(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 539 730**

(51) Int. CI.:

C08L 15/00 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08C 19/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2011 E 11785442 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2643406**

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

(30) Prioridad:

23.11.2010 FR 1059641

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2015

(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

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 funcionalizado con Ip bajo y con fluencia en frío mejorada, y composición de caucho que lo contiene

La presente invención se refiere a un elastómero diénico funcionalizado compuesto de un elastómero diénico funcionalizado específico y de un elastómero diénico estrellado 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.

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 4,4'-bis(dietilaminobenzofenona), 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 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.

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.

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 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.

La patente EP0924227 describe un copolímero de una diolefina conjugada y de un compuesto vinilaromático que contiene una función amina en la cadena polímera y que presenta una distribución molecular polimodal. Esta patente describe dos procedimientos de obtención de dicho polímero de distribución molecular específica que generan una cantidad de cadenas no funcionales.

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 elastómero diénico 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, y un elastómero diénico 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 con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado de elastómero diénico 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.

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

a) un elastómero diénico 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 monomodal antes de funcionalización y un índice de polidispersidad antes de funcionalización o acoplamiento inferior o igual a 1,3,

b) un elastómero diénico estrellado con un compuesto que contiene estaño, que presenta una distribución de pesos moleculares monomodal antes del estrellado y un índice de polidispersidad antes del estrellado inferior o igual a 1,3, y

c) una relación inferior a 15% en peso con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado de un elastómero diénico no funcionalizado con estaño.

Según la invención, los elastómeros diénicos a), b) y c) son de la misma naturaleza antes de funcionalización opcional o estrellado opcional.

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 elastómero diénico estrellado b).

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

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. Se dice entonces que el elastómero diénico está funcionalizado en el final de la 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. Se dice entonces, que el elastómero diénico está acoplado o también funcionalizado en el medio de la 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 n cadenas o ramas de elastómeros (n>2) 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 elastómero diénico a) está funcionalizado en el extremo o en medio de la cadena 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 $(X^1_yR^1_{3-y}Sn)$-O-$(SnR^1_{3-z}X^1_z)$ o $(X^1_yR^1_{3-y}Sn)$-O-$(CH_2)_e$-O-$(SnR^1_{3-z}X^1_z)$, 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 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 $(X^3_kR^3_{3-k}Sn)$-O-$(SnR^3_{3-l}X^3_l)$ o $(X^3_kR^3_{3-k}Sn)$-O-$(CH2)_f$-O-$(SnR^3_{3-1}X^3_l)$, donde k y l representan números enteros comprendidos entre 0 y 3, k+1 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 elastómero diénico a) es un elastómero diénico funcionalizado por un grupo funcional de estaño en medio de la cadena.

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

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

Según la invención, el elastómero diénico c) es no funcionalizado con estaño. El dicho elastómero puede ser obtenido durante la funcionalización.

Según la invención, l'elastómero diénico a) funcionalizado en el extremo de la cadena o en medio de la cadena por un grupo funcional de estaño, presenta una distribución de pesos moleculares monomodal antes de funcionalización y un índice de polidispersidad antes de funcionalización inferior o igual a 1,3.

Asimismo, según la invención, l'elastómero diénico estrellado b), presenta una distribución de pesos moleculares monomodal antes del estrellado y un índice de polidispersidad antes del estrellado 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.

Por elastómero diénico, se entiende según la invención 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. En el caso de copolímeros, éstos contienen de 20% a 99% en peso de unidades diénicas, y de 1 a 80% en peso de unidades vinilaromáticas.

Como dienos conjugados son adecuados en particular el 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-di(alquil C_1-C_5)-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 elastómero diénico se elige entre polibutadienos, copolímeros butadieno-estireno, copolímeros butadieno-estireno-isopreno, copolímeros estireno-isopreno, copolímeros butadieno-isopreno y poliisopreno de síntesis. Ventajosamente, el elastómero diénico es un copolímero butadieno-estireno.

Son adecuados, especialmente, los polibutadienos 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 Tg (temperatura de transición vítrea Tg, medida según la norma ASTM D3418) entre 0ºC y -80ºC y más en particular entre -10ºC y -70ºC, 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 Tg de -40ºC a -80ºC, copolímeros de isopreno-estireno y en particular los que tienen un contenido de estireno comprendido entre 5% y 50% en peso y una Tg comprendida entre 0ºC y -55ºC.

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 Tg comprendida entre - 0°C y - 70°C.

El elastómero diénico a) puede comprender una función amina en uno o todos los extremos de cadenas no funcionalizadas con estaño. Igualmente, el elastómero diénico b) puede comprender una función amina en los extremos de cadenas no estrelladas con estaño. Igualmente, el elastómero diénico no funcionalizado con estaño c) puede comprender una función amina en uno de los extremos de la cadena.

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 iniciador de polimerización, se puede utilizar cualquier iniciador aniónico monofuncional conocido. Sin embargo, se utiliza preferiblemente un iniciador que contiene un metal alcalino como el litio. Como iniciadores organolíticos convienen particularmente los que contienen un enlace carbono-litio o nitrógeno-litio. Los compuestos representativos son los organolíticos alifáticos tales como etil-litio, n-butil-litio (n-BuLi), isobutil-litio, etc. ; los amiduros de litio obtenidos a partir de una amina secundaria y más particularmente los obtenidos a partir de una amina secundaria cíclica, tal como la pirrolidina o la hexametilenimina, y solubles en un disolvente hidrocarbonado sin utilización de un agente de solvatación son altamente preferidos.

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. En general se lleva a cabo la polimerización a una temperatura comprendida entre 20ºC y 120ºC y preferiblemente cerca de 30ºC a 90ºC. 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.

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

El elastómero diénico a) funcionalizado en el extremo de la cadena o en medio de la 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 elastómero 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.

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 20ºC y 120ºC, preferiblemente cercana de 30ºC a 90ºC.

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.

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 a 120ºC, 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 todas funcionalizadas por adición de una cantidad adecuada 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.

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

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.

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.

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 isoprénico 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 alumínicas 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 alumínico, 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 m^2/g, preferiblemente de 30 a 400 m^2/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 m^2/g, más preferiblemente comprendida entre 60 y 300 m^2/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 polisufurados, 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).

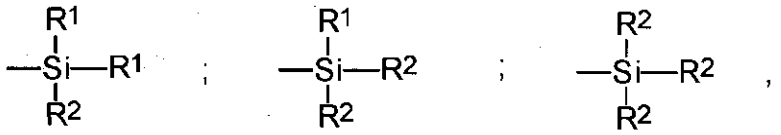
Son adecuados en particular, sin que la siguiente definición sea limitante, los silanos polisulfurados llamados “simétricos” que responden a la siguiente fórmula general (III):

(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 alquileno 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);

- Z responde a una de las siguientes fórmulas:



en las que:

- 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).

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).

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 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ o el disulfuro de bis-(trietoxisililpropilo), abreviado TESPD, 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).

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.

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

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.

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 peroxiftalato 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 30ºC, 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 alquiltrietoxisilanos), polioles, poliéteres (por ejemplo, polietilenglicoles), aminas primarias, secundarias o terciarias (por ejemplo, trialcanolaminas), 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 130ºC y 200ºC, preferiblemente entre 145ºC y 185ºC, seguida de una segunda fase de trabajo mecánico (a veces calificada de fase “productiva”) a menor temperatura, típicamente inferior a 120ºC, por ejemplo entre 60ºC y 100ºC, fase de terminación durante la cual se incorpora el sistema 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 130ºC y 200ºC, preferiblemente comprendida entre 145ºC y 185ºC.

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.

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 reticulable, 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.

REIVINDICACIONES

1. Elastómero diénico funcionalizado compuesto de:

a) un elastómero diénico 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 monomodal antes de funcionalización y un índice de polidispersidad antes de funcionalización inferior o igual a 1,3,

b) un elastómero diénico estrellado con un compuesto que contiene estaño, que presenta una distribución de pesos moleculares monomodal antes del estrellado y un índice de polidispersidad antes del estrellado inferior o igual a 1,3, y

c) una relación inferior a 15% en peso con respecto al peso total del elastómero diénico funcionalizado de un elastómero diénico no funcionalizado con estaño,

siendo dichos elastómeros diénicos a), b) y c) de la misma naturaleza antes de funcionalización opcional o estrellado opcional.

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 elastómero diénico estrellado b).

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

4. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el elastómero diénico a) comprende una función amina en uno o todos los extremos de cadenas no funcionalizadas con estaño.

5. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el elastómero diénico estrellado b) comprende una función amina en los extremos de cadenas no estrelladas con estaño.

6. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el elastómero diénico no funcionalizado con estaño c) comprende una función amina en uno de los extremos de las cadenas.

7. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la funcionalización del elastómero a) se obtiene con un agente de funcionalización mono-halogenoestaño o de acoplamiento di-halogenoestaño.

8. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el estrellado del elastómero b) se obtiene con un agente de estrellado tri o tetra-halogenoestaño.

9. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el elastómero diénico funcionalizado a) es un elastómero diénico funcionalizado por una función estaño en medio de la cadena y el elastómero diénico funcionalizado b) es un elastómero diénico estrellado de estaño de 4 ramificaciones.

10. Elastómero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el elastómero diénico se elige entre polibutadienos, copolímeros butadieno-estireno, copolímeros butadieno-isopreno, copolímeros isopreno-estireno, terpolímeros butadieno-estireno-isopreno y poliisopreno de síntesis.

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.