

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 377**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2011** **E 11790585 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015** **EP 2643359**

54 Título: **Elastómero diénico de bloques funcionalizado con lp bajo y con fluencia en frío mejorada, y composición de caucho que lo contiene**

30 Prioridad:

23.11.2010 FR 1059644

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

09.04.2015

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:

**ABAD, MATHILDE;
DORATO, MARGARITA;
FAVROT, JEAN-MICHEL;
SIMON, NATHALIE;
MARECHAL, JEAN MARC y
DE LANDTSHEER, STÉPHANIE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 533 377 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

Elastómero diénico de bloques funcionalizado con lp bajo y con fluencia en frío mejorada, y composición de caucho que lo contiene

- 5 La presente invención se refiere a un elastómero diénico funcionalizado compuesto de un copolímero de bloques funcionalizado específico, un copolímero de bloques estrellado específico y una relación inferior a 15% en peso de un copolímero de bloques no funcionalizado con estaño específico.

La reducción de la histéresis de las mezclas es un objetivo permanente en la industria del neumático con el fin de limitar el consumo de combustible y preservar así el medio ambiente. Esta reducción de histéresis debe hacerse, sin embargo, conservando intacta o mejorando la capacidad de aplicación de las mezclas.

- 10 Para conseguir el objetivo de disminución de histéresis, se han experimentado ya numerosas soluciones. En particular, ha aparecido como una vía interesante la funcionalización de polímeros por un grupo funcional interactivo con la carga de refuerzo.

- También se han añadido funciones interactivas con la carga en el extremo de la cadena al principio o final de la polimerización mediante iniciadores funcionales o agentes de funcionalización. A modo de ejemplo, se ha añadido
15 4,4'-bis(diethylaminobenzofenona), llamada también DEAB, u otras funciones aminadas que interaccionan con el negro de carbón, al final de la polimerización como se describen en los documentos de patente FR2526030 y US4848511. Los polímeros acoplados o estrellados con estaño contienen grupos funcionales introducidos al final de la polimerización que pueden interaccionar con el negro de carbón. A modo de ejemplo se puede citar el documento de patente EP0709235. Se han añadido igualmente al final de la polimerización grupos funcionales en el extremo de
20 la cadena que interaccionan con la sílice, tales como grupos funcionales que contienen un grupo silanol descritos en el documento de patente FR2740778 o grupos funcionales que contienen grupos alcoxisilano o ariloxisilano descritos en el documento US5066721. La mayoría de estas soluciones, tanto para el negro de carbón como par la sílice, conducen realmente a una limitación de histéresis de las composiciones correspondientes pero simultáneamente a una mayor dificultad para la aplicación de estas mismas composiciones.

- 25 La patente EP1278789 describe un copolímero de n bloques ($n = 2$ o 3) destinado a formar una matriz elastómera de una composición de caucho reticulable, comprendiendo cada uno de dichos bloques un elastómero diénico esencialmente insaturado, y estando constituido uno o cada uno de dichos bloques que forman el extremo de la cadena de dicho copolímero de un poliisopreno. El peso molecular medio numérico del bloque de poliisopreno está comprendido entre 2.500 y 20.000 g/mol, y el peso molecular medio numérico del bloque de copolímero distinto de
30 dicho bloque de poliisopreno está sustancialmente comprendido entre 80.000 g/mol y 350.000 g/mol. El uso de dicho copolímero de bloques permite optimizar de una forma significativa los resultados de reducción de histéresis y la capacidad de aplicación de dicha composición de caucho que lo contiene.

- Se sabe también que los polímeros con distribuciones moleculares estrechas confieren a las composiciones de caucho que los contienen una histéresis reducida. En particular, los elastómeros diénicos funcionales lineales con distribuciones moleculares estrechas antes de funcionalización, presentan propiedades de histéresis mejoradas. Sin embargo, estos elastómeros presentan una fluencia en frío aumentada con respecto a los mismos elastómeros que presentan una distribución molecular ancha antes de funcionalización, lo cual es una penalización para el almacenamiento y el transporte de elastómeros.

- 35 Con el fin de disminuir la fluencia en frío, existen numerosas soluciones. El libro "Nouvelles Recherches dans le Domaine des Composés Macromoléculaires, Editor(es): Ceausescu E Oxford, Pergamon Press Ltd., 1984, pág. 343-56. 72" cita métodos de reducción de la fluencia en frío tales como el aumento del peso molecular, la estructura estrellada o el grado de ramificación. Pero el aumento del peso molecular penaliza mucho la aplicación de las mezclas, mientras que la ramificación va acompañada de un aumento de la histéresis de las mezclas. Además, sorprendentemente, los polímeros estrellados solo con estaño (3 o 4 ramas) tienen mayor histéresis en comparación
45 con los polímeros acoplados con estaño.

Para resolver el problema de fluencia en frío, se sabe también que se puede aumentar el índice de polidispersidad del elastómero. Sin embargo, esto no queda sin efecto en las propiedades de las composiciones de caucho que los contienen, en particular en la histéresis o la facilidad de aplicación de las mezclas, por ejemplo.

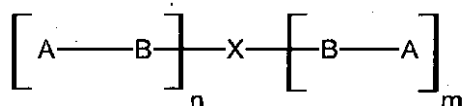
- 50 Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un elastómero que confiera a una composición de caucho reforzada buenas propiedades de histéresis y de aplicación en vista de una aplicación en neumáticos, mientras que presentan una fluencia en frío reducida en vista de un mejor comportamiento durante el almacenamiento y el transporte del caucho.

- Los autores de la invención han descubierto de forma sorprendente que un elastómero diénico funcionalizado compuesto de un copolímero de bloques funcionalizado en el extremo de la cadena o en medio de la cadena por un grupo funcional de estaño, que presenta una distribución de pesos moleculares estrecha antes de la funcionalización o acoplamiento, y un copolímero de bloques estrellado con un compuesto que contiene estaño, que presenta una distribución de pesos moleculares estrecha antes de la formación en estrella y que contiene menos de 15% en peso
55

con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado de copolímeros de bloques no funcionalizado con estaño, confiere a una composición de caucho que lo contiene propiedades de caucho, y en particular propiedades de histéresis y de aplicación totalmente aceptables para un uso en neumáticos, presentando una resistencia a la fluencia en frío significativamente mejorada.

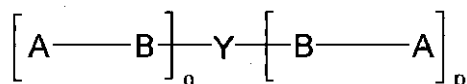
5 Por lo tanto, la invención tiene por objeto un elastómero diénico funcionalizado compuesto de:

a) un copolímero de bloques funcionalizado en el extremo de la cadena o en medio de la cadena por un grupo funcional de estaño y que responde a la siguiente fórmula:



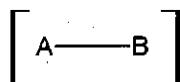
donde n y m son número enteros superiores o iguales 0, y tales que n+m=1 o 2.

10 b) un copolímero de bloques estrellado con estaño que responde a la siguiente fórmula:



donde o y p son números enteros superiores o iguales a 0 y tales que o+p≥3 y o+p≤6,

c) una relación inferior a 15% en peso con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado de un copolímero de bloques no funcionalizado con estaño, que responde a la siguiente fórmula:



15

donde:

- todos los bloques A están constituidos por un poliisopreno o todos los bloques A están constituidos por un polibutadieno,

20 - los bloques B están constituidos por un elastómero diénico cuya relación molar de unidades procedentes de dienos conjugados es superior a 15%, siendo los bloques B idénticos entre ellos,

- X e Y representan independientemente un grupo que contiene estaño,

- el peso molecular medio numérico Mn1 de cada bloque A varía de 2.500 a 20.000 g/mol,

- el peso molecular medio numérico Mn2 de cada bloque B varía de 80.000 a 350.000 g/mol,

25 - la relación de enlaces 1,2 en cada bloque A está comprendida entre 1 y 20% en el caso en el que A es un bloque de polibutadieno,

- la relación de enlaces 3,4 en cada bloque A está comprendida entre 1 y 25% en el caso en el que A es un bloque de poliisopreno,

30 - el copolímero A-B presenta una distribución de pesos moleculares monomodal antes de funcionalización opcional o estrellado opcional y un índice de polidispersidad antes de funcionalización opcional o estrellado opcional inferior o igual a 1,3.

Por índice de polidispersidad, se entiende en el sentido de la invención, la relación de peso molecular medio ponderado/peso molecular medio numérico.

Preferiblemente, el elastómero diénico funcionalizado según la invención, comprende de 5% a 45% en peso, preferiblemente de 10% a 30% en peso con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado, de dicho copolímero de bloques estrellado con estaño b).

35

Preferiblemente, el elastómero diénico funcionalizado según la invención, comprende una relación estrictamente superior a 0% en peso e inferior a 10% en peso con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado, de dicho copolímero de bloques no funcionalizado con estaño c). Preferiblemente, el elastómero diénico funcionalizado según la invención comprende una relación inferior a 5% en peso con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado, de dicho copolímero de bloques no funcionalizado con estaño c).

40

En la presente descripción, se entiende por elastómero diénico funcionalizado un elastómero diénico que contiene un grupo que comprende uno o varios heteroátomos.

Este grupo puede estar en el final de la cadena o el extremo de la cadena constituida por el bloque B distinto del bloque de poliisopreno o polibutadieno A ($m+n=1$, estando m y n definidos como antes). Se dice entonces que el elastómero diénico está funcionalizado en el final de dicha cadena. En general, es un elastómero obtenido por reacción de un elastómero vivo con un agente de funcionalización, es decir, cualquier molécula al menos monofuncional, siendo el grupo funcional cualquier tipo de grupo químico conocido por el experto en la técnica, para reaccionar con un final de cadena viva.

Este grupo puede estar en la cadena de elastómero lineal principal entre dos bloques B distintos de los bloques de poliisopreno o polibutadieno A ($m+n=2$, estando definidos m y n como antes). Se dice entonces, que el elastómero diénico está acoplado o también funcionalizado en el medio de dicha cadena, a diferencia de la posición "al final de la cadena" y aunque el grupo no se encuentre exactamente en medio de dicha cadena de elastómero. En general, es un elastómero obtenido por reacción de un elastómero vivo con un agente de acoplamiento, es decir cualquier molécula al menos difuncional, siendo el grupo funcional cualquier grupo químico conocido por el experto en la técnica para reaccionar con un final de cadena viva.

Este grupo puede estar en el centro en el que $o+p$ cadenas de elastómeros o ramas A-B (estando o , p y A-B definidos como antes) están unidas formando una estructura en estrella de elastómero. Se dice entonces que el elastómero diénico es estrellado. En general, es un elastómero obtenido por reacción de un elastómero vivo con un agente de estrellado, es decir, cualquier molécula multifuncional, siendo el grupo funcional cualquier grupo químico conocido por el experto en la técnica para que reaccione con un final de cadena viva.

Como se ha explicado anteriormente, el copolímero de bloques a) está funcionalizado en el extremo o en medio de la cadena constituida por un grupo funcional de estaño. La funcionalización se puede obtener con un agente de funcionalización de monohalogenoestaño o de acoplamiento de dihalogenoestaño, que pueden responder a la fórmula $R_{4-x}SnX^0_x$, donde x representa un número entero de valor 1 o 2, R representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o vinilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente butilo y X^0 es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro. Como agente de funcionalización preferido, se puede citar el monocloruro de tributilestaño o el dicloruro de dibutilestaño. De la misma forma, la funcionalización se puede obtener con un agente de funcionalización derivado del estaño que puede responder a la fórmula general $(X^1_yR^{1-3}_ySn)-O-(SnR^{1-3}_{3-z}X^1_z)$ o $(X^1_yR^{1-3}_ySn)-O-(CH_2)_e-O-(SnR^{1-3}_{3-z}X^1_z)$, donde y y z representan números enteros comprendidos entre 0 y 2 y $y+z$ es igual a 1 o 2, R^1 representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o vinilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un butilo, X^1 es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, y e representa un número entero de 1 a 20, preferiblemente 4.

Según la invención, el copolímero de bloques b) es estrellado. Preferiblemente, el elastómero diénico b) es estrellado mediante un grupo funcional de estaño. El estrellado se puede obtener con un agente de estrellado tri o tetrahalogenoestaño que puede responder a la fórmula $R^2_qSnX^2_{4-q}$, donde q representa un número entero de valor 0 o 1, R^2 representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o vinilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un butilo, y X^2 es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro. Como agente de estrellado preferido, se puede citar el tricloruro de butilestaño o el tetracloruro de estaño. De la misma forma, el estrellado se puede obtener con un agente de funcionalización derivado del estaño que puede responder a la fórmula general $(X^3_kR^{3-3}_kSn)-O-(SnR^{3-3}_{3-l}X^3_l)$ o $(X^3_kR^{3-3}_kSn)-O-(CH_2)_f-O-(SnR^{3-3}_{3-l}X^3_l)$, donde k y l representan números enteros comprendidos entre 0 y 3, $k+l$ números enteros comprendidos entre 3 y 6, R^3 representa un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o vinilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un butilo, X^3 es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, y f representa un número entero de valor de 1 a 20, preferiblemente 4.

Según un modo de realización preferido, el copolímero de bloques a) es un copolímero funcionalizado por un grupo funcional de estaño en medio de la cadena.

Según otro modo de realización preferido, el copolímero de bloques b) es un copolímero estrellado con estaño de 4 ramas.

Según otro modo de realización preferido, el copolímero de bloques a) es un copolímero funcionalizado por un grupo funcional de estaño en medio de la cadena, y el copolímero de bloques b) es un copolímero estrellado con estaño de 4 ramas.

Preferiblemente, la relación del peso molecular medio numérico $Mn1$ de cada bloque de polibutadieno o poliisopreno del extremo A, respecto al peso molecular medio numérico $Mn2$ de cada uno de los bloques B varía de 5 a 20%.

Como se ha explicado antes, preferiblemente, el copolímero de bloques estrellado con estaño representa de 5 a 45%, preferiblemente de 10 a 30% en peso del peso total del elastómero diénico funcionalizado.

Por elastómero diénico esencialmente insaturado (es decir, cuya relación molar de unidades procedentes de dienos conjugados es superior a 15%) que se puede aplicar para obtener dicho bloque B distinto del o de los bloques de polibutadieno o poliisopreno, respondiendo ellos mismos a esta definición, se entiende cualquier homopolímero

obtenido por polimerización de un monómero diénico conjugado que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, o cualquier copolímero de bloques, estadístico, secuenciado o microsecuenciado, obtenido por copolimerización de uno o varios dienos conjugados entre ellos, o con uno o varios compuestos vinilaromáticos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono.

Como dienos conjugados son adecuados en particular el 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-di(alquil C₁-C₅)-1,3-butadienos tales como por ejemplo el 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, un aril-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno. Como compuestos vinilaromáticos son adecuados por ejemplo el estireno, orto-, meta-, para-metilestireno, la mezcla comercial de "vinil-tolueno", para-terc-butilestireno, metoxiestirenos, cloroestirenos, vinilmesitileno, divinilbenceno, vinilnaftaleno.

Preferiblemente, el o los bloques B se seleccionan de copolímeros de estireno y butadieno, copolímeros de estireno e isopreno, copolímeros de butadieno e isopreno, terpolímeros de estireno/butadieno/isopreno, poliisopreno cuando el bloque A vecino es un polibutadieno, y polibutadieno cuando el bloque A vecino es un poliisopreno.

Son adecuados los polibutadienos y en particular los que tienen un contenido (% molar) de unidades -1,2 comprendido entre 4% y 80%, poliisoprenos, copolímeros de butadieno-estireno y en particular los que tiene una T_g (temperatura de transición vítrea T_g, medida según la norma ASTM D3418) comprendida entre 0°C y -70°C y más en particular entre -10°C y -60°C, un contenido de estireno comprendido entre 5% y 60% en peso y más en particular entre 20% y 50%, un contenido (% molar) de enlaces -1,2 de la parte butadiénica comprendido entre 4% y 75%, un contenido (% molar) de enlaces trans-1,4 comprendido entre 10% y 80%, copolímeros de butadieno-isopreno y en particular los que tienen un contenido de isopreno comprendido entre 5% y 90% en peso y una T_g de -40°C a -80°C, copolímeros de isopreno-estireno y en particular los que tienen un contenido de estireno comprendido entre 5% y 50% en peso y una T_g comprendida entre 5°C y -55°C.

En el caso de copolímeros de butadieno-estireno-isopreno son adecuados en particular, los que tienen un contenido de estireno comprendido entre 5% y 50% en peso y más en particular comprendido entre 10% y 40%, un contenido de isopreno comprendido entre 15% y 60% en peso y más en particular entre 20% y 50%, un contenido de butadieno comprendido entre 5% y 50 % en peso y más en particular comprendido entre 20% y 40%, un contenido (% molar) de unidades -1,2 de la parte butadiénica comprendido entre 4% y 85%, un contenido (% molar) de unidades trans -1,4 de la parte butadiénica comprendido entre 6% y 80%, un contenido (% molar) de unidades -1,2 más -3,4 de la parte isoprénica comprendido entre 5% y 70% y un contenido (% molar) de unidades trans - 1,4 de la parte isoprénica comprendido entre 10% y 50%, y más en general cualquier copolímero de butadieno-estireno-isopreno que tenga una T_g comprendida entre - 5°C y - 70°C.

Preferiblemente, el o los bloques B se seleccionan de copolímeros de estireno y butadieno, copolímeros de estireno e isopreno, poliisopreno cuando el bloque A vecino es un polibutadieno, y polibutadieno cuando el bloque A vecino es un poliisopreno. Y más preferiblemente, el o los bloques B se seleccionan de copolímeros de estireno y butadieno.

Según un modo de realización particularmente preferido, A es el poliisopreno, B es un copolímero de estireno y butadieno, siendo funcionalizado el copolímero de bloques a) por el agente de funcionalización Bu₂SnCl₂ y siendo estrellado el copolímero de bloques b) por el agente de estrellado SnCl₄.

Según otro modo de realización particularmente preferido, A es el polibutadieno, B es un copolímero de estireno y butadieno, siendo funcionalizado el copolímero de bloques a) por el agente de funcionalización dicloruro de dibutilestaño (Bu₂SnCl₂) y siendo estrellado el copolímero de bloques b) por el agente de estrellado tetracloruro de estaño (SnCl₄).

La polimerización de monómeros diénicos es iniciada mediante un iniciador. Como iniciador de polimerización se puede usar cualquier iniciador aniónico monofuncional conocido. Se usa preferiblemente cualquier iniciador que contiene un metal alcalino tal como litio.

Como iniciadores organolíticos son adecuados en particular los que contienen un enlace carbono-litio. Preferiblemente, se usará un iniciador organolítico hidrocarbonado que no contenga heteroátomo. Son compuestos representativos los organolitios alifáticos tales como el etil-litio, n-butil-litio (n-BuLi) e isobutil-litio.

La polimerización se lleva a cabo, como se conoce, preferiblemente en presencia de un disolvente inerte que puede ser por ejemplo un hidrocarburo alifático o alicíclico como pentano, hexano, heptano, isooctano, ciclohexano o un hidrocarburo aromático como benceno, tolueno, xileno.

La polimerización se puede realizar en continuo o en discontinuo, preferiblemente en discontinuo. En general se lleva a cabo la polimerización a una temperatura comprendida entre 20°C y 120°C y preferiblemente cerca de 30°C a 90°C. Por supuesto, igualmente se puede añadir al final de la polimerización un agente de transmetalación para modificar la reactividad en el extremo de la cadena viva.

El elastómero diénico vivo obtenido de la polimerización después se funcionaliza para preparar el elastómero diénico

funcionalizado según la invención.

Según un modo de preparación del elastómero diénico funcionalizado según la invención, el copolímero de bloques con extremo de la cadena vivo se puede preparar en diferentes etapas:

- preparación del bloque de poliisopreno o polibutadieno vivo, y

- 5 - preparación del elastómero diénico esencialmente insaturado llevada a cabo para obtener dicho bloque distinto del bloque de polibutadieno o poliisopreno.

Según este modo de preparación, la polimerización de monómeros diénicos, isopreno o butadieno, es iniciada mediante dichos iniciadores organolíticos con el fin de obtener un homopolímero diénico poliisopreno o polibutadieno vivo. El homopolímero diénico vivo así obtenido después se usa como iniciador (cebador) para la preparación del elastómero diénico con el fin de obtener un copolímero de bloques vivo.

10

El lector informado comprenderá que durante las etapas de preparación, deben establecerse condiciones de aplicación adecuadas con el fin de limitar la formación de homopolímero diénico poliisopreno o polibutadieno muerto o desactivado, que genera así cadenas de bajos pesos moleculares. Una cantidad superior a 1% en peso de estas cadenas de poliisopreno o polibutadieno podría penalizar las propiedades de elastómero diénico funcionalizado según la invención.

15

El copolímero de bloques vivo obtenido de este modo de preparación después se funcionaliza para preparar el elastómero diénico funcionalizado según la invención.

Según una primera variante de preparación del elastómero diénico funcionalizado según la invención, se mezcla el copolímero de bloques funcionalizado en el extremo o en medio de la cadena por un grupo funcional de estaño a) y el copolímero de bloques estrellado b), en las proporciones adecuadas.

20

El copolímero de bloques a) funcionalizado en el extremo o en medio de dicha cadena por un grupo funcional de estaño se puede obtener de forma conocida, por reacción de un derivado de estaño con el elastómero diénico vivo obtenido de la polimerización.

El copolímero de bloques estrellado b) se puede obtener de forma conocida, por reacción de un agente de estrellado que contiene estaño con el elastómero diénico vivo obtenido de la polimerización.

25

La mezcla de los dos elastómeros se puede realizar en un disolvente inerte, por ejemplo, un hidrocarburo alifático o alicíclico como pentano, hexano, heptano, isooctano, ciclohexano o un hidrocarburo aromático como benceno, tolueno, xileno, que puede ser el mismo que el disolvente de polimerización. La mezcla se lleva a cabo entonces a una temperatura preferiblemente comprendida entre 20°C y 120°C, preferiblemente cercana de 30°C a 90°C.

Según una segunda variante de preparación del elastómero diénico funcionalizado según la invención, el elastómero diénico vivo obtenido de la etapa de polimerización se somete a la reacción con un agente de funcionalización y a la de un agente de estrellado.

30

Así, por ejemplo, la funcionalización del elastómero diénico vivo obtenido de la etapa de polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura que varía de 30°C a 120°C, en presencia en un primer tiempo de una cantidad adecuada de un agente de estrellado para la formación de estrella, preferiblemente de 5% a 45% en peso del elastómero vivo. Después, en un segundo tiempo, las cadenas vivas que quedan del elastómero diénico obtenido después de la primera etapa son funcionalizadas por adición de un agente de funcionalización con estaño que puede introducir en el extremo de la cadena o en medio de la cadena un grupo funcional de estaño. La reacción de funcionalización del elastómero diénico después se para por la desactivación de las cadenas vivas restantes.

35

El lector informado comprenderá que durante las etapas de preparación de los copolímeros de bloques funcionalizados a) y b), se deben establecer condiciones de aplicación adecuadas con el fin de limitar la formación del copolímero c) no funcionalizado con estaño.

40

La invención tiene también por objeto una composición de caucho reforzada que tiene al menos una carga de refuerzo y una matriz elastómera que comprende al menos un elastómero diénico funcionalizado según la invención.

La composición puede comprender de 1 a 100 pce de elastómero diénico funcionalizado según la invención.

45

La composición según la invención puede comprender también al menos un elastómero diénico diferente de dicho elastómero diénico funcionalizado según la invención. Este o estos elastómeros diénicos diferentes del elastómero diénico funcionalizado según la invención se pueden seleccionar de elastómeros diénicos usados convencionalmente en los neumáticos, tales como caucho natural o un elastómero sintético funcionalizado o estrellado.

50

Se puede usar cualquier tipo de carga de refuerzo conocida por su capacidad de reforzar una composición de caucho utilizable para la fabricación de neumáticos, por ejemplo, una carga de refuerzo orgánica tal como negro de

carbón, una carga de refuerzo inorgánica tal como sílice, o también una mezcla de estos dos tipos de cargas, en particular una mezcla de negro de carbón y sílice.

Como negros de carbón son adecuados todos los negros de carbón, en particular los negros de carbón de tipo HAF, ISAF, SAF usados convencionalmente en los neumáticos (negros de carbón llamados de calidad neumático). Entre estos últimos, se citarán más en particular los negros de carbón de refuerzo de las series 100, 200 o 300 (calidades ASTM), como por ejemplo, los negros de carbón N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375.

También se pueden usar, según las aplicaciones previstas, negros de carbón de series más elevadas FF, FEF, GPF, SRF, por ejemplo los negros de carbón N660, N683, N772. Los negros de carbón podrían estar ya incorporados, por ejemplo, en el elastómero isoprenico en forma de una mezcla madre (véase, por ejemplo, las solicitudes WO 97/36724 o WO 99/16600).

Como ejemplos de cargas orgánicas distintas de los negros de carbón, se pueden citar cargas orgánicas de polivinilaromático funcionalizado, como las descritas en las solicitudes WO-A-2006/069792 y WO-A-2006/069793.

Por "carga inorgánica de refuerzo" se debe entender en la presente solicitud, por definición, cualquier carga inorgánica o mineral (cualquiera que sea el color y su origen (natural o sintético), llamada también carga "blanca", carga "clara" o "carga no negra" ("non-black filler") por oposición al negro de carbón, capaz de reforzar ella sola, sin otro medio que un agente de acoplamiento intermediario, una composición de caucho destinada a la fabricación de neumáticos, en otros términos apta para sustituir, en su función de refuerzo, un negro de carbón convencional de calidad neumático; dicha carga se caracteriza en general, de forma conocida, por la presencia de grupos hidroxilo (-OH) en su superficie.

El estado físico en el que se presenta la carga inorgánica de refuerzo es indiferente, ya sea en forma de polvo, microperlas, granulado, perlas o cualquier otra forma densificada adecuada. Por supuesto, se entiende también por carga inorgánica de refuerzo mezclas de diferentes cargas inorgánicas de refuerzo, en particular de cargas silíceas y/o aluminicas altamente dispersables como las descritas a continuación.

Como cargas inorgánicas de refuerzo son adecuadas en particular cargas minerales de tipo silíceo, en particular sílice (SiO_2), o de tipo aluminico, en particular alúmina (Al_2O_3). La sílice usada puede ser cualquier sílice de refuerzo conocida por el experto en la técnica, en particular cualquier sílice precipitada o pirógena que presente una superficie BET así como una superficie específica CTAB inferiores ambas a $450 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 30 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Como sílices precipitadas altamente dispersables (llamadas "HDS") se citarán, por ejemplo, las sílices Ultrasil 7000 y Ultrasil 7005 de la empresa Degussa, sílices Zeosil 1165MP, 1135MP y 1115MP de la empresa Rhodia, sílice Hi-Sil EZ150G de la empresa PPG, sílices Zeopol 8715, 8745 y 8755 de la Société Huber, sílices de alta superficie específica como las descritas en la solicitud WO 03/16837.

Cuando la composición según la invención está destinada a dichas bandas de rodadura de neumáticos de baja resistencia a la rodadura, la carga inorgánica de refuerzo usada, 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 $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Preferiblemente, la relación de carga de refuerzo 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 previstas: 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 forma sostenida, por ejemplo, un neumático de moto, un neumático de un turismo o para vehículo comercial como vehículos pesados.

Según un modo de realización, la carga de refuerzo comprende mayoritariamente sílice, preferiblemente la relación de negro de carbón presente en la composición está comprendida entre 2 y 20 pce.

Según otro modo de realización de la invención, la carga de refuerzo comprende mayoritariamente negro de carbón.

Para acoplar la carga inorgánica de refuerzo en el elastómero diénico, se usa de forma conocida un agente de acoplamiento (o agente de unión) 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 usan en particular silanos polisulfurados, llamados "simétricos" o "asimétricos" según su estructura particular, tales como los descritos por ejemplo en las solicitudes WO03/002648 (o US 2005/016651) y WO03/002649 (o US 2005/016650).

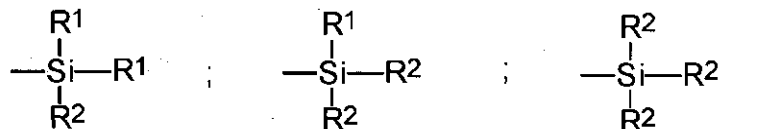
Son adecuados en particular, sin que la siguiente definición sea limitante, los silanos polisulfurados llamados "simétricos" que responden a la siguiente fórmula general (III):

(III) $Z-A-S_x-A-Z$, en la que:

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

- A es un radical hidrocarbonado divalente (preferiblemente grupos alquileo C_1-C_{18} o grupos arileno C_6-C_{12} , más en particular alquilenos C_1-C_{10} , en particular C_1-C_4 , en particular propileno);

5 - Z responde a una de las siguientes fórmulas:



en las que:

10 - los radicales R^1 , sustituidos o no sustituidos, iguales o diferentes entre sí, representan un grupo alquilo C_1-C_{18} , cicloalquilo C_5-C_{18} o arilo C_6-C_{18} (preferiblemente grupos alquilo C_1-C_6 , ciclohexilo o fenilo, en particular grupos alquilo C_1-C_4 , más en particular metilo y/o etilo).

- los radicales R^2 , sustituidos o no sustituidos, iguales o diferentes entre sí, representan un grupo alcoxilo C_1-C_{18} o cicloalcoxilo C_5-C_{18} (preferiblemente un grupo seleccionado de alcoxilos C_1-C_8 y cicloalcoxilos C_5-C_8 , todavía más preferiblemente un grupo seleccionado de alcoxilos C_1-C_4 , más en particular metoxilo y etoxilo).

15 En el caso de una mezcla de alcoxisilanos polisulfurados que responden a la siguiente fórmula (III), en particular las mezclas habituales disponibles en el comercio, el valor medio de las "x" es un número fraccionario, preferiblemente comprendido entre 2 y 5, más preferiblemente cercano a 4. Pero la invención también se puede llevar a cabo ventajosamente, por ejemplo, con alcoxisilanos disulfurados ($x = 2$).

20 Como ejemplos de silanos polisulfurados, se citan más en particular los polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(alcoxil(C_1-C_4)-alquil(C_1-C_4)silil-alquilo(C_1-C_4)), como por ejemplo, los polisulfuros de bis(3-trimetoxisililpropilo) o de bis(3-trietoxisililpropilo). Entre estos compuestos, se usan en particular el tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), abreviado TESPT, de fórmula $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ o el disulfuro de bis-(trietoxisililpropilo), abreviado TESP, de fórmula $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. Se citan también como ejemplos preferidos los polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(monoalcoxil(C_1-C_4)-dialquil(C_1-C_4)sililpropilo), más en particular, el tetrasulfuro de bis-monoetoxidimetilsililpropilo como se describe en la solicitud de patente WO 02/083782 (o US 2004/132880).

30 Como agente de acoplamiento distinto del alcoxisilano polisulfurado, se cita en particular los POS (poliorganosiloxanos) bifuncionales o también los polisulfuros de hidroxisilano ($R^2 = OH$ en la siguiente fórmula III) 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 los silanos o POS portadores de grupos funcionales azo-dicarbonilo, tales como los descritos, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534, WO 2009/062733.

En la composición de caucho, el contenido de agente de acoplamiento está comprendido preferiblemente entre 0,5 y 12 pce, más preferiblemente entre 3 y 8 pce.

35 Típicamente, la relación de agente de acoplamiento representa de 0,5% a 15% en peso, en relación con la cantidad de carga inorgánica.

40 El experto en la técnica comprenderá que como carga equivalente a la carga inorgánica de refuerzo descrita en el presente párrafo, se podría usar una carga de refuerzo de otra naturaleza, en particular orgánica, por lo tanto esta carga de refuerzo estaría recubierta de una capa inorgánica tal como sílice, o bien contendría una superficie de sitios funcionales, en particular hidroxilos, siendo necesario el uso de un agente de acoplamiento para establecer la unión entre la carga y el elastómero.

La composición según la invención puede comprender también un agente de reticulación química.

La reticulación química permite la formación de enlaces covalentes entre las cadenas de elastómero. La reticulación química se puede hacer mediante un sistema de vulcanización o bien mediante compuestos peróxidos.

45 El sistema de vulcanización propiamente dicho, se basa en azufre (o un agente donador de azufre) y un acelerador primario de vulcanización. A este sistema de vulcanización base se añaden, incorporados durante la primera fase no productiva y/o durante la fase productiva como las descritas posteriormente, varios aceleradores secundarios o activadores de vulcanización conocidos tales como el óxido de zinc, ácido esteárico o compuestos equivalentes, derivados guanídicos (en particular, difenilguanidina).

El azufre se usa con una relación preferible comprendida entre 0,5 y 12 pce, en particular entre 1 y 10 pce. El acelerador primario de vulcanización se usa con una relación preferible comprendida entre 0,5 y 10 pce, más preferiblemente comprendida entre 0,5 y 5,0 pce.

Se puede usar como acelerador (primario o secundario) cualquier compuesto que pueda actuar como acelerador de vulcanización de elastómeros diénicos en presencia de azufre, en particular aceleradores de tipo tiazoles así como sus derivados, aceleradores de tipo tiuramos, ditiocarbamatos de cinc. Estos aceleradores se seleccionan, por ejemplo, del grupo constituido por disulfuro de 2-mercaptobenzotiazolilo (abreviado "MBTS"), disulfuro de tetrabenciltiuramo ("TBZTD"), N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida ("CBS"), N,N-diciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida ("DCBS"), N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida ("TBBS"), N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida ("TBSI"), dibencilditiocarbamato de cinc ("ZBEC") y mezclas de estos compuestos.

Preferiblemente, se usa un acelerador primario de tipo sulfenamida.

Cuando la reticulación química se realiza mediante uno o varios compuestos peróxidos, dicho o dichos compuestos peróxidos representan de 0,01 a 10 pce.

Como compuestos peróxidos que se pueden usar como sistema de reticulación química, se pueden citar los peróxidos de acilo, por ejemplo el peróxido de benzoilo o peróxido de p-clorobenzoilo, peróxidos de cetonas, por ejemplo, peróxido de la metiletilcetona, peroxiésteres, por ejemplo, peroxiacetato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo y peroxifitalato de t-butilo, peróxidos de alquilo, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peroxibenzoato de t-butilo y 1,3-bis(t-butil-peroxiisopropil)benceno, hidroperóxidos, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo.

La composición de caucho según la invención puede contener también todos o parte de los aditivos habituales usados normalmente en las composiciones de elastómeros destinadas a la fabricación de neumáticos, en particular bandas de rodadura, como por ejemplo plastificantes o aceites de extensión, sean estos últimos de naturaleza aromática o no aromática, pigmentos, agentes de protección tales como ceras antiozonantes (tales como la Cire Ozone C32 ST), productos químicos antiozonantes, antioxidantes (tal como 6-parafenilendiamina), agentes antifatiga, resinas de refuerzo, aceptores (por ejemplo, resina fenólica novolaca) o donadores de metileno (por ejemplo HMT o H3M) tales como los descritos, por ejemplo, en la solicitud WO 02/10269, promotores de la adherencia (por ejemplo, sales de cobalto).

Preferiblemente, la composición según la invención contiene, como agente plastificante preferible no aromático o débilmente aromático, al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por aceites nafténicos, parafínicos, aceites MES, aceites TDAE, ésteres (en particular trioletatos) de glicerol, resinas plastificantes hidrocarbonadas que presentan una Tg alta, preferiblemente superior a 30°C, y mezclas de dichos compuestos.

La composición según la invención puede contener también, como complemento de los agentes de acoplamiento, activadores de acoplamiento de la carga inorgánica de refuerzo, o más en general, agentes para ayudar a la aplicación, que 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, pueden mejorar su capacidad de aplicación en estado crudo, siendo estos agentes, por ejemplo, silanos hidrolizables tales como alquilalcoxisilanos (en particular alquiltrióxisilanos), polioles, poliéteres (por ejemplo, polietilenglicoles), aminas primarias, secundarias o terciarias (por ejemplo, trianolaminas), POS hidroxilados o hidrolizables, por ejemplo, α,ω -dihidroxipoliorganosiloxanos (en particular, α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxanos), ácidos grasos, como por ejemplo ácido esteárico.

La composición de caucho según la invención se fabrica en mezcladoras adecuadas, usando dos fases de preparación sucesivas según un procedimiento general bien conocido por el experto en la técnica: una primera fase de trabajo o mezclamiento termomecánico (a veces calificada como fase "no productiva") a alta temperatura, hasta una temperatura máxima comprendida entre 130°C y 200°C, preferiblemente entre 145°C y 185°C, seguida de una segunda fase de trabajo mecánico (a veces calificada de fase "productiva") a menor temperatura, típicamente inferior a 120°C, por ejemplo entre 60°C y 100°C, fase de terminación durante la cual se incorpora el agente de reticulación químico.

Según un modo de realización preferible de la invención, todos los constituyentes base de la composición comprendidos en el neumático de la invención, a excepción del agente de reticulación químico, es decir, en particular la o las cargas de refuerzo, el agente de acoplamiento, si es adecuado, se incorporan de forma íntima, por mezclamiento, en el elastómero diénico funcionalizado, y en los otros elastómeros diénicos si es adecuado, durante la primera fase llamada no productiva, es decir, que se introducen en la mezcladora y se mezclan termomecánicamente, en una o varias etapas, al menos estos diferentes constituyentes base, hasta alcanzar la temperatura máxima comprendida entre 130°C y 200°C, preferiblemente comprendida entre 145°C y 185°C.

A modo de ejemplo, la primera fase (no productiva) se lleva a cabo en una sola etapa termomecánica durante la que se introduce, en una mezcladora adecuada tal como una mezcladora interna habitual, todos los constituyentes necesarios, los agentes opcionales de aplicación complementarios y otros varios aditivos, a excepción del agente de reticulación químico. La duración total del mezclamiento, en esta fase no productiva, preferiblemente está comprendida entre 1 y 15 min. Después de enfriar la mezcla así obtenida durante la primera fase no productiva, se incorpora entonces el agente de reticulación química a baja temperatura, en general en una mezcladora externa tal

como una mezcladora de cilindros; se mezcla entonces el conjunto (fase productiva) durante algunos minutos, por ejemplo entre 2 y 15 min.

- 5 La composición final así obtenida a continuación es calandrada, por ejemplo, en forma de una hoja o una placa, en particular para una caracterización en el laboratorio, o también extruida en forma de un producto perfilado de caucho utilizable, por ejemplo, como una banda de rodadura de neumático para un turismo.

La invención tiene también por objeto un artículo semiacabado de caucho para neumático, que comprende la composición de caucho, reticulada o reticuable, según la invención. Preferiblemente, dicho artículo es una banda de rodadura.

La invención tiene finalmente por objeto, un neumático que contiene un artículo semiacabado según la invención.

- 10 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo

1 - Preparación de una matriz de elastómero según la invención

1.1 - Mediciones y pruebas usadas - Técnicas experimentales usadas para la caracterización antes de curado de los polímeros obtenidos:

- 15 (a) Determinación de la distribución de pesos moleculares por la técnica de cromatografía de exclusión por tamaños (SEC convencional)

La cromatografía de exclusión por tamaños o SEC (*Size Exclusion Chromatography*) permite separar macromoléculas en solución según su tamaño a través de columnas rellenas de un gel poroso. Las macromoléculas se separan según su volumen hidrodinámico, siendo eluidas primero las más voluminosas.

- 20 Sin ser un método absoluto, la SEC permite entender la distribución de pesos molares de un polímero. A partir de los productos patrón comerciales, se pueden determinar los diferentes pesos moleculares medios numérico (M_n) y ponderado (M_w) y el peso molecular en el máximo del pico (M_p), y calcular el índice de polimolecularidad ($I_p = M_w/M_n$) por un calibrado llamado de MOORE.

(1) Preparación del polímero:

- 25 No hay un tratamiento particular de la muestra de polímero antes del análisis. Esta simplemente se solubiliza en tetrahidrofurano a una concentración de aproximadamente 1 g/l. Después la solución se filtra sobre filtro de porosidad 0,45 μm antes de inyección.

(2) Análisis de SEC:

- 30 El equipamiento usado es un cromatógrafo de WATERS Alliance. El disolvente de elución es tetrahidrofurano, el caudal de 0,7 ml/min, la temperatura del sistema 35°C y la duración del análisis 90 min. Se usa un juego de 4 columnas WATERS en serie, de denominaciones comerciales STYRAGEL HMW7, STYRAGEL HMW6E y dos STYRAGEL HT6E.

El volumen inyectado de la solución de la muestra de polímero es 100 μl . El detector es un refractómetro diferencial WATERS 2410 y el software usado para los datos cromatográficos es el sistema WATERS EMPOWER.

- 35 Los pesos molares medios calculados son con respecto a una curva patrón realizada con patrones de poliestireno de pesos moleculares conocidos.

(b) Determinación del porcentaje en peso de una población de cadenas de polímero por la técnica de cromatografía de exclusión por tamaños de alta resolución (Analyse SEC HR)

(1) Preparación del polímero:

- 40 No hay un tratamiento particular de la muestra de polímero antes del análisis. Esta simplemente se solubiliza en tetrahidrofurano a una concentración de aproximadamente 1 g/l. Después la solución se filtra sobre filtro de porosidad 0,45 μm antes de inyección.

(2) Análisis de SEC HR:

- 45 El equipamiento usado es una cadena cromatográfica de WATERS Alliance. El disolvente de elución es tetrahidrofurano, el caudal de 0,2 ml/min, la temperatura del sistema 35°C y la duración del análisis 205 min. Se usa un juego de 3 columnas SHODEX en serie, de denominación comercial KF805.

El volumen inyectado de la solución de la muestra de polímero es 50 μl . El detector es un refractómetro diferencial WATERS 2410 y el software usado para los datos cromatográficos es el sistema WATERS EMPOWER.

El cromatograma obtenido está compuesto de varios picos claros. A cada pico le corresponde una población de cadenas de polímero.

El valor de la señal refractométrica a nivel de la línea inicial es nulo.

- 5 Los porcentajes en peso de cada población se determinan por la relación del valor de la señal refractométrica en el máximo del pico de la población referida a la suma de los valores de señal refractométrica en el máximo del pico de todas las poblaciones.

(c) Para los polímeros y las composiciones de caucho, las viscosidades Mooney ML (1+4) a 100°C se midieron según la norma ASTM D-1646.

- 10 Se usa un consistómetro oscilante como el descrito en la norma ASTM D-1646. La medición de la plasticidad Mooney se hace según el siguiente principio: la composición en estado crudo (es decir, antes de curado) se moldea en un recinto cilíndrico calentado a 100°C. Después de 1 min de precalentamiento, el rotor gira dentro de la probeta a 2 revoluciones/min y se mide el par útil para mantener este movimiento después de 4 min de rotación. La plasticidad Mooney (ML 1+4) se expresa en unidades Mooney (UM, con 1 UM = 0,83 N.m).

- 15 (d) Las temperaturas de transición vítrea Tg de los polímeros se miden según la norma ASTM D3418-03 mediante un calorímetro diferencial (*differential scanning calorimeter*).

- 20 (e) Se usa la espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) para determinar cuantitativamente la relación en peso de estireno en el elastómero así como su microestructura (reparto relativo de las unidades de butadieno 1,2-vinilo, 1,4-trans y 1,4-cis). El principio del método se basa en la ley de Beer-Lambert generalizada a un sistema de multicomponentes. Siendo el método indirecto, recurre a un calibrado multivariado [Vilmin, F.; Dussap, C.; Coste, N. Applied Spectroscopy 2006, 60, 619-29] realizado mediante patrones de elastómeros de composición determinada por RMN 13C. La relación de estireno y la microestructura se calculan entonces a partir del espectro de NIR de una película de elastómero de aproximadamente 730 µm de grosor. La adquisición del espectro se hace en modo de transmisión entre 4000 y 6200 cm⁻¹ con una resolución de 2 cm⁻¹, mediante un espectrómetro de infrarrojo cercano por transformada de Fourier Bruker Tensor 37 equipado con un detector InGaAs enfriado por efecto Peltier.

- 25 (f) Para los polímeros, la viscosidad inherente a 25°C de una solución de polímero de 0,1 g/dl en tolueno, se mide a partir de una solución de polímero seco:

La viscosidad inherente se determina por la medición del tiempo de caída t de la solución de polímero y del tiempo de caída t₀ del tolueno, en un capilar.

- 30 En un tubo Ubbelohde (diámetro del capilar 0,46 mm, capacidad de 18 a 2 ml), puesto en un baño termostático a 25 ± 0,1°C, se miden el tiempo de caída del tolueno y el de la solución de polímero de 0,1 g/dl.

La viscosidad inherente se obtiene mediante la siguiente relación:

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{t}{t_0} \right]$$

con:

- 35 C: concentración de la solución en tolueno de polímero en g/dl;
t: tiempo de caída de la solución en tolueno de polímero en segundos;
t₀: tiempo de caída del tolueno en segundos;
η_{inh}: viscosidad inherente expresada en dl/g.

(g) Para los polímeros la fluencia en frío: CF100(1+6) se obtiene del siguiente método de medición:

- 40 Se trata de medir el peso de goma extruida a través de una hilera durante un tiempo dado (6 horas), en condiciones fijadas (a 100°C). La hilera tiene un diámetro de 6,35 mm por un grosor de 0,5 mm.

El equipamiento de la fluencia en frío es una copa cilíndrica, perforada en el fondo. Se ponen en este dispositivo aproximadamente 40 g ± 4 g de goma previamente preparada en forma de pastilla (2 cm de grosor y 52 mm de diámetro). Sobre la pastilla de goma, se coloca un pistón calibrado de 1 kg (± 5 g). El conjunto se coloca después en una estufa térmicamente estabilizada a 100°C ± 0,5°C.

- 45 Durante la primera hora en la estufa, las condiciones de medición no se han estabilizado. Después de 1 hora, se corta entonces el producto que se ha extruido y se desecha.

La medición dura a continuación 6 horas ± 5 min, durante las cuales el producto se deja en la estufa. Al final de las 6 horas, hay que recuperar la muestra de producto extruida recortando a ras de la superficie del fondo. El resultado del

ensayo es el peso de goma pesado.

1.2 - Preparación de elastómeros funcionalizados según la invención y testigo de elastómeros

(a) Preparación de un poliisopreno vivo

- 5 El poliisopreno vivo se prepara en discontinuo en un reactor de 75 litros de volumen de reacción, bajo presión de nitrógeno, que está provisto de un agitador de tipo turbina. Se introduce en este reactor, por una parte, metilciclohexano e isopreno según las relaciones en peso respectivas de 100/25, y por otra parte, una cantidad de 10.000 μmol de sec-butil-litio (s-BuLi) para 100 g de isopreno.

La temperatura del reactor se mantiene a 45°C y después de un tiempo de polimerización de 30 min la conversión de monómeros es de 100%.

- 10 La concentración de poliisoprenil-litio (PILi) activo se determina en una toma de muestra, por valoraciones sucesivas con ácido perclórico, donde la actividad de este poliisopreno vivo se calcula por la diferencia entre la basicidad total y la basicidad residual:

- 15 - Valoración de la basicidad total: se introducen aproximadamente 1000 μmol de PILi (solución a valorar) y se introducen 25 ml de ácido acético en 50 ml de tolueno. Se introducen algunas gotas de una solución acética de cristal violeta. Se valora con ácido perclórico (0,1 M en ácido acético), la solución pasa de violeta a verde esmeralda en el punto de equivalencia y después a amarillo cuando se sobrepasa el punto de equivalencia.

- 20 - Valoración de la basicidad residual: se introducen aproximadamente 1000 μmol de 1,4-trans-dibromobuteno-2. Se introducen aproximadamente 1000 μmol de PILi (solución a valorar) en 50 ml de tolueno. Después de 10 min, se añaden 25 ml de ácido acético y se introducen algunas gotas de una solución acética de cristal violeta. Se valora con ácido perclórico (0,1 M en ácido acético), la solución pasa de violeta a verde esmeralda en el punto de equivalencia y después a amarillo cuando se sobrepasa el punto de equivalencia.

- Resultados: la concentración de poliisoprenil-litio se calcula según:

$$t_{\text{PILi}} = \frac{(V_T - V_R)}{V_{\text{PILi}}} \times t_{\text{HClO}_4}$$

donde,

- 25 V_T = volumen de HClO_4 necesario para la valoración de la basicidad total (en ml)
 V_R = volumen de HClO_4 necesario para la valoración de la basicidad residual (en ml)
 t_{HClO_4} = concentración de la solución de ácido perclórico (en mol/l)
 V_{PILi} = volumen de la solución de PILi que ha servido para la muestra de ensayo (en ml)
 t_{PILi} = concentración de la solución de PILi analizada (en mol/l)

- 30 Se calcula así que la concentración del poliisopreno vivo es 0,0157 mol/l. Este poliisopreno litiado se almacena en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 10°C. No se observa ninguna evolución de la valoración durante un almacenamiento de varias semanas bajo presión de nitrógeno a esta temperatura.

- 35 El peso molecular numérico y el índice de polidispersidad del poliisopreno vivo así obtenido, que se determina por SEC convencional en una toma de muestra detenida mediante un equivalente litio de metanol, son 9307 g/mol y 1,07, respectivamente.

La relación de enlaces 3,4 de este poliisopreno es de 23,7%.

(b) Preparación de un elastómero A testigo (indicado SBR A): copolimerización de butadieno y estireno iniciada por un poliisopreno vivo

- 40 El copolímero de bloques distinto de dicho poliisopreno vivo se prepara en discontinuo en un reactor de 75 litros de volumen de reacción, bajo presión de nitrógeno, que está provisto de un agitador de tipo turbina. Se introducen en este reactor metilciclohexano, butadieno y estireno, según las proporciones en peso respectivas de 100/10/6,6. Se añaden también en este reactor 600 partes por millón (en peso) de tetrahidrofurano (THF) como agente promotor de los enlaces vinílicos.

- 45 Se introduce en el reactor una cantidad de 57 μmol de n-butil-litio activo (n-BuLi) por 100 g de solución, con el fin de neutralizar las impurezas próticas aportadas por los diferentes constituyentes presentes en el reactor, con el fin de limitar la formación de poliisopreno muerto o desactivado cuando se introduce la solución de poliisopreno vivo en el

reactor.

Se introducen 545 μmol por 100 g de monómeros del poliisopreno vivo descrito en el apartado 1-2) (a) que representa la cantidad de iniciador activo para iniciar la polimerización.

5 La temperatura del reactor se mantiene a 50°C, y después de un tiempo de polimerización de 35 min la conversión de los monómeros es de 70%.

La viscosidad inherente del copolímero antes de funcionalización medida en una toma de muestra detenida con un 1 equivalente litio de metanol es de 1,2 dl/g, y el peso molecular numérico y el índice de polidispersidad de la misma muestra, que se determinan por la SEC convencional, son 106.424 g/mol y 1,07 respectivamente.

10 En el mismo reactor, se añaden después 262 $\mu\text{mol}/100$ g de monómero, de un agente de acoplamiento constituido por dibutildicloroestaño. La reacción de funcionalización se lleva a cabo a 50°C. Después de 20 min de esta reacción de acoplamiento, se somete el copolímero de bloques así funcionalizado a un tratamiento antioxidante, mediante 0,8 pce de 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) y 0,2 pce de N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina. Se detiene cualquier reacción mediante la adición de 2 equivalentes litio de metanol.

15 Se separa el copolímero así tratado de su solución por una operación de separación de componentes volátiles con vapor de agua, y después se seca en una máquina de tornillo a 150°C durante 15 s, para obtener el copolímero de bloques funcionalizado A testigo.

La viscosidad inherente de este copolímero A es de 1,96 dl/g, y su viscosidad ML es 84.

La fluencia en frío (*cold flow*) de este copolímero A es de 3,3.

20 El bloque SBR de este copolímero A contiene 28,8% de estireno (en peso) y para su parte butadiénica 25,2% de restos vinílicos.

La temperatura de transición vítrea de este copolímero A es de -50°C.

El peso molecular numérico y el índice de polidispersidad de este copolímero A, los cuales se determinan por SEC convencional, son 166.200 g/mol y 1,12, respectivamente.

25 Los porcentajes en peso de cada población presente en el copolímero A se determinan por SEC HR. Se distinguen 2 poblaciones mayoritarias: una población que corresponde a 1 rama, con un peso molecular en el máximo del pico de aproximadamente 110.000 g/mol y un porcentaje en peso de aproximadamente 4%, y una población correspondiente a 2 ramas o a un copolímero acoplado, de peso molecular en el máximo del pico de aproximadamente 210.000 g/mol y un porcentaje en peso de aproximadamente 96%.

30 (c) Preparación de un elastómero C según la invención (indicado SBR C): copolimerización de butadieno y estireno iniciada por un poliisopreno vivo

35 El copolímero de bloques distinto de dicho poliisopreno vivo se prepara en discontinuo en un reactor de 75 litros de volumen de reacción, bajo presión de nitrógeno, que está provisto de un agitador de tipo turbina. Se introducen en este reactor metilciclohexano, butadieno y estireno, según las proporciones en peso respectivas de 100/10/6,6. Se añaden también en este reactor 600 partes por millón (en peso) de tetrahidrofurano (THF) como agente promotor de los enlaces vinílicos.

Se introduce en el reactor una cantidad de 45 μmol de n-butil-litio activo (n-BuLi) por 100 g de solución, con el fin de neutralizar las impurezas próticas aportadas por los diferentes constituyentes presentes en el reactor, con el fin de limitar la formación de poliisopreno muerto o desactivado cuando se introduce la solución de poliisopreno vivo en el reactor.

40 Se introducen 550 μmol por 100 g de monómeros de la solución de poliisopreno vivo descrito en el apartado 1-2) (a) que representa la cantidad de iniciador activo para iniciar la polimerización.

La temperatura del reactor se mantiene a 50°C, y después de un tiempo de polimerización de 35 min la conversión de los monómeros es de 70%.

45 La viscosidad inherente del copolímero antes de funcionalización medida en una toma de muestra detenida con un 1 equivalente litio de metanol es de 1,22 dl/g, y el peso molecular numérico y el índice de polidispersidad de la misma muestra, cuando se determinan por la SEC convencional, son 105.000 g/mol y 1,07 respectivamente.

50 En el mismo reactor, se añaden después 105,6 $\mu\text{mol}/100$ g de monómero, de un agente de acoplamiento constituido por dibutildicloroestaño y 82,5 $\mu\text{mol}/100$ g de monómeros de agente de estrellado constituido por tetracloroestaño. Las reacciones de funcionalización se llevan a cabo a 50°C. Después de 20 min de esta reacción, se somete el copolímero de bloques así funcionalizado a un tratamiento antioxidante, mediante 0,8 pce de 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) y 0,2 pce de N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina. Se detiene cualquier reacción mediante la

adición de 2 equivalentes litio de metanol.

Se separa el copolímero así tratado de su solución por una operación de separación de componentes volátiles con vapor de agua, y después se seca en una máquina de tornillo a 150°C durante 15 s, para obtener el elastómero funcionalizado C según la invención.

- 5 La viscosidad inherente de este copolímero C es de 2,32 dl/g, y su viscosidad ML es 105.

La fluencia en frío de este copolímero C es de 0,2.

El bloque de SBR de este copolímero C contiene 28,9% de estireno (en peso) y para su parte butadiénica 25,1% de restos vinílicos.

La temperatura de transición vítrea de este copolímero C es de -48°C.

- 10 El peso molecular numérico y el índice de polidispersidad de este copolímero C, los cuales se determinan por SEC convencional, son 227.000 g/mol y 1,30, respectivamente.

Los porcentajes en peso de cada población presente en el copolímero C según la invención se determinan por SEC HR. Se distinguen 3 poblaciones mayoritarias: una población que corresponde a 2 ramas, copolímero de bloques a) según la invención, de peso molecular en el máximo del pico de aproximadamente 220.000 g/mol y un porcentaje en peso de aproximadamente 55%, una población que corresponde a un copolímero estrellado de 4 ramas, copolímero de bloques b) según la invención, de peso molecular en el máximo del pico de aproximadamente 400.000 g/mol y un porcentaje en peso de aproximadamente 35% y una población que corresponde a 1 rama, de peso molecular en el máximo del pico de aproximadamente 115.000 g/mol y un porcentaje en peso de aproximadamente 10%. Esta última población se puede considerar como el copolímero de bloques no funcional c) según la invención, teniendo en cuenta las relaciones de agentes de acoplamiento y de estrellado usados para la funcionalización.

- 20 (d) Preparación de un elastómero B según la invención (indicado SBR B): mezcla de los copolímeros A y C

El elastómero B según la invención se prepara por mezcla de los elastómeros A y C en las proporciones 1/3 y 2/3 respectivamente. Se prepara una solución con metilciclohexano y los elastómeros A y C en las proporciones 100/3,7/7,3, respectivamente.

- 25 Una vez que se han solubilizado todos los elastómeros y la solución es homogénea, se separa el elastómero así obtenido de su solución por secado en la estufa a 60°C, a vacío a 200 mm de Hg y bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 24 horas, se obtiene el elastómero B según la invención.

La viscosidad inherente de este copolímero B es de 2,08 dl/g, y su viscosidad ML es 95.

La fluencia en frío de este copolímero B es de 0,7.

- 30 El bloque SBR de este copolímero B contiene 28,8% de estireno (en peso) y para su parte butadiénica 25,0% de restos vinílicos.

La temperatura de transición vítrea de este copolímero B es de -47,8°C.

El peso molecular numérico y el índice de polidispersidad de este copolímero B, los cuales se determinan por SEC convencional, son 213.400 g/mol y 1,26, respectivamente.

- 35 Los porcentajes en peso de cada población presente en el copolímero B según la invención se determinan por SEC HR. Se distinguen 3 poblaciones mayoritarias: una población que corresponde a 2 ramas, copolímero de bloques a) según la invención, de peso molecular en el máximo del pico de aproximadamente 225.000 g/mol y un porcentaje en peso de aproximadamente 64%; una población que corresponde a un copolímero estrellado de 4 ramas, copolímero de bloques b) según la invención, de peso molecular en el máximo del pico de aproximadamente 410.000 g/mol y un porcentaje en peso de aproximadamente 24% y una población que corresponde a 1 rama, de peso molecular en el máximo del pico de aproximadamente 115.000 g/mol y un porcentaje en peso de aproximadamente 12%. Esta última población se puede considerar como el copolímero de bloques no funcional c) según la invención, teniendo en cuenta las relaciones de agentes de acoplamiento y de estrellado usados para la funcionalización.

Ejemplos comparativos de composiciones de caucho

- 45 A) Mediciones y ensayos usados

(a) Viscosidad Mooney ML (placa grande) o MS (placa pequeña) (1+4) a 100°C: medida según la norma ASTM D-1646, titulada "Mooney",

(b) Dureza Shore A: mediciones realizadas según la norma DIN 53505,

(c) los ensayos de tracción permiten determinar los límites de elasticidad y las propiedades en la rotura. Salvo que

se indique otra cosa, se realizan conforme a la norma francesa NF T 46-002 de septiembre de 1988. Un tratamiento de registros de tracción permite también trazar la curva del módulo en función del alargamiento. El módulo usado aquí es el módulo secante nominal (o aparente) medido en primer alargamiento, calculado reduciéndose a la sección inicial de la probeta. Se miden a $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en primer alargamiento los módulos secantes nominales (o límites aparentes, en MPa) al 10%, 100% y 300% de alargamiento indicados respectivamente MSA10, MSA100 y MSA300. Las tensiones en la rotura (FR) en MPa y los alargamientos a la rotura (AR) en %, se miden a $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ según la norma NF T 46-002.

(d) Las propiedades dinámicas ΔG^* y $\tan(\delta)_{\text{máx}}$ se miden en un viscoanalizador (Metravib VA4000) según la norma ASTM D5992-96. Se registra la respuesta de una muestra de composición vulcanizada (probeta cilíndrica de 2 mm de espesor y 79 mm^2 de sección), sometida a una sollicitación sinusoidal en cizallamiento simple alternado, con una frecuencia de 10 Hz, en condiciones normales de temperatura (23°C) según la norma ATM D 1349-99, o según el caso a una temperatura diferente (60°C). Se efectúa un barrido de amplitud de deformación pico-pico de 0,1 a 50% (ciclo de ida) y después de 50% a 1% (ciclo de vuelta). Los resultados usados son el módulo complejo de cizallamiento dinámico (G^*) y el factor de pérdida $\tan(\delta)$. Para el ciclo de vuelta, se indica el valor máximo de $\tan(\delta)$ observado ($\tan(\delta)_{\text{máx}}$), así como la diferencia del módulo complejo (ΔG^*) entre los valores de deformación de 0,1 a 50% (efecto Payne).

(e) Para los polímeros, la fluencia en frío CF100(1+6) se obtiene del siguiente método de medición: se trata de medir el peso de goma extruido a través de una hilera calibrada durante un tiempo dado (6 horas) en condiciones fijadas (a 100°C). La hilera tiene un diámetro de 6,35 mm por un espesor de 0,5 mm.

El equipamiento de la fluencia en frío es una copa cilíndrica, perforada en el fondo. Se ponen en este dispositivo aproximadamente $40 \text{ g} \pm 4 \text{ g}$ de goma previamente preparada en forma de pastilla (2 cm de grosor y 52 mm de diámetro). Sobre la pastilla de goma, se coloca un pistón calibrado de 1 kg ($\pm 5 \text{ g}$). El conjunto se coloca después en una estufa térmicamente estabilizada a $100^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Durante la primera hora en la estufa, las condiciones de medición no se han estabilizado. Después de 1 hora, se corta entonces el producto que se ha extruido y se desecha. La medición dura a continuación 6 horas $\pm 5 \text{ min}$, durante las cuales el producto se deja en la estufa. Al final de las 6 horas, hay que recuperar la muestra de producto extruido recortándolo a ras de la superficie del fondo. El resultado del ensayo es el peso de goma pesado.

B) Ejemplo

En este ejemplo, se usaron los tres elastómeros SBR A, SBR B y SBR C para preparar las composiciones de caucho A, B y C, que comprende cada una negro de carbón como carga de refuerzo.

Cada una de las composiciones A, B y C presenta la siguiente formulación (expresada en pce: partes por cien partes de elastómero):

Elastómero	100
N234	54
Parafina	1
Antioxidante (1)	4
Ácido esteárico	1,5
ZnO	3
Azufre	1,3
Acelerador (2)	1,3

(1) N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6-PPD)

(2) N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS)

Cada una de las siguientes composiciones se realiza, en un primer tiempo, por trabajo termomecánico, y después en un segundo tiempo de acabado, por trabajo mecánico.

Se introducen sucesivamente en una mezcladora interna de laboratorio de tipo "Banbury", cuya capacidad es de 400 cm^3 , que se llena al 75% y cuya temperatura inicial es de aproximadamente 70°C , el elastómero, negro de carbón, parafina, antioxidante, ácido esteárico y monóxido de cinc. Se lleva a cabo la etapa de trabajo termomecánico durante 5 a 6 minutos, hasta una temperatura máxima de caída de 160°C aproximadamente. Se realiza así el primer tiempo de trabajo termomecánico citado antes, siendo necesario que la velocidad media de las paletas durante este primer tiempo sea de 70 rpm.

Se recupera la mezcla así obtenida, se enfría y después en una mezcladora externa (homo-acabadora) se añade el azufre y el acelerador a 30°C , mezclando el conjunto durante 3 a 4 min (segundo tiempo citado antes de trabajo mecánico).

Las composiciones así obtenidas después son calandradas, sea en forma de placas (de un grosor que va de 2 a 3

mm) o de hojas finas de caucho, para la medición de sus propiedades físicas o mecánicas. La vulcanización se lleva a cabo durante 15 minutos a 150°C.

Se compara entre ellas las propiedades de estas tres composiciones tanto en el estado no vulcanizado como vulcanizado. Los resultados se indican en la siguiente tabla:

Composición	A	B	C
Elastómero	SBR A	SBR B	SBR C
Mp Peso molecular en el máximo del pico de la rama de elastómero [AB]	110.000	115.000	115.000
ML(1+4) 100°C (elastómero)	84	95	105
CF 100(1+6) (elastómero)	3,3	0,7	0,2
Propiedades en el estado no vulcanizado:			
MS(1+4) 100°C (mezcla)	58	61	64
Propiedades en el estado vulcanizado:			
Shore A	67	67	68
MSA10	5,85	5,83	5,93
MSA100	2,70	2,66	2,69
MSA300	5,35	5,18	5,27
MSA300/MSA100	1,98	1,95	1,96
Pérdidas 60°C (%)	23	23	23
Tracción :			
FR (MPa)	21	19	21
AR (%)	356	338	364
Propiedades dinámicas en función de la deformación:			
ΔG^* (MPa) a 60°C	1,37	1,51	1,42
$\tan \delta_{\text{máx}}$ a 60°C	0,146	0,153	0,146

5

Se observará que los elastómeros diénicos funcionalizados B y C según la invención presentan valores de fluencia en frío inferiores a los del elastómero diénico funcionalizado A testigo. Los elastómeros diénicos funcionalizados B y C según la invención presentan, por lo tanto, una fluencia en frío mejorada con respecto al elastómero diénico funcionalizado A testigo.

10 Además, las composiciones B y C según la invención, basadas en dichos elastómeros diénicos funcionalizados B y C, presentan un valor de Mooney "mezcla" cercano al de la composición testigo A basada en el elastómero diénico funcionalizado A respecto a la diferencia de la longitud de rama observada. Las composiciones B y C según la invención y la testigo A presentan, por lo tanto, una capacidad de aplicación en el estado no vulcanizado equivalente.

15 En relación con las propiedades en el estado vulcanizado, las composiciones B y C según la invención y la A testigo presentan propiedades equivalentes, en particular propiedades de histéresis cercanas.

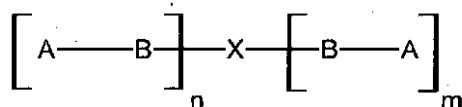
En otros términos, las composiciones B y C según la invención, basadas en dichos elastómeros diénicos funcionalizados B y C presentan propiedades de caucho en el estado no reticulado y en el estado reticulado que son equivalentes en relación con las de la composición A basada en el elastómero diénico funcionalizado A testigo, siendo por otra parte la fluencia en frío mejor para los elastómeros diénicos funcionalizados B y C según la invención con respecto al elastómero diénico funcionalizado A testigo.

20

REIVINDICACIONES

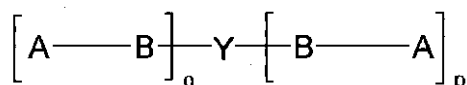
1. Elastómero diénico funcionalizado compuesto de:

a) un copolímero de bloques funcionalizado en el extremo de la cadena o en medio de la cadena por un grupo funcional de estaño y que responde a la siguiente fórmula:



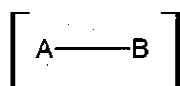
donde n y m son números enteros superiores o iguales 0, y tales que $n+m=1$ o 2.

b) un copolímero de bloques estrellado con estaño que responde a la siguiente fórmula:



donde o y p son números enteros superiores o iguales a 0 y tales que $o+p \geq 3$ y $o+p \leq 6$,

c) una relación inferior a 15% en peso con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado de un copolímero de bloques no funcionalizado con estaño, que responde a la siguiente fórmula:



donde:

- todos los bloques A están constituidos por un poliisopreno o todos los bloques A están constituidos por un polibutadieno,

- los bloques B están constituidos por un elastómero diénico cuya relación molar de unidades procedentes de dienos conjugados es superior a 15%, siendo los bloques B idénticos entre ellos,

- X e Y representan independientemente un grupo que contiene estaño,

- el peso molecular medio numérico Mn1 de cada bloque A varía de 2.500 a 20.000 g/mol,

- el peso molecular medio numérico Mn2 de cada bloque B varía de 80.000 a 350.000 g/mol,

- la relación de enlaces 1,2 en cada bloque A está comprendida entre 1 y 20% en el caso en el que A es un bloque de polibutadieno,

- la relación de enlaces 3,4 en cada bloque A está comprendida entre 1 y 25% en el caso en el que A es un bloque de poliisopreno,

- el copolímero A-B presenta una distribución de pesos moleculares monomodal antes de funcionalización opcional o estrellado opcional y un índice de polidispersidad antes de funcionalización opcional o estrellado opcional inferior o igual a 1,3.

2. Elastómero según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende de 5% a 45%, preferiblemente de 10% a 30% en peso con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado, de dicho copolímero de bloques estrellado con estaño b).

3. Elastómero según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque comprende una relación estrictamente superior a 0% en peso e inferior a 10% en peso, preferiblemente una relación inferior a 5% en peso con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado, de dicho copolímero de bloques no funcionalizado con estaño c).

4. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación de peso molecular medio numérico Mn1 de cada bloque de polibutadieno o poliisopreno A del extremo, respecto al peso molecular medio numérico Mn2 de cada uno de los bloques B varía de 5 a 20%.

5. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la funcionalización del copolímero a) se obtiene con un agente de funcionalización de monohalogenoestaño o de acoplamiento de diahalogenoestaño.

6. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el estrellado se obtiene con un agente de estrellado de tri o tetra-halogenoestaño.
7. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el o los bloques B se seleccionan de copolímeros de estireno y butadieno, copolímeros de estireno e isopreno, copolímeros de butadieno e isopreno, terpolímeros de estireno/butadieno/isopreno, poliisopreno cuando el bloque A vecino es un polibutadieno, y polibutadieno cuando el bloque A vecino es un poliisopreno.
8. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el copolímero de bloques a) es un copolímero funcionalizado por una función de estaño en medio de la cadena y el copolímero de bloques b) es un copolímero estrellado con estaño con 4 ramas.
9. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque A es el poliisopreno, B es un copolímero de estireno y butadieno, siendo funcionalizado el copolímero de bloques a) por el agente de funcionalización Bu_2SnCl_2 y siendo estrellado el copolímero de bloques b) por el agente de estrellado SnCl_4 .
10. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque A es el polibutadieno, B es un copolímero de estireno y butadieno, siendo funcionalizado el copolímero de bloques a) por el agente de funcionalización Bu_2SnCl_2 y siendo estrellado el copolímero de bloques b) por el agente de estrellado SnCl_4 .
11. Composición de caucho reforzada que contiene al menos una carga de refuerzo y una matriz elastómera, caracterizada porque la matriz elastómera comprende al menos un elastómero diénico funcionalizado como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Composición según la reivindicación 11, caracterizada porque la matriz de elastómero comprende también al menos un elastómero diénico diferente de dicho elastómero diénico funcionalizado.
13. Composición según la reivindicación 11 o 12, caracterizada porque comprende un agente de reticulación químico.
14. Artículo semiacabado de caucho para neumático, caracterizado porque comprende una composición de caucho, reticulable o reticulada, como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.
15. Artículo semiacabado según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho artículo es una banda de rodadura.
16. Neumático caracterizado porque contiene un artículo semiacabado como se define en la reivindicación 14 o 15.