible de ser utilizado en la invención:

(a) – todo homopolímero obtenido por polimerización de un monómero dieno conjugado que tiene de 4 a 12 átomos de carbono;

20 (b) – todo copolímero obtenido por copolimerización de uno o varios dienos conjugados entre ellos o con uno o varios compuestos vinilo aromático que tiene de 8 a 20 átomos de carbono;

25 (c) - un copolímero ternario obtenido por copolimerización de etileno, de una α -olefina que tiene de 3 a 6 átomos de carbono con un monómero dieno no conjugado que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo los elastómeros obtenidos a partir de etileno, de propileno con un monómero dieno no conjugado del tipo anteriormente citado tal como principalmente 1,4-hexadieno, etiliden-norborneno, dicitopentadieno, estando descritos tales polímeros en particular en los documentos WO 2004/035639A1 y US 2005/0239639A1;

(d) – un copolímero de isobuteno e isopreno (caucho butilo), así como las versiones halogenadas, en particular cloradas o bromadas, de este tipo de copolímero.

30 Aunque se aplique a todo tipo de elastómero diénico, el experto en la técnica de los neumáticos comprenderá que la presente invención se lleva a cabo con elastómeros diénicos esencialmente insaturados, en particular del tipo (a) o (b) anteriores.

35 A título de dienos conjugados convienen principalmente el 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-di(alquil(C₁-C₅))-1,3-butadieno como por ejemplo 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno, aril-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno. A título de compuestos vinilaromático convienen por ejemplo el estireno, orto-, meta-, para-metilestireno, la mezcla comercial “vinil-tolueno”, para-tertiobutilestireno, metoxiestirenos, cloroestirenos, vinilmesitileno, divinilbenceno, vinilnaftaleno.

40 Los copolímeros pueden contener entre 99% y 20% en peso de unidades diénicas y entre 1% y 80% en peso de unidades vinilaromática. Los elastómeros pueden tener cualquier microestructura que sea función de las condiciones de polimerización utilizadas, principalmente la presencia o no de un agente modificante y/o aleatorizante y cantidades empleadas de agente modificante aleatorizante. Los elastómeros pueden ser por ejemplo de bloques, estadísticos, secuenciados, microsecuenciados, y prepararse en dispersión, en emulsión o en solución; pueden estar acoplados y/o estrellados o también funcionalizados con un agente de acoplamiento y/o para estrella o de funcionalización. Para un acoplamiento con negro de carbono, se pueden citar por ejemplo grupos funcionales que comprenden un enlace C-Sn o grupos funcionales aminos como aminobenzofenona por ejemplo; por acoplamiento con una carga inorgánica reforzante como sílice, se pueden citar por ejemplo grupos funcionales silanol o polisiloxano que tiene un extremo silanol (tal como se han descrito por ejemplo en los documentos FR 2 740 778, US 6 013 718 o WO 2008/141702), grupos alcoxisilano (tal como se han descrito por ejemplo en los documentos FR 2 765 882 o US 5 977 238), grupos aminoalcoxisilano (tal como se han descrito por ejemplo en el documento WO 2009/133068), grupos carboxílicos (tal como se han descrito por ejemplo en los documentos WO 01/92402, US 6 815 473, WO 2004/096865 o US 2006/0089445) o también grupos poliéteres (tal como se han descrito por ejemplo en los documentos EP 1 127 909, US 6 503 973, WO 2009/000750 o WO 2009/000752). Como otros ejemplos de elastómeros funcionalizados, se pueden citar igualmente elastómeros (tal como SBR, BR, NR o IR) del tipo epoxidados, halogenados o con funciones anhídras o ácidos carboxílicos.

55 Conviene los polibutadienos y en particular aquellos que tienen un contenido (% molar) en unidades -1,2 comprendido entre 4% y 80% o aquellos que tienen un contenido (% molar) en cis-1,4 superior a 80%, poliisoprenos, copolímeros de butadieno-estireno y en particular aquellos que tienen una T_g (temperatura de transición vítrea) (T_g,

medida según la norma ASTM D3418) comprendida entre 0°C y -70°C y más particularmente entre -10°C y -60°C, un contenido en estireno comprendido entre 5% y 60% en peso y más particularmente entre 20% y 50%, un contenido (% molar) en enlaces -1,2 de la parte butadiénica comprendido entre 4% y 75%, un contenido (% molar) en enlaces trans-1,4 comprendido entre 10% y 80%, copolímeros de butadieno-isopreno y principalmente aquellos que tienen un contenido en isopreno comprendido entre 5% y 90% en peso y una Tg de -40°C a -80°C, los copolímeros isopreno-estireno y principalmente aquellos que tienen un contenido en estireno comprendido entre 5% y 50% en peso y una Tg entre 5°C y -50°C. En el caso de copolímeros de butadieno-estireno-isopreno convienen principalmente aquellos que tienen un contenido en estireno comprendido entre 5% y 50% en peso y más particularmente comprendido entre 10% y 40%, un contenido en isopreno comprendido entre 15% y 60% en peso y más particularmente entre 20% y 50%, un contenido en butadieno comprendido entre 5% y 50% en peso y más particularmente comprendido entre 20% y 40%, un contenido (% molar) en unidades -1,2 de la parte butadiénica comprendido entre 4% y 85%, un contenido (% molar) en unidades trans-1,4 de la parte butadiénica comprendido entre 6% y 80%, un contenido (% molar) en unidades -1,2 más -3,4 de la parte isoprénica comprendido entre 5% y 70%, y un contenido (% molar) en unidades trans-1,4 de la parte isoprénica comprendido entre 10% y 50%, y más generalmente todo copolímero butadieno-estireno-isopreno que tiene una Tg comprendida entre -5°C y -70°C.

En resumen, el o los elastómeros diénicos utilizados en la invención se eligen preferiblemente entre el grupo de elastómeros diénicos altamente insaturados constituido por polibutadienos (abreviado "BR"), poliisoprenos (IR) de síntesis, caucho natural (NR), copolímeros de butadieno, copolímeros de isopreno y las mezclas de estos elastómeros. Tales copolímeros se eligen más preferiblemente entre el grupo constituido por los copolímeros de butadieno-estireno (SBR), copolímeros de isopreno-butadieno (BIR), copolímeros de isopreno-estireno (SIR) y copolímeros de isopreno-butadieno-estireno (SBIR).

Según un modo de realización particular, el elastómero diénico es mayoritariamente (es decir, para más de 50 pce) un SBR, que se trate de un SBR preparado en emulsión ("ESBR") o de un SBR preparado en solución ("SSBR") o una mezcla SBR/BR, SBR/NR (o SBR/IR), BR/NR (o BR/IR), o también SBR/BR/NR (o SBR/BR/IR). En el caso de un elastómero SBR (ESBR o SSBR), se utiliza principalmente un SBR que tiene un contenido en estireno medio, por ejemplo comprendido entre 20% y 35% en peso, o un contenido en estireno elevado, por ejemplo de 35 a 45%, un contenido en enlaces vinílicos de la parte butadiénica comprendido entre 15% y 70%, un contenido (% molar) de enlaces trans-1,4 comprendido entre 15% y 75%, y una Tg comprendida entre -10°C y -55°C, pudiendo utilizarse ventajosamente tal SBR mezclado con un BR que posee preferiblemente más de 90% (% molar) de enlaces cis-1,4.

Según otro modo de realización particular, el elastómero diénico es mayoritariamente (para más del 50 pce) un elastómero isoprénico. Es el caso en particular cuando las composiciones de la invención están destinadas a constituir, en los neumáticos, las matrices de caucho de ciertas bandas de rodadura (por ejemplo para vehículos industriales), de telas de armadura de cima (por ejemplo telas de trabajo, telas de protección o telas de zunchado), de telas de armadura de carcasa, de flancos, de bordes, de protectores, de capas inferiores, de bloques de caucho y otras gomas internas que aseguran la interfase entre las zonas citadas anteriormente de los neumáticos.

Por "elastómero isoprénico", se entiende de manera conocida un homopolímero o un copolímero de isopreno, en otros términos un elastómero diénico elegido entre el grupo constituido por el caucho natural (NR), polisoprenos de síntesis (IR), diferentes copolímeros de isopreno y las mezclas de estos elastómeros. Entre los copolímeros de isopreno, se citará en particular los copolímeros de isobuteno-isopreno (caucho butilo – IIR), isopreno-estireno (SIR), isopreno-butadieno (BIR) o isopreno-butadieno-estireno (SBIR). Este elastómero isoprénico es preferiblemente caucho natural o un poliisopreno cis-1,4 de síntesis; entre estos poliisoprenos de síntesis, se utilizan preferiblemente poliisoprenos que tienen una tasa (% molar) de enlaces cis-1,4 superior a 90%, más preferiblemente todavía superior a 98%.

Según otro modo de realización particular, principalmente cuando está destinada a un flanco de neumático, a una goma interior estanca de neumático sin cámara (u otro elemento impermeable al aire), la composición comprendida en el neumático conforme a la invención puede contener al menos un elastómero diénico esencialmente saturado, en particular al menos un copolímero EPDM o un caucho butilo (eventualmente clorado o bromado), aunque estos copolímeros se utilicen solos o mezclados con elastómeros diénicos altamente insaturados tal como se han citado anteriormente, principalmente NR o IR, BR o SBR.

Según otro modo preferido de realización de la invención, la composición de caucho comprende una mezcla de uno (uno o varios) elastómero diénico dicho "de alta Tg" que presenta una Tg comprendida entre -70°C y 0°C y de un (uno o varios) elastómero diénico dicho "de baja Tg" comprendida entre -110°C y -80°C, más preferiblemente entre -105°C y -90°C. El elastómero de alta Tg se elige preferiblemente de entre el grupo constituido por los S-SBR, E-SBR, caucho natural, poliisoprenos de síntesis (que presentan una tasa (% molar) de encadenamientos cis-1,4 preferiblemente superior a 95%), BIR, SIR, SBIR, y las mezclas de estos elastómeros. El elastómero de baja Tg comprende preferiblemente unidades butadieno según una tasa (% molar) al menos igual a 70%, consiste preferiblemente en un polibutadieno (BR) que presenta una tasa (% molar) de encadenamientos cis-1,4 superior a 90%.

Según otro modo particular de realización de la invención, la composición de caucho comprende por ejemplo de 30 a 100 pce, en particular de 50 a 100 pce, de un elastómero de alta Tg en mezcla con 0 a 70 pce, en particular de 0 a

50 pce, de un elastómero de baja Tg; según otro ejemplo, comprende para el total de los 100 pce uno o varios SBR preparado(s) en solución.

Según otro modo particular de realización de la invención, el elastómero diénico de la composición comprendida en el neumático según la invención comprende una mezcla de un BR (a título de elastómero de baja Tg) que presenta una tasa (% molar) de encadenamientos cis-1,4 superior a 90%, con uno o varios S-SBR o E-SBR (a título de elastómero(s) de alta Tg).

Como se ha explicado anteriormente, la composición de caucho comprendida en el neumático según la invención es a base de al menos un elastómero diénico y de al menos un agente modificante. El elastómero diénico puede estar injertado por el agente modificante previamente a su introducción en la composición de caucho, o bien puede ser injertado por reacción con el agente modificante durante la fabricación de la composición.

La composición comprendida en el neumático según la invención puede por lo tanto contener un solo elastómero diénico injertado por el agente modificante (bien injertado previamente a su introducción en la composición, bien injertado por reacción con el agente modificante durante la fabricación de la composición), o una mezcla de varios elastómeros diénicos todos injertados, o de cuales algunos están injertados y los otros no, pudiendo utilizarse el o los elastómeros diénicos en asociación con todo tipo de elastómero sintético diferente de diénico, véase con polímeros otros que elastómeros, por ejemplo polímeros termoplásticos.

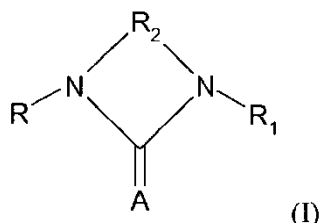
II-2. Agente modificante

Como se ha explicado previamente, se injerta al menos un elastómero diénico a lo largo de la cadena por un agente modificante. El agente modificante lleva un grupo asociativo (bien injertado previamente a su introducción en la composición, bien injertado por reacción con el agente modificante durante la fabricación de la composición).

Por grupos asociativos, se entienden grupos susceptibles de asociarse entre ellos por interacciones físicas no permanentes tal como las interacciones iónicas, enlaces de hidrógeno, interacciones iones-dipolo y dipolo-dipolo. Según un modo preferido de la invención, se trata de grupos susceptibles de asociarse mediante enlaces de hidrógeno, que comprende un heterociclo nitrogenado, preferiblemente dinitrogenado, generalmente de 5 o 6 miembros.

Así, el injerto a lo largo de la cadena del elastómero de un agente modificante que lleva un grupo asociativo permite establecer puentes de reticulación de enlaces no covalentes entre las cadenas de elastómero.

El agente modificante se elige entre los compuesto de fórmula (I) siguiente



donde

R designa un resto que contiene al menos un grupo reactivo,

R₁ designa hidrógeno,

R₂ designa un radical alquilo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono y eventualmente uno o varios heteroátomos elegidos entre S, N, O, Si,

A designa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo -NH, preferiblemente un átomo de oxígeno.

Preferiblemente, R designa un resto -R₃X, donde R₃ designa un radical alquilo C₂-C₅₀ que puede contener uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de silicio, y X es un grupo reactivo.

Se llama grupo reactivo, el grupo funcional que permite establecer el injerto con el elastómero. El o los grupos reactivos del resto R pueden elegirse entre los grupos amino, tiol, epoxi, isocianato, anhídrido, alcohol y ácido carboxílico, preferiblemente amino y tiol.

Así el agente modificante puede elegirse entre la aminoetilimidazolidona (UETA), 11-mercapto-N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil)undecanamida, 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidona (UTETA) y 1-(2-{2-[(2-aminoetilamino)etil]amino}etil)imidazolidona (UTETA).

Según un modo de realización preferido, la tasa de agente modificante varía de 0,05 a 10% molar, preferiblemente de 0,1 a 2% molar, mejor de 0,2 a 1% molar.

II-3. Injerto del agente modificante sobre el elastómero

- 5 El injerto del elastómero se hace por reacción de dicho elastómero con el o los grupos reactivos soportados por el agente modificante. Durante esta reacción, este o estos grupos reactivos forman enlaces covalentes con la cadena de elastómero.

El injerto del agente modificante puede realizarse en masa, por ejemplo en un mezclador interno o un mezclador externo tal como un mezclador de cilindros, o en solución.

a) Injerto por vía radicalaria

- 10 El injerto del agente modificante se efectúa por injerto radicalario, es decir por reacción radicalaria entre el o los grupos reactivos del agente modificante y uno o varios dobles enlaces de la cadena de elastómero.

- 15 La preparación del elastómero diénico injertado a lo largo de la cadena puede obtenerse por una reacción de injerto radicalario llevado a cabo en solución o en masa por medio de un reactivo de tipo mercaptano y destinado a injertar dicho grupos reactivos del agente modificante sobre la cadena del elastómero diénico de partida. Dicha reacción de injerto se lleva a cabo eventualmente en presencia de un iniciador de radicales, tal como un peróxido.

El procedimiento de injerto puede efectuarse en continuo o en discontinuo. El polímero así modificado puede separarse de su solución por cualquier tipo de medio conocido por el experto en la técnica y en particular por una operación de separación con vapor de agua.

b) Injerto sobre un elastómero previamente modificado

- 20 El injerto del agente modificante puede hacerse igualmente por intermedio de grupos funcionales presentes sobre el elastómero no injertado. En este caso, el injerto del agente modificante se efectúa por reacción del o de los grupos reactivos del agente modificante sobre grupos funcionales presentes sobre el elastómero no injertado. Tales grupos funcionales pueden elegirse entre los grupos anhídrido, epóxidos halógenos y ácidos carboxílicos.

- 25 Cuando el elastómero tiene grupos funcionales epoxi, el agente modificante puede tener grupos amino, tiol o alcohol.

Cuando el elastómero tiene grupos funcionales halogenados, el agente modificante puede tener grupos amino, tiol o alcohol.

Cuando el elastómero tiene grupos funcionales amino, el agente modificante puede tener grupos epoxi, isocianato, anhídrido o ácido carboxílico.

- 30 Cuando el elastómero tiene grupos funcionales ácido carboxílico, el agente modificante puede tener grupos amino, tiol, epoxi, o alcohol.

Cuando el elastómero tiene grupos funcionales anhídrido, el agente modificante puede tener grupos amino, tiol, o alcohol.

- 35 En el caso en el que el grupo reactivo del agente modificante es un grupo amino y en el que el elastómero ha sido previamente modificado con grupo epoxi, la reacción de injerto es una apertura del epóxido por la amina y esta reacción puede llevarse a cabo en solución o en masa. Dicha reacción de injerto se lleva a cabo eventualmente en presencia de una base para la desprotonación de la amina.

- 40 El procedimiento de injerto puede efectuarse en continuo o en discontinuo. El polímero así modificado puede separarse de su solución por cualquier tipo de medio conocido por el experto en la técnica y en particular por una operación de separación con vapor de agua.

II-2. Carga reforzante

- 45 Se puede utilizar todo tipo de carga reforzante conocida por sus capacidades para reforzar una composición de caucho utilizable para la fabricación de neumáticos, por ejemplo una carga orgánica reforzante tal como negro de carbono, una carga inorgánica reforzante como sílice, o también una mezcla de estos dos tipos de carga, principalmente una mezcla de negro de carbono y sílice.

Como negros de carbono convienen todos los negros de carbono, principalmente los negros del tipo HAF, ISAF, SAF convencionalmente utilizados en los neumáticos (negros dichos de grado neumático). Entre estos últimos, se citarán más particularmente los negros de carbono reforzantes de las series 100, 200 ó 300 (grados ASTM), como por ejemplo los negros N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375.

Se puede utilizar, según las aplicaciones apuntadas, negros de series más elevadas FF, FEF, GPF, SRF, por ejemplo negros N660, N683, N772. Los negros de carbonos podrían estar por ejemplo ya incorporados al elastómero isoprenico bajo la forma de una mezcla madre (véase por ejemplo solicitudes WO 97/36724 o WO 99/16600).

- 5 Como ejemplos de cargas orgánicas diferentes de negros de carbono, se pueden citar las cargas orgánicas de polivinilaromático funcionalizado tal como se han descrito en las solicitudes WO-A-2006/069792 y WO-A-2006/069793.

Por "carga inorgánica reforzante", se debe entender en la presente solicitud, por definición, toda carga inorgánica o mineral (cualquiera que sea su color y su origen (natural o de síntesis), también denominada carga "blanca", carga "clara" véase "carga no negra" ("non-black filler") por oposición al negro de carbono, capaz de reforzar por ella misma, sin otro medio que un agente de acoplamiento intermedio, una composición de caucho destinada a la fabricación de neumáticos, en otros términos apto para reemplazar, en su función reforzante, un negro de carbono convencional de grado neumático, caracterizándose tal carga generalmente, de manera conocida, por la presencia de grupos hidroxilo (-OH) en la superficie.

- 10
15 El estado físico bajo el que se presenta la carga inorgánica reforzante es indiferente, que sea en forma de polvo, de micropelotas, de granulados, de bolas o toda otra forma densificada apropiada. Por supuesto se entiende igualmente por carga inorgánica reforzante mezclas de diferentes cargas inorgánicas reforzantes, en particular cargas silíceas y/o aluminosas altamente dispersables tal como se describen a continuación.

- 20 Como cargas inorgánicas reforzantes convienen principalmente cargas minerales del tipo silícea, en particular sílice (SiO_2), o del tipo aluminosa, en particular alúmina (Al_2O_3). La sílice utilizada puede ser toda sílice reforzante conocida por el experto en la técnica, principalmente toda sílice precipitada o pirógena que presenta una superficie BET así como una superficie específica CTAB todas dos inferiores a $450 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 30 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$. A título de sílices precipitadas altamente dispersables (denominadas "HDS"), se citarán por ejemplo las sílices "Ultrasil 7000" y "Ultrasil 7005" de la sociedad Degussa, sílices "Zeosil" 1165MP, 1135MP y 1115MP de la sociedad Rhodia, la sílice « Hi-Sil EZ150G » de la sociedad PPG, sílices « Zeopol » 8715, 8745 y 8755 de la sociedad Huber, sílices de alta superficie específica tal como las descritas en la solicitud WO 03/16837.

Cuando la composición según la invención está destinada a bandas de rodamiento de neumático de baja resistencia al rodamiento, la carga inorgánica reforzante utilizada, en particular si se trata de sílice, tiene preferiblemente una superficie BET comprendida entre 45 y $400 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente comprendida entre 60 y $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

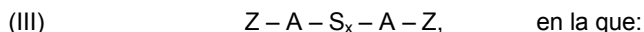
- 30 Según la invención, la tasa de carga reforzante en la composición está comprendida entre 30 y 150 pce, más preferiblemente entre 50 y 120 pce. El óptimo es diferente según las aplicaciones particulares apuntadas: el nivel de refuerzo esperado para un neumático de bicicleta, por ejemplo, es por supuesto inferior al exigido para un neumático apto para rodar a gran velocidad de manera sostenida, por ejemplo un neumático de moto, un neumático para vehículo de turismo o para vehículo utilitario tal como camión.
- 35 Según un modo de realización, la carga reforzante comprende mayoritariamente sílice, estando comprendida la tasa de negro de carbono presente en la composición preferiblemente entre 2 y 20 pce.

Según otro modo de realización de la invención, la carga reforzante comprende mayoritariamente negro de carbono.

- 40 Para acoplar la carga inorgánica reforzante al elastómero diénico, se utiliza de manera conocida una agente de acoplamiento (o agente de enlace) al menos bifuncional destinado a asegurar una conexión suficiente, de naturaleza química y/o física, entre la carga inorgánica (superficie de sus partículas) y el elastómero diénico, en particular organosilanos o poliorganosiloxanos bifuncionales.

Se utilizan principalmente silanos polisulfurados, denominados "simétricos" o "asimétricos" según su estructura particular, tal como se describen en las solicitudes WO03/002648 (o US 2005/016651) y WO03/002649 (o US 2005/016650).

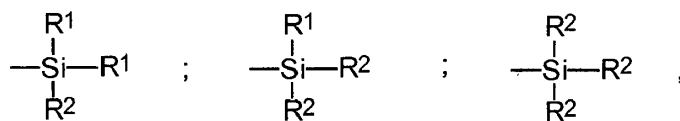
- 45 Convienen en particular, sin que la definición siguiente sea limitativa, silanos polisulfurados denominados "simétricos" que responden a la fórmula general (III) siguiente:



x es un número entero de 2 a 8 (preferiblemente de 2 a 5);

- 50 A es un radical hidrocarbonado divalente (preferiblemente grupos alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o grupos arilenos $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, más particularmente alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, principalmente $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particular propileno);

Z responde a una de las fórmulas siguientes:



en las que:

- los radicales R^1 , sustituidos o no sustituidos, idénticos o diferentes entre ellos, representan un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ (preferiblemente grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, ciclohexilo o fenilo, principalmente grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, más particularmente metilo y/o etilo).

- radicales R^2 , sustituidos o no sustituidos, idénticos o diferentes entre ellos, representan un grupo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ o cicloalcoxi $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ (preferiblemente un grupo elegido entre alcoxis $\text{C}_1\text{-C}_8$ y cicloalcoxis $\text{C}_5\text{-C}_8$, más preferiblemente todavía un grupo elegido entre alcoxis $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particular metoxilo y etoxilo).

En el caso de una mezcla de alcoxisilanos polisulfurados que responden a la fórmula (III) anterior, principalmente mezclas habituales disponibles comercialmente, el valor medio de las "x" es un número fraccionario preferiblemente comprendido entre 2 y 5, más preferiblemente próximo a 4. Pero la invención puede llevarse a cabo también ventajosamente por ejemplo con alcoxisilanos disulfurados ($x=2$).

A título de ejemplos de silanos polisulfurados, se citarán más particularmente los polisulfuros (principalmente disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(alcoxil($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$))silil-alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)), como por ejemplo polisulfuros de bis(3-trimetoxisililpropil) o de bis(3-trietoxisililpropil). Entre estos compuestos, se utiliza en particular tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropil), abreviado TESPT, de fórmula $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ o disulfuro de bis-(trietoxisililpropilo), abreviado siglas TESP, de fórmula $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$. Se citarán igualmente a título de ejemplos preferenciales los polisulfuros (principalmente disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(monoalcoxil($\text{C}_1\text{-C}_4$)-dialquil($\text{C}_1\text{-C}_4$))sililpropil), más particularmente tetrasulfuro de bis-monoetoxidimetilsililpropilo tal como se describe en la solicitud de patente WO 02/083782 (o US 2004/132880).

A título de agente de acoplamiento diferente de alcoxisilano polisulfurado, se citarán principalmente los POS (poliorganosiloxanos) bifuncionales o también polisulfuros de hidroxisilano ($\text{R}^2 = \text{OH}$ en la fórmula III anterior) tal como se describen en las solicitudes de patente WO 02/30939 (o US 6 774 255) y WO 02/31041 (o US 2004/051210), o también silanos o POS portadores de grupos funcionales azo-dicarbonilo, tal como se describe por ejemplo en las solicitudes de patente WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534, WO 2009/062733.

En las composiciones de caucho comprendidas en el neumático según la invención, el contenido de agente de acoplamiento está preferiblemente comprendido entre 0,5 y 12 pce, más preferiblemente entre 3 y 8 pce.

El experto en la técnica comprenderá que a título de carga equivalente a la carga inorgánica reforzante descrita en el presente párrafo, se podrá utilizar una carga reforzante de otra naturaleza, principalmente inorgánica, siempre que esta carga reforzante esté recubierta por una capa inorgánica como sílice, o bien tenga en su superficie sitios funcionales, principalmente hidroxilos, que necesita la utilización de un agente de acoplamiento para establecer el enlace entre la carga y el elastómero.

II.3 Agente de reticulación química

La reticulación química permite la formación de enlaces covalentes entre las cadenas de elastómero. La reticulación química puede hacerse por medio de un sistema de vulcanización o bien por medio de compuestos peróxidos.

El sistema de vulcanización propiamente dicho es a base de azufre (o de un agente dador de azufre) y de un acelerador primario de vulcanización. A este sistema de vulcanización de base se añaden, incorporados a lo largo de la primera fase no productiva y/o a lo largo de la fase productiva tal como se describirán posteriormente, diversos aceleradores secundarios o activadores de vulcanización conocidos tal como óxido de cinc, ácido esteárico o compuestos equivalentes, derivados guanídicos (en particular difenilguanidina).

El azufre se utiliza en una tasa preferida comprendida entre 0,5 y 12 pce, en particular entre 1 y 10 pce. El acelerador primario de vulcanización se utiliza en una tasa preferida comprendida entre 0,5 y 10 pce, más preferiblemente comprendida entre 0,5 y 5,0 pce.

Se puede utilizar como acelerador (primario o secundario) todo compuesto susceptible de actuar como acelerador de vulcanización de los elastómeros diénicos en presencia de azufre, principalmente aceleradores del tipo tiazoles así como sus derivados, aceleradores de tipos tiuram, ditiocarbamatos de cinc. Estos aceleradores se eligen por ejemplo entre el grupo constituido por disulfuro de 2-mercaptobenzotiacilo (abreviado "MBTS"), disulfuro de tetrabenciltiuramo ("TBZTD"), N-ciclohexil-2-benzotiacilo sulfenamida ("CBS"), N,N-diciclohexil-2-benzotiacilo sulfenamida ("DCBS"), N-tert-butil-2-benzotiacilo sulfenamida ("TBBS"), N-tert-butil-2-benzotiacilo sulfenamida ("TBSI"), dibencilditiocarbamato de cinc ("ZBEC") y las mezclas de estos compuestos.

Preferiblemente, se utiliza un acelerador primario del tipo sulfenamida.

Cuando la reticulación química se efectúa por medio de uno o varios compuestos peróxidos, el o dichos compuesto peróxidos representan de 0,01 a 10 pce.

- 5 A título de compuestos peróxidos utilizables como sistema de reticulación química, se pueden citar los acil-peróxidos, por ejemplo benzoil-peróxido o el p-clorobenzoil-peróxido, cetonas peróxidos, por ejemplo metiletilcetona-peróxido, peroxiésteres, por ejemplo t-butilperoxiacetato, t-butilperoxibenzoato y t-butilperoxifitalato, alquil-peróxidos, por ejemplo dicumil-peróxido, di-t-butil-peroxibenzoato y 1,3-bis(t-butil-peroxiisopropil)benceno, hidroperóxidos, por ejemplo t-butil-hidroperóxido.

II-4. Aditivos diversos

- 10 La composición de caucho comprendida en el neumático según la invención puede comprender igualmente todo o parte de los aditivos usuales habitualmente utilizados en las composiciones de elastómeros destinadas a la fabricación de neumáticos, en particular de bandas de rodamiento, como por ejemplo plastificantes o aceites de extensión, sean estos últimos de naturaleza aromática o no aromática, pigmentos, agentes de protección tal como ceras anti-ozono (tal como la Cire Ozone C32 ST), antiozonizantes químicos, antioxidantes (como 6-parafenilendiamina), agentes antifatiga, resinas reforzantes, aceptadores (por ejemplo resina fenólica novolaca) o
- 15 dadores de metileno (por ejemplo HMT o H3M) tal como se describen mediante ejemplo en la solicitud WO 02/10269, promotores de adhesión (sales de cobalto por ejemplo).

- 20 Preferiblemente, la composición comprendida en el neumático según la invención comprende, a título de agente plastificante preferido no aromático o muy poco aromático, al menos un compuesto elegido entre el grupo constituido por los aceites nafténicos, parafínicos, aceites MES, aceites TDAE, ésteres (en particular trioleatos) de glicerol, resinas plastificantes hidrocarbonadas que presentan una alta Tg preferiblemente superior a 30°C, y las mezclas de tales compuestos.

- 25 La composición comprendida en el neumático según la invención puede contener igualmente, además de los agentes de acoplamiento, activadores de acoplamiento de la carga inorgánica reforzante o más generalmente agentes de ayuda a la realización susceptibles de manera conocida, gracias a una mejora de la dispersión de la carga inorgánica en la matriz de caucho y a una disminución de la viscosidad de las composiciones, de mejorar su facultad de utilización en estado bruto, siendo estos agentes por ejemplo silanos hidrolizables como alquilalcóxidosilanos (principalmente alquiltrietoxisilanos), polioles, poliéteres (por ejemplo polietilenglicoles), aminas primarias, secundarias o terciarias (por ejemplo trietanolaminas), POS hidroxilados o hidrolizables, por ejemplo α,ω -dihidroxi-poliorganosiloxanos (principalmente α,ω -dihidroxi-polidimetilsiloxanos), ácidos grasos como por ejemplo ácido esteárico.
- 30

II-5. Fabricación de composiciones de caucho

- 35 La composición de caucho comprendida en el neumático según la invención se fabrica en mezcladores apropiados, utilizando dos fases de preparación sucesivas según un procedimiento general bien conocido por el experto en la técnica: una primera fase de trabajo o amasamiento termomecánico (a veces calificado de fase "no-productiva") a alta temperatura, hasta una temperatura máxima comprendida entre 130°C y 200°C, preferiblemente entre 145°C y 185°C, seguido de una segunda fase de trabajo mecánico (a veces calificado de fase "productiva") a más baja temperatura, típicamente inferior a 120°C, por ejemplo entre 60°C y 100°C, fase de finalización a lo largo de la cual se incorpora el sistema de reticulación química.

- 40 Según un modo de realización preferido de la invención, todos los constituyentes de base de la composición comprendida en el neumático de la invención, excepto el sistema de reticulación química, a saber la o las cargas reforzantes, el agente de acoplamiento llegado el caso, se incorporan de manera íntima por amasamiento, al elastómero diénico o a los elastómeros diénicos a lo largo de la primera fase dicha no productiva, es decir que se introduce en el mezclador y amasa termomecánicamente, en una o varias etapas, al menos estos diferentes
- 45 constituyentes de base hasta alcanzar la temperatura máxima comprendida entre 130°C y 200°C, preferiblemente comprendida entre 145°C y 185°C.

Según un primer modo de realización de la invención, el elastómero diénico ha sido injertado por el agente modificante previamente a la fabricación de la composición de caucho. Así, en este caso, es el elastómero diénico injertado que se introduce a lo largo de la primera fase dicha no productiva.

- 50 Según un segundo modo de realización de la invención, el injerto del elastómero diénico por el agente modificante se efectúa concomitantemente a la fabricación de la composición de caucho. En este caso, tanto el elastómero diénico todavía no injertado como el agente modificante se introducen a lo largo de la primera fase dicha no productiva.

- 55 A título de ejemplo, la primera fase (no productiva) se lleva a cabo en una sola etapa termomecánica a lo largo de la cual se introducen, en un mezclador apropiado tal como un mezclador interno habitual, todos los constituyentes necesarios, los agentes eventuales de realización complementarios y otros aditivos diversos, con la excepción del

sistema de reticulación química. La duración total del amasamiento, en esta fase no productiva, está preferiblemente comprendida entre 1 y 15 min. Después de enfriamiento de la mezcla así obtenida a lo largo de la primera fase no productiva, se incorpora el sistema de reticulación química a baja temperatura, generalmente en un mezclador externo como un mezclador de cilindros; luego mezclándose todo (fase productiva) durante algunos minutos, por ejemplo entre 2 y 15 min.

Luego la composición final así obtenida es calandrada por ejemplo en forma de una hoja o de una placa, principalmente para una caracterización en el laboratorio, o también extruida en forma de un perfil de caucho utilizable por ejemplo como una banda de rodamiento de neumático para vehículo turismo.

III. Ejemplos de realización de la invención

10 III-1. Injerto radicalario de 11-mercapto-N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil)undecanamida sobre un elastómero SBR

1) Elastómero de partida utilizado

Se utilizó como elastómero de partida el copolímero de estireno y de butadieno (SBR) preparado en solución que presentaba las características de microestructuras siguientes, determinadas por RMN ^1H :

Tasa másica de unidades de estireno: 26,5%

15 Tasa másica de encadenamientos 1,2(vinílicos) en las unidades derivadas del butadieno: 24,0%

Este SBR presentó una masa molar $M_n = 259700$ g/mol ($I_p = 1,1$), una T_g de -48°C (con un $\Delta T = 7^\circ\text{C}$) y una viscosidad Mooney (1+4) de 53,8.

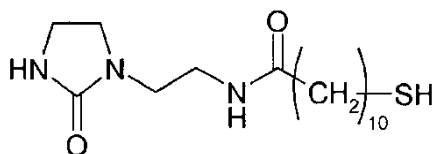
En los ensayos siguientes, el elastómero SBR no injertado (elastómero control) se anota como SBR-A, el elastómero injertado se anota como SBR-B.

20 2) Realización del injerto radicalario

Se pusieron 300 g de SBR antioxidado en solución en 2,7 L de ciclohexano (2,7 L) en un reactor de doble camisa de 10 L.

En paralelo, se prepararon una solución de peróxido de laurilo (0,717 g, 1,8 mmoles) en ciclohexano (100 mL) y una solución de 11-mercapto-N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil)undecanamida (14,2 g, 43,16 mmoles) en diclorometano (720 mL). La cantidad de peróxido introducida fue tal que la relación molar mercaptano/peróxido fue igual a 24. La solución de peróxido y la solución de mercaptano se introdujeron sucesivamente en la solución de elastómero.

El agente modificante 11-mercapto-N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil)undecanamida posee la fórmula siguiente:



La mezcla se agitó a continuación 4h a 80°C , luego se añadieron 31 mL de una solución de PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilidendiamina) en metilciclohexano a 50 g/l. La mezcla de reacción se agitó a 80°C durante 15 minutos. El polímero se separó del disolvente mediante una operación de separación (por arrastre de vapor de agua) en presencia de TAMOL® y de cloruro de calcio. El polímero separado se escurrió sobre rodillos y finalmente se secó en la estufa a 60°C bajo presión reducida y bajo corriente de nitrógeno.

La tasa de injerto alcanzó entonces 0,16% molar (estimado por RMN ^1H). Además, el análisis de RMN confirma la ausencia de mercaptano libre en el polímero. El SBR obtenido presentó una masa molar $M_n = 290600$ g/mol ($I_p = 1,19$).

El elastómero injertado (SBR-B) así realizado presentó una tasa de 11-mercapto-N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil)undecanamida de 0,16% molar.

Medida de la tasa de 11-mercapto-N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil)undecanamida

La determinación de la tasa de 11-mercapto-N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil)undecanamida injertados se realizó por un análisis de RMN. Los espectros se adquirieron sobre un espectrómetro de 500 MHz BRUKER equipado con una sonda de "banda ancha" BB1z-grad 5 mm. El experimento de RMN ^1H cuantitativo, utilizó una secuencia simple de pulso a 30° y un tiempo de repetición de 3 segundos entre cada adquisición. Las muestras se disolvieron en azufre de carbono (CS_2). Se añadieron 100 μl de ciclohexano deuterado (C_6H_{12}) para la señal del lock.

El espectro de RMN ^1H permitió cuantificar los restos 11-mercapto-N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil)undecanamida injertados por integración de las señales características de los protones CH_2N que aparecen a un desplazamiento químico comprendido entre $\delta = 3\text{-}3,5$ ppm.

III-2. Preparación de las composiciones

- 5 Se procedió para los ensayos que siguen de la manera siguiente: se introdujo en un mezclador interno, lleno al 70% y cuya temperatura inicial de la cuba era aproximadamente 90°C , el o los elastómeros diénicos (injertados o no injertados), la o las eventuales cargas reforzantes, el eventual agente acoplamiento luego, uno a dos minutos de amasamiento, los otros ingredientes diferentes excepto el sistema de vulcanización. Luego se llevó a cabo un trabajo termomecánico (fase no productiva) en una etapa (duración total del amasamiento igual a aproximadamente 5 min), hasta alcanzar una temperatura máxima de "caída" comprendida entre 110°C y 190°C , preferiblemente entre 130°C y 180°C . Se recuperó la mezcla así obtenida, se enfrió luego se añadió el sistema de vulcanización (azufre) sobre un mezclador externo (homoterminador) a una temperatura inferior a 120°C , por ejemplo comprendida entre 60 y 100°C , mezclándolo todo (fase productiva) durante aproximadamente 5 a 6 min.

- 15 Las composiciones así obtenidas fueron calandradas a continuación bien en forma de placas (espesor de 2 a 3 mm) o de hojas finas de caucho para la medida de sus propiedades físicas o mecánicas, bien en forma de perfilados utilizables directamente, después del corte y/o ensamblaje de dimensiones deseadas, por ejemplo como productos semiterminados para neumáticos, en particular como bandas de rodamiento de neumáticos.

III-3 Ensayos de caracterización – Resultados

- 20 El objetivo de este ejemplo es comparar las propiedades de una composición de caucho según la invención que comprende un elastómero SBR-B injertado (composición 3) con dos composiciones comparativas que comprenden un elastómero SBR-A no injertado (composiciones 1 y 2).

Las composiciones de caucho se dan en la tabla 1. Las cantidades se expresan en partes por 100 partes en peso de elastómero (pce).

Tabla 1

	1	2	3
SBR-A (1)	100	100	
SBR-B (2)			100
Negro de carbono (3)	54	54	54
Azufre	1	1,5	0,85
CBS (4)	1,6	2,3	1,36
(1) : SBR-A : copolímero SBR tal como se ha definido en el párrafo III-1.1) (2) SBR-B : copolímero injertado a partir de SBR-A conforme al párrafo III-1.2) (3) Negro de carbono N234 (4) CBS : <i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiacil-sulfenamida (« Santocure CBS » de la sociedad Flexsys)			

- 25 Como se muestra en la tabla anterior, las composiciones controles 1 y 2 se distinguen la una de la otra por las diferentes tasas de azufre (estando ajustada la tasa de CBS igualmente diferente a la tasa de azufre).

La composición 3 conforme a la invención presenta una tasa de azufre (así como la tasa de CBS ajustada a esta tasa de azufre) inferior a las composiciones 1 y 2.

Resultados

Las propiedades después de cocción medidas a 23°C y 100°C se dan en la tabla 2.

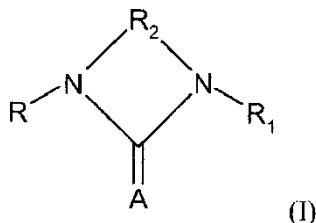
Tabla 2

Composición n°	1	2	3
<i>Propiedades medidas a 23°C</i>			
MSA10 (MPa)	6,6	7,2	7,3
MSA100 (MPa)	2,3	3,2	2,6
MSA300 (MPa)	3,6	5,6	4,2
MSA300/MSA00	1,5	1,8	1,6
Alargamiento en la rotura (%)	572	409	573
Tensión de rotura (MPa)	23,09	24,48	27,1
<i>Propiedades medidas a 100°C</i>			
MSA10 (MPa)	4,0	4,9	4,6
MSA100 (MPa)	1,9	2,8	2,0
MSA300 (MPa)	2,7	No medible	3,0
MSA300/MSA100	1,5	-	1,5
Alargamiento en la rotura (%)	409	269	431
Tensión de rotura (MPa)	12,2	11,7	14,9
ΔE^* (100°C 0,01% a 7%)	6,2	6,9	3,3
$\tan \delta_{\max}$ (100°C)	0,224	0,185	0,138

- 5 Se constató de manera esperada entre las composiciones 1 y 2, un aumento de los módulos MSA para la composición 2 que comprende una tasa superior de azufre que induce una reticulación más importante a 23°C como a 100°C. Se constató igualmente a 23°C y a 100°C un alargamiento en la rotura en la rotura peor (valor de alargamiento a la rotura más bajo) para la composición 2 que para la composición 1; resultados igualmente esperados por el experto en la técnica a la vista de las tasas de agente de reticulación de estas dos composiciones.
- 10 Las propiedades histeréticas (traducidas por la medida a 100°C de $\tan \delta_{\max}$) se mejoran en la composición 2 con respecto a la composición 1. Esto es conocido por el experto en la técnica y se explica por un aumento de la tasa de azufre en la composición 2 induciendo una densidad de reticulación más importante.
- Se constató además de manera sorprendente que la composición 3 conforme a la invención, incluyendo un polímero injertado así como una tasa de agente de reticulación más bajo que las composiciones 1 y 2, presentó módulos a 23°C MSA que están comprendidos entre los de las composiciones 1 y 2 pero con una mejora muy neta de las propiedades de alargamiento y tensión de rotura respecto de las dos composiciones controles 1 y 2. Mientras que cuando los módulos MSA aumentan (composición 3 respecto de la composición 1), el experto en la técnica espera ver una degradación del alargamiento y la tensión de rotura como se puede constatar para la composición 2 respecto de la composición 1.
- 15
- 20 Se constató el mismo fenómeno a 100°C que se acompaña, además, de manera muy sorprendente, de una muy fuerte disminución de la hystéresis (valor de $\tan \delta_{\max}$ mucho más bajo) y de una disminución notable del efecto Payne (ΔE^* mucho más bajo) respecto de dos composiciones controles 1 y 2.
- Se constató por lo tanto que las composiciones de caucho conforme a la invención que sufren a la vez una reticulación química y una reticulación física, presentan a pesar de una tasa de agente de reticulación más baja, obtener módulos MSA elevados a la vez que aumentan significativamente las propiedades a la rotura y bajando igualmente muy fuertemente la hystéresis de la composición.
- 25

REIVINDICACIONES

1. Neumático que comprende al menos una composición de caucho a base de al menos un elastómero diénico, una carga reforzante, un agente de reticulación química, y un agente modificante, eventualmente ya injertado sobre el elastómero diénico, elegido entre los compuestos de fórmula (I) siguiente:



donde

R designa un resto que contiene al menos un grupo reactivo,

R₁ designa hidrógeno,

R₂ designa un radical alquilo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono y eventualmente uno o varios heteroátomos elegidos entre S, N, O, Si,

A designa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo –NH, preferiblemente un átomo de oxígeno.

2. Neumático según la reivindicación 1, caracterizado porque R designa un resto –R₃X, o R₃ designa un radical alquilo C₂–C₅₀ que puede contener uno o varios átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre y silicio, y X es un grupo reactivo.

3. Neumático según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el elastómero diénico se elige entre el caucho natural, los poliisoprenos de síntesis, los polibutadienos, los copolímeros de butadieno, los copolímeros de isopreno y las mezclas de estos elastómeros.

4. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la carga reforzante está constituida por una carga reforzante orgánica, inorgánica o por una mezcla de carga reforzante orgánica e inorgánica, y que la tasa de carga reforzante en la composición está comprendida entre 30 y 150 pce, más preferiblemente entre 50 y 120 pce.

5. Neumático según la reivindicación 4, caracterizado porque la carga reforzante comprende mayoritariamente sílice.

6. Neumático según la reivindicación 4, caracterizado porque la carga reforzante comprende mayoritariamente negro de carbono.

7. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente de reticulación química está constituido por 0,5 a 12 pce de azufre, preferiblemente por 1 a 10 pce de azufre, o por 0,01 a 10 pce de uno o varios compuestos peróxidos.

8. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la tasa de agente modificante varía de 0,05 a 10% molar.

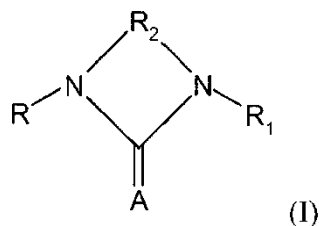
9. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el o los grupos reactivos del resto R se eligen entre los grupos amino, tiol, epoxi, isocianato, anhídrido, alcohol y ácido carboxílico, preferiblemente amino y tiol.

10. Neumático según la reivindicación 9, caracterizado porque el agente modificante se elige entre 2-aminoetilimidazolidona (UDETA), 11-mercapto-N-(2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil)undecanamida, 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidona (UTETA) y 1-(2-{2-[(2-aminoetilamino)etil]amino}etil)imidazolidona (UTEPA).

11. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición comprende además uno o varios elastómeros diénicos injertados o no injertados por un agente modificante de fórmula (I).

12. Procedimiento para preparar una composición de caucho para neumático a base de al menos un elastómero diénico, una carga reforzante y un agente de reticulación química, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

- injertar sobre el elastómero diénico, un agente modificante elegido entre los compuestos de fórmula (I) siguiente:



donde

5 R designa un resto que contiene al menos un grupo reactivo,

R₁ designa hidrógeno,

R₂ designa un radical alquilo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono y eventualmente uno o varios heteroátomos elegidos entre S, N, O, Si,

A designa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo -NH, preferiblemente un átomo de oxígeno,

10 - incorporar al elastómero diénico así injertado por el agente modificante, la carga reforzante, amasándolo todo termomecánicamente, en una o varias veces, hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 130°C y 200°C,

- enfriar el conjunto a una temperatura inferior a 100°C,

- luego incorporar el agente de reticulación química,

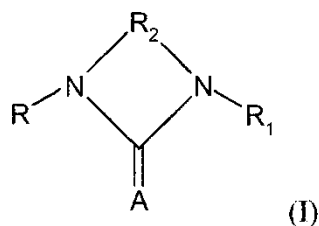
15 - amasarlo todo hasta una temperatura máxima inferior a 120°C,

- extruir o calandrar la composición de caucho así obtenida.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque R designa un resto -R₃X, o R₃ designa un radical alquilo C₂-C₅₀ que puede contener uno o varios átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre o silicio, y X es un grupo reactivo.

20 14. Procedimiento para preparar una composición de caucho para neumático a base de al menos un elastómero diénico, una carga reforzante y un agente de reticulación química, caracterizado y que comprende las etapas siguientes:

- incorporar al elastómero diénico, la carga reforzante, un agente modificante elegido entre los compuestos de fórmula (I) siguiente:



25

donde

R designa un resto que contiene al menos un grupo reactivo,

R₁ designa hidrógeno,

30 R₂ designa un radical alquilo que comprende de 2 a 8 átomos de carbono y eventualmente uno o varios heteroátomos elegidos entre S, N, O, Si,

A designa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo -NH, preferiblemente un átomo de oxígeno,

amasándolo todo termomecánicamente, una o varias veces hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 130°C y 200°C,

- enfriar el conjunto a una temperatura inferior a 100°C,
- luego incorporar el agente de reticulación química,
- amasarlo todo hasta una temperatura máxima inferior a 120°C,
- extruir o calandrar la composición de caucho así obtenida.

5 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque R designa un resto $-R_3X$, o R_3 designa un radical alquilo C_2-C_{50} que puede contener uno o varios átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre o silicio, y X es un grupo reactivo.