



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 530**

51 Int. Cl.:  
**C08C 19/22** (2006.01)  
**C08C 19/44** (2006.01)  
**C08F 8/30** (2006.01)  
**C08K 5/24** (2006.01)  
**C08L 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07836218 .3**  
96 Fecha de presentación : **24.07.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2044129**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2009**

54 Título: **Vulcanizado que comprende polímero con azina funcionalizada.**

30 Prioridad: **25.07.2006 US 833228 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.05.2011**

73 Titular/es: **BRIDGESTONE CORPORATION**  
**10-1, Kyobashi 1-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es: **Yan, Yuan-Yong;**  
**Luo, Steven y**  
**Brumbaugh, Dennis**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 530 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

Vulcanizado que comprende polímero con azina funcionalizada

La presente invención se refiere a un vulcanizado que comprende al menos una carga en forma de partículas y un polímero particular.

5 Con frecuencia, se fabrican artículos de caucho tales como superficies de rodadura de neumáticos a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales reforzantes tales como, por ejemplo, negro de carbono en forma de partículas y sílice; véase, por ejemplo, The Vanderbilt Rubber Handbook, 13<sup>a</sup> Ed. (1.990), págs. 603-04.

10 Una buena tracción y resistencia a la abrasión son consideraciones principales para las superficies de rodadura de los neumáticos; sin embargo, las preocupaciones por la eficiencia del combustible de los vehículos a motor argumentan a favor de una minimización en su resistencia a la rodadura, que se correlaciona con una reducción en la histéresis y la acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Estas consideraciones son en gran medida competitivas y de algún modo contradictorias: las bandas de rodadura fabricadas a partir de composiciones diseñadas para proporcionar buena tracción en carretera normalmente presentan resistencia a la rodadura mejorada y viceversa.

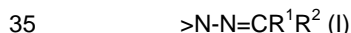
15 Típicamente se eligen carga(s), polímero(s) y aditivos de manera que se proporcione un compromiso o equilibrio aceptable de estas propiedades. Asegurar que la carga o las cargas de refuerzo estén bien dispersadas por el material o los materiales elastoméricos tanto mejora la procesabilidad como actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de cargas se puede mejorar aumentando su interacción con el o los elastómeros. Ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen mezcla a alta temperatura en presencia de activadores selectivamente reactivos, oxidación superficial de materiales de mezcla, injerto superficial y modificación química del polímero, típicamente en un extremo del mismo.

20 Con frecuencia se usan diversos materiales elastoméricos en la fabricación de vulcanizados tales como por ejemplo componentes de neumáticos. Además de caucho natural, algunos de los empleados más comúnmente incluyen cis-polibutadieno superior, con frecuencia fabricado por procesos que emplean catalizadores e interpolímeros de estireno/butadieno sustancialmente aleatorios, con frecuencia fabricados por procesos que emplean iniciadores aniónicos. Las funcionalidades que se pueden incorporar en cis-polibutadieno superior no se pueden incorporar con frecuencia a interpolímeros de estireno/butadieno iniciados de manera aniónica y viceversa.

25 También hay que prestar atención a las divulgaciones de EP-0244603 A, EP-0274021 A, la referencia bibliográfica con los nombres de Hashidzume, Akihito et al referenciadas como XP 002468958 y EP-1803740A.

30 La invención proporciona un vulcanizado que comprende al menos una carga en forma de partículas y un polímero que incluye grupos colgantes aromáticos unidos directamente y un radical azino. El radical azino puede estar situado en un extremo del polímero y/o puede constituir una o más unidades mer en la cadena polimérica.

El radical azino puede ser un resto definido por una de las siguientes fórmulas:



40 en las que  $R^1$  y  $R^2$  (a) son independientemente H o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquino sustituido o no sustituido; o (b) junto con un grupo alqueno, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno o arileno. Donde el resto está unido al polímero por sólo uno de los dos enlaces abiertos, el otro enlace se une a un átomo de hidrógeno, es decir, el resto es un resto terminal. (En el caso de la fórmula (II), la unión al polímero tiene lugar por el átomo de N, que significa que el átomo de H está unido al átomo de C). En el caso de que el resto definido por la fórmula (I) esté unido al polímero por los dos enlaces abiertos, el grupo colgante resultante tiene la fórmula general



45 en la que  $R^1$  y  $R^2$  se definen como anteriormente con la condición de que tanto  $R^1$  como  $R^2$  no sean H.

Los polímeros que incluyen grupos aromáticos unidos directamente y al menos un grupo colgante adicional de fórmula (III) también constituyen realizaciones de la invención.

50 También se proporciona un polímero que incluye unidades mer aromáticas vinílicas y de azina. En ciertas realizaciones, el polímero se puede proporcionar haciendo reaccionar un polímero vivo, específicamente, uno que incluye mer aromática vinílica, con un compuesto de azina.

En cada uno de lo anterior, el polímero incluye preferiblemente unidades mer de polieno. En ciertas realizaciones, los polienos pueden ser dienos conjugados y la unidad mer de dieno conjugado resultante se puede incorporar

sustancialmente de manera aleatoria por la cadena polimérica.

En cada uno de lo anterior, el polímero puede ser sustancialmente lineal. En ciertas realizaciones, el polímero sustancialmente lineal puede incluir un radical azino como resto terminal o una porción del mismo.

- 5 Adicionalmente o alternativamente, el polímero puede interactuar con carga en forma de partículas tal como, por ejemplo, negro de carbono. Los vulcanizados pueden incluir cargas en forma de partículas y se proporcionan así dichos polímeros, ya que son procedimientos para proporcionar y usar dichos vulcanizados.

También se proporcionan procedimientos para proporcionar el polímero, sin considerar como está caracterizado.

Otros aspectos de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción detallada que sigue.

- 10 Para ayudar al entendimiento de esa descripción, se proporcionan ciertas definiciones inmediatamente a continuación y se desea que se apliquen a todo a menos que el texto circundante indique explícitamente lo contrario.

"polímero" significa que el producto de polimerización de uno o más monómeros y es inclusive homo-, co-, ter-, tetrapolímeros, etc.;

"mer" o "unidad mer" significa la porción de un polímero procedente de una única molécula de agente reaccionante (por ejemplo, mer de etileno tiene la fórmula general  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ );

- 15 "copolímero" significa un polímero que incluye unidades mer procedentes de dos agentes reaccionantes, típicamente monómeros, y se incluyen copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto, etc.;

"interpolímero" significa un polímero que incluye unidades mer procedentes de al menos dos agentes reaccionantes, típicamente monómeros, y se incluyen copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros y similares;

- 20 "sustituido" significa uno que contiene un heteroátomo o funcionalidad (por ejemplo, grupo hidrocarbilo) que no interfiere con el propósito deseado del grupo en cuestión;

"directamente unido" significa unido mediante enlaces covalentes con átomos o grupos que no intervienen;

"polieno" significa una molécula con al menos dos dobles enlaces situados en la porción más larga o cadena de la misma y específicamente se incluyen dienos, trienos y similares;

- 25 "radical" significa la porción de una molécula que queda después de la reacción con otra molécula, sin considerar si se ganan o pierden átomos como resultado de la reacción;

"terminal" significa un extremo de una cadena polimérica; y

"resto terminal" significa un grupo o funcionalidad situada en un extremo.

En el presente documento, todos los valores dados en forma de porcentajes son porcentajes en peso, a menos que el texto circundante indique lo contrario.

- 30 Como es evidente a partir de lo anterior, el polímero se puede describir o caracterizar en una variedad de formas. Generalmente, incluye grupos aromáticos directamente unidos y un resto definido por uno de fórmula (I) o fórmula (II). En el caso de que el resto definido por la fórmula (I) esté unido al polímero por los dos enlaces abiertos, el grupo colgante resultante se puede definir por la fórmula (III).

- 35 En ciertas realizaciones, el polímero se puede proporcionar haciendo reaccionar un compuesto de azina con un polímero vivo que incluye unidades mer aromáticas vinílicas, y opcionalmente, unidades mer de dieno, en particular mer de dieno conjugado.

- 40 El polímero puede ser elastomérico y puede incluir unidades mer que incluyen insaturación tal como las procedentes de polienos, en particular dienos y trienos (por ejemplo, mirceno). Polienos ilustrativos incluyen dienos  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ , en particular dienos conjugados tales como, pero sin limitarse a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno.

- 45 Los polienos se pueden incorporar a cadenas poliméricas en más de una manera. Especialmente para aplicaciones de bandas de rodadura de neumáticos, se puede desear controlar esta manera de incorporación. Una cadena polimérica con una microestructura 1,2 total, dada como un porcentaje numérico basado en contenido total de polieno de 10 a 80%, opcionalmente de 25 a 65%, puede ser deseable para ciertas aplicaciones de uso final. Un polímero que tiene una microestructura 1,2 total de no más de 50%, preferiblemente no más de 45%, más preferiblemente no más de 40%, incluso más preferiblemente no más de 35% y lo más preferiblemente no más de 30%, basado en contenido total de polieno, se considera que es "sustancialmente lineal".

Se pueden proporcionar grupos aromáticos colgantes unidos directamente por incorporación de unidades mer procedentes de aromáticos vinílicos, en particular los aromáticos vinílicos  $\text{C}_8\text{-C}_{20}$  tales como, por ejemplo, estireno,

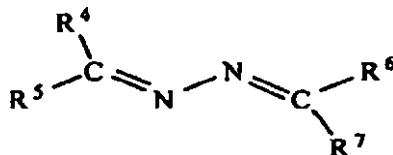
- 5  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se usan junto con uno o más polienos, las unidades mer con aromaticidad colgante pueden constituir de 1 a 50%, de 10% a 45% o de 20% a 35% de la cadena polimérica; la microestructura de tales interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades mer procedentes de cada tipo de monómero constituyente no forman bloques y, en su lugar, se incorporan de una manera esencialmente simultánea, no repetitiva. La microestructura aleatoria puede proporcionar beneficio particular en algunas aplicaciones de uso final tales como, por ejemplo, composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura para neumáticos.
- Los elastómeros ejemplares incluyen interpolímeros de uno o más polienos y estireno tal como por ejemplo poli(estireno-co-butadieno), también conocido como SBR.
- 10 El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) del polímero es típicamente tal que una muestra enfriada rápidamente presenta una viscosidad Mooney de goma ( $ML_4/100^\circ\text{C}$ ) de  $\sim 2$  a  $\sim 150$ , más comúnmente de  $\sim 2,5$  a  $\sim 125$ , incluso más comúnmente de  $\sim 5$  a  $\sim 100$  y lo más comúnmente de  $\sim 10$  a  $\sim 75$ .
- Se pueden fabricar elastómeros por polimerización por emulsión o polimerización en disolución, proporcionando lo último mayor control con respecto a propiedades tales como aleatoriedad, microestructura, etc. Las polimerizaciones en disolución se han realizado desde aproximadamente mediados del siglo veinte, así que los aspectos generales de las mismas son conocidos; sin embargo, se proporcionan aquí ciertos aspectos por referencia.
- 15 La polimerización en disolución implica típicamente un iniciador tal como un compuesto de organolitio, en particular compuestos de alquililitio. Ejemplos de iniciadores organolíticos incluyen compuestos de N-litio-hexametilenimina; n-butillitio; tributilestaño-litio; dialquilaminolitio tales como dietilaminopropillitio y los compuestos de trialquilestannillitio que implican  $C_1$ - $C_{12}$ , preferiblemente grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$ .
- 20 También se pueden usar iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo vivo. Ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, pero no se limitan a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitionaftaleno, 1,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano y 4,4'-dilitiobifenilo.
- Además de iniciadores organolíticos, también pueden ser útiles iniciadores denominados funcionalizados. Estos llegan a incorporarse a la cadena polimérica proporcionando así un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Ejemplos de tales materiales incluyen ariltioacetales litiados (véase por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 7.153.919) y los productos de reacción de compuestos organolíticos y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N tales como aldiminas, cetiminas, aminas secundarias, opcionalmente reaccionadas previamente con un compuesto tal como diisopropenilbenceno (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N°s 5.153.159 y 5.567.815).
- 30 Los disolventes de polimerización aniónicos útiles incluyen diversos alcanos cíclicos y acíclicos  $C_5$ - $C_{12}$  así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos y mezclas de los mismos. Se conocen otras opciones de disolventes útiles y combinaciones.
- 35 En polimerizaciones en disolución, tanto la aleatorización como el contenido en vinilo (es decir, microestructura 1,2) se puede aumentar por inclusión de un coordinador, normalmente incompleto polar, en los ingredientes de polimerización. Hasta 90 o más equivalentes de coordinador se pueden usar por equivalente de iniciador, dependiendo la cantidad, por ejemplo, de la cantidad de contenido en vinilo deseado, el nivel de monómero no de polieno empleado, la temperatura de la reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no unidos (por ejemplo, O o N). Los ejemplos incluyen dialquil éteres de mono y oligoalquilenglicoles; éteres "corona"; aminas terciarias tales como tetrametilenetilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanilalcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.429.091) tales como 2,2'-di(tetrahidrofuril) propano, di-piperidil etano, hexametil-fosforamida, N,N' -dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, dietil éter, tributilamina.
- 40 Aunque las condiciones empleadas típicamente en polimerización en disolución son conocidas se proporciona por conveniencia una descripción representativa. Lo siguiente se basa en un proceso discontinuo, aunque esta descripción se puede extender, por ejemplo, a procesos semicontinuos o continuos.
- 45 La polimerización en disolución empieza típicamente cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido por adición de un coordinador (si se emplea) e iniciador, que con frecuencia se añade como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, se puede añadir monómero(s) y coordinador al iniciador. El procedimiento se realiza típicamente en condiciones anaerobias anhidras. Los agentes reaccionantes se pueden calentar a una temperatura de hasta aproximadamente  $150^\circ\text{C}$  y se agita. Después de que se haya alcanzado un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y se tiene que reservar el recipiente de reacción únicamente para polimerizaciones, se retira la mezcla de reacción a un recipiente pos-polimerización para funcionalización y/o enfriamiento rápido. En este momento, la mezcla de reacción comúnmente se refiere como un "cemento polimérico" debido a su relativamente alta concentración de polímero.
- 50
- 55

Como se mencionó anteriormente, el polímero incluye un resto definido por uno de fórmula (I) o fórmula (II). Una manera conveniente de proporcionar tales grupos al polímero es por introducción y reacción con una o más azinas.

5 Las azinas se forman típicamente por condensación de hidracina con un aldehído, una cetona o ambos, típicamente en una relación molar de 1:2. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar hidrazina (x mol) con un aldehído (2x mol) tal como, por ejemplo, ciclohexanocarboxaldehído en un disolvente adecuado; temperaturas moderadas del orden de 20°-25°C son típicamente suficientes para permitir la reacción bastante completa dentro de una cantidad de tiempo razonable (por ejemplo, menos de un día). El aislamiento y purificación de la azina se puede realizar por procedimientos clásicos tales como destilación a vacío, secado, cromatografía de columna, etc.

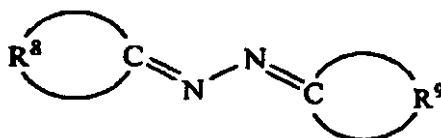
10 En caso de que se haga reaccionar la hidrazina con un único tipo de aldehído, el producto resultante puede tener grupos alquilo situados o en cis o en trans con el par de electrones solitarios en cada átomo de N. Los isómeros en que cada serie de grupos alquilo es cis al par de electrones próximos (es decir, isómeros trans, trans) son los más estables desde una perspectiva termodinámica; por lo tanto, por ejemplo, haciendo reaccionar dos moles de benzaldehído con hidrazina típicamente da como resultado trans, trans-benzaldehído azina. Sin embargo, factores cinéticos pueden dar como resultado la formación de isómeros cis, cis-, trans, cis- o cis, trans- o incluso una mezcla de diversos isómeros.

Compuestos de azina ejemplares incluyen los definidos por la fórmula general:



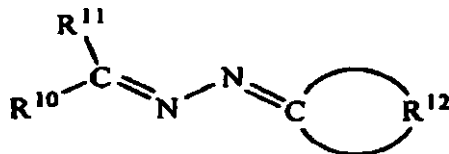
20 en la que cada uno de  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  es independientemente H o un grupo orgánico monovalente que puede incluir grupos hidrocarbilo no sustituidos o sustituidos tales como, pero no limitados a, grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquinilo, conteniendo cada grupo preferiblemente hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de N, B, O, Si, S y P. Uno o más de  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  pueden incluir un sustituyente heterocíclico.

Otros compuestos de azina ejemplares incluyen los definidos por la fórmula



25 en la que  $R^8$  y  $R^9$  son independientemente grupos orgánicos divalentes que pueden incluir grupo hidrocarbilenos sustituido o no sustituido tal como, pero sin limitarse a, grupos alquilenos, alquilenos, cicloalquilenos, cicloalquilenos y arilenos, conteniendo cada uno preferiblemente no más de 20 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilenos sustituidos aquellos en que uno o más átomos de hidrógeno han sido reemplazados por ejemplo, por un grupo alquilo. Los grupos orgánicos divalentes también pueden contener uno o más heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de N, B, O, Si, S y P.  $R^8$  y/o  $R^9$  pueden ser heterocíclicos.

Azinas ejemplares incluyen también las definidas por la fórmula



en la que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son independientemente como se define como  $R^4$ - $R^7$  y  $R^{12}$  se define como  $R^8$ - $R^9$ .

35 La siguiente tabla (donde "Az" representa "azina") proporciona una lista no exhaustiva de azinas ejemplares que tienen una de las siguientes fórmulas.

Tabla 1: Azinas ejemplares

<b>azinas de aldehído</b>	formaldehído Az, acetaldehído Az, propanal Az, butanal Az, pentanal Az, ciclopentanocarboxaldehído Az, hexanal Az, ciclohexanocarboxaldehído Az, heptanal Az, cicloheptanocarboxaldehído Az, octanal Az, ciclooctanocarboxaldehído Az, benzaldehído Az
<b>azinas de aldehído mixtas</b>	benzaldehído propanal Az, ciclopentanocarboxaldehído butanal Az, acetaldehído propanal Az, ciclohexanocarboxaldehído octanal Az, ciclónonanocarboxaldehído heptanal Az
<b>azinas de aldehído que incluyen anillo(s) heterocíclico(s)</b>	2-piridinocarboxaldehído Az, tetrahydrofuran-3-carboxaldehído Az, 3-furancarboxaldehído Az, N-metil-4-pirazolcarboxaldehído Az, N-metil-2-pirrolcarboxaldehído Az, N-metil-2-imidazol-carboxaldehído Az, N-metil-indol-3-carboxaldehído Az, N-metil-1,2,3-triazol-4-carboxaldehído Az, N-metil-1,2,4-triazol-3-carboxaldehído Az, 2-furancarboxaldehído Az, pirazincarboxaldehído Az, 2-tiazolcarboxaldehído Az, 2-tiofenocarboxaldehído Az
<b>azinas de cetona</b>	acetona Az, propanona Az, butanona Az, petanona Az, hexanona Az, heptanona Az, octanona Az, nonanona Az
<b>azinas de cetona cíclica</b>	ciclobutanona Az, ciclopentanona Az, ciclohexanona Az, cicloheptanona Az, ciclooctanona Az, ciclónonanona Az, ciclodecanona Az, cicloundecanona Az, ciclododecanona Az, ciclotridecanona azina.
<b>azinas de cetona mixta</b>	acetona propanona Az, acetona petanona Az, propanona pentanona Az, hexanona octanona Az, butanona nonanona Az
<b>azinas de cetona que incluyen anillo(s) heterocíclico(s)</b>	2-acetilpiridina Az, 2-acetilpiridina Az, 3-acetilpiridina Az, 4-acetilpiridina Az, bis(2-piridil)cetona Az, 2-acetil-1-metilpirrol Az, 3-acetil-1-metilpirrol Az
<b>azinas de aldehído y cetona mixtas</b>	acetaldehído pentanona Az, propanal hexanona Az, acetaldehído butanona Az

Debido a que las azinas son estructuralmente similares a dienos conjugados, se pueden incorporar mer de azinas durante la polimerización. Las azinas con sustituyentes relativamente pequeños en ambos lados del enlace N-N central experimentan típicamente adición 1,4-trans, es decir, se incorporan a una cadena polimérica de manera que la insaturación restante esté situada en, o a lo largo de, la cadena y entre los dos átomos de N. En cambio, las azinas con un sustituyente relativamente voluminoso en al menos un lado del enlace N-N central experimentan típicamente adición 1,2, es decir, se incorporan a una cadena polimérica de manera que la insaturación restante esté situada en un grupo colgante entre los átomos de N y C. Dependiendo de las funcionalidades incluidas en la(s) azina(s) empleada(s), las unidades mer de azina resultantes pueden incluir grupo o grupos colgantes que impidan la propagación adicional de la cadena. En particular, a menos que todos los R<sup>4</sup>-R<sup>7</sup> sean muy pequeños (es decir, no estéricamente voluminosos) y en general solo si los dos R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son H y los dos de R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son relativamente pequeños (por ejemplo, H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, etc.), la adición 1,2 tiende a tener lugar preferentemente y dependiendo del tamaño y/o características de estabilización de los sustituyentes R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, se puede detener el crecimiento de la cadena.

En situaciones en que tiene lugar adición 1, 4, el resultado es un resto como se define por la fórmula (II). A menos que tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> sean H, esta reacción hace la cadena polimérica técnicamente viva (es decir, aniónica) esencialmente inactiva. Mientras esto podía ser indeseable durante el proceso de polimerización, si tiene lugar esta incorporación después de la terminación de la polimerización pero antes de l enfriamiento rápido, el radical azino llega a ser un resto terminal que proporciona así un polímero funcionalizado.

En situaciones en que tiene lugar adición 1,2, el resultado es un resto como se define por la fórmula (I) en la que el resto puede estar unido al polímero por uno o ambos de los dos enlaces abiertos. En el caso de que el resto esté

unido por los dos enlaces, el resto constituye una unidad mer; en el caso de que esté unido por sólo un enlace, el otro enlace se une a un átomo de hidrógeno, es decir, el radical azino constituye un resto terminal o grupo funcional. En cualquier caso, el resultado puede ser una funcionalidad, bien como grupo colgante o como resto terminal, como se define por la fórmula (III).

5 Proporcionar un radical azino como resto terminal puede ser un resultado natural de polimerización (donde azina es la primera o la última unidad mer que se incorpore) pero, más comúnmente, se consigue por funcionalización del polímero previamente al enfriamiento rápido, ventajosamente cuando está en un estado de cemento polimérico ya descrito. Un procedimiento para efectuar esta funcionalización implica introducir en el cemento polimérico uno o más compuestos de azina y permitir que tal o tales compuestos de azina reaccionen en un extremo del polímero.

10 La reacción de la azina con un polímero vivo fabricado previamente se puede realizar relativamente rápidamente (unos minutos a unas horas) a temperaturas moderadas (por ejemplo, 0° a 75°C).

Se puede realizar el enfriamiento rápido por agitación del polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo, tal como un alcohol o ácido durante hasta aproximadamente 120 minutos a temperaturas de desde aproximadamente 25° a aproximadamente 150°C.

15 Se puede retirar el disolvente del cemento polimérico enfriado rápidamente por técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado a vacío o similar, que se puede combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolvatación térmica, etc.; si se realiza coagulación, puede ser deseable el secado en estufa.

El polímero resultante se puede utilizar en un compuesto stock de banda de rodadura o se puede mezclar con cualquier caucho stock de rodadura empleado convencionalmente incluyendo caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, por ejemplo, uno o más de homo e interpolímeros que incluyen justo unidades mer procedentes de polieno (por ejemplo, poli(butadieno), poli(isopreno) y copolímeros que incorporan butadieno, isopreno, SBR, caucho de butilo, neopreno, EPDM, caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, EVA, cauchos de epiclorohidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno. Cuando se mezcla un polímero o polímeros funcionalizados con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar de 5 a 99% del caucho total, haciendo el caucho o cauchos convencionales el equilibrio del caucho total. La cantidad mínima depende en cierta medida del grado de reducción de la histéresis deseado.

30 Se puede utilizar sílice amorfa (SiO<sub>2</sub>) como carga. Las sílices en general se clasifican como proceso húmedo, sílices hidratadas debido a que se producen por una reacción química en agua, de la que se precipitan como partículas esféricas, ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados, que a su vez se combinan menos fuertemente en aglomerados. "Sílice altamente dispersable" es cualquier sílice con una capacidad muy sustancial para desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastomérica, que se puede observar por microscopía de sección delgada.

35 La superficie da una medida confiable del carácter reforzante de diferentes sílices; el procedimiento Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, pág. 309 y siq.) es un procedimiento reconocido para determinar la superficie. La superficie BET de las sílices es generalmente menor que 450 m<sup>2</sup>/g y los intervalos útiles de superficie incluyen de 32 a 400 m<sup>2</sup>/g, 100 a 250 m<sup>2</sup>/g y 150 a 220 m<sup>2</sup>/g.

El pH de la carga de sílice es en general de 5 a 7 o ligeramente más, preferiblemente de 5,5 a 6,8.

40 Algunas sílices comercialmente disponibles que se pueden usar incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania). Otros suministradores de sílice comercialmente disponibles incluyen Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey) y J. M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

45 Se puede emplear sílice en la cantidad de 1 a 100 partes en peso (pep) por 100 partes de polímero (pdp), preferiblemente en una cantidad de 5 a 80 pdp. El límite superior útil está limitado por la alta viscosidad que pueden impartir tales cargas.

Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de carbono incluyendo, pero no limitándose a, negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, los ejemplos de los negros de carbón incluyen negros de horno de abrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno fino, negros de horno de superabrasión intermedia, negros de horno de semirefuerzo, negros de canal de proceso medio, negros de canal de proceso duro, negros de canal conductor y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren negros de carbón con una superficie (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente al menos 35 m<sup>2</sup>/g; se pueden determinar valores de superficie por ASTM D-1765 usando la técnica CTAB. Los negros de carbón pueden estar en forma peletizada o una masa floculenta no paletizada, aunque se puede preferir negro de carbono no paletizado para uso en ciertas mezclas.

La cantidad de negro de carbono puede ser hasta 50 pdp, siendo típico 5 a 40 pdp. Cuando se usa negro de

carbono con sílice, la cantidad de sílice puede disminuir a tan bajo como 1 pdp; a medida que disminuye la cantidad de sílice, se pueden emplear menores cantidades de los agentes auxiliares de elaboración, más silano si hay.

5 Los compuestos elastoméricos se cargan típicamente en una fracción en volumen que es el volumen total de carga(s) añadido dividido por el volumen total del stock elastomérico, de 25%; de acuerdo con esto, cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo, es decir, sílice y negro de carbono, es 30 a 100 pdp.

Cuando se emplea sílice como carga de refuerzo, la adición de un agente de acoplamiento tal como un silano es de costumbre para asegurar buen mezclamiento en, e interacción con, el o los elastómeros. En general, la cantidad de silano que se añade oscila entre 4 y 20%, basado en el peso de carga de sílice presente en el compuesto elastomérico.

10 Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general de A-T-X, en que A representa un grupo funcional capaz de unirse físicamente y/o químicamente con un grupo en la superficie de la carga de sílice (por ejemplo, grupos silanol superficiales); T representa una unión de grupo hidrocarbonado y X representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (por ejemplo, vía una unión que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurados (véase, por ejemplo, las Pat. de EE.UU. N<sup>os</sup> 3.873.489, 3.978,103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 15 5.696.197, etc.) o poliorganosiloxanos que soportan las funcionalidades X y A ya mencionadas. Un agente de acoplamiento ejemplar es bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro.

20 La adición de un agente auxiliar de elaboración se puede usar para reducir la cantidad de silano empleada. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N<sup>o</sup> 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como agentes auxiliares de elaboración. Las cargas adicionales útiles como agentes auxiliares de elaboración incluyen, pero no se limitan a, cargas minerales, tales como arcilla (aluminosilicatos hidratados), talco (magnesiosilicato hidratado) y mica así como cargas no minerales tales como urea y sulfato de sodio. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también son útiles otras variantes, como se explica más adelante. Las cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad hasta 40 pdp, típicamente hasta 25 pdp.

También se pueden añadir otros aditivos de caucho convencionales. Estos incluyen, por ejemplo, aceites para facilitar la elaboración, antidegradantes tales como antioxidantes y antiozonantes, agentes de curado.

30 Todos los ingredientes se pueden mezclar usando equipo clásico tal como, por ejemplo, mezcladores Banbury o Brabender. Típicamente, el mezclamiento tiene lugar en dos o más fases. Durante la primera fase (con frecuencia referida como la fase de mezcla madre), el mezclamiento empieza típicamente a temperaturas de ~120° a ~130°C y aumenta hasta una temperatura denominada de caída, típicamente se alcanzan ~165°C.

35 En el caso de que una formulación incluya sílice, con frecuencia se emplea una fase de molienda de nuevo separada para la adición separada del componente o componentes de silano. Esta fase se realiza con frecuencia a temperaturas similares a, aunque con frecuencia ligeramente menores que, las empleadas en la fase de muestra madre, es decir, que ascienden de ~90°C a una temperatura de caída de ~150°C.

40 Los compuestos de caucho de refuerzo se curan convencionalmente con 0,2 a 5 pdp de uno o más agentes vulcanizantes conocidos tales como, por ejemplo, sistemas de curado a base de azufre o peróxido. Para una divulgación general de agentes vulcanizantes adecuados, el lector interesado puede dirigirse a una visión general tal como la proporcionada en Kirk-Othmer, Encyclopedia de Chem. Tech., 3<sup>a</sup> Ed., (Wiley Interscience, Nueva York, 1.982), Vol. 20, págs. 365-468. Los agentes de vulcanización, aceleradores, etc., se añaden a una fase de mezcla final. Para asegurar que el comienzo de la vulcanización no tiene lugar prematuramente, esta etapa de mezcla se hace con frecuencia a temperaturas inferiores, por ejemplo, empezando a ~60° a ~65°C y no yendo más allá de ~105° a ~110°C.

45 Los siguientes ejemplos ilustrativos, no limitantes, proporcionan al lector condiciones detalladas y materiales que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención.

### Ejemplos

50 En los ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio seco sellados previamente con tubos de septo extraídos y tapas de corona perforadas bajo una purga positiva de N<sub>2</sub>. Se usaron butadieno (22,3% en hexano), estireno (33% en hexano), hexano, n-butillitio (1,60 M en hexano), oxolanil propanos oligoméricos (disolución 1,6 M en hexano, almacenados sobre CaH<sub>2</sub>) y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.

55 Los reactivos y materiales de partida comercialmente disponibles incluían los siguientes, todos los cuales fueron adquiridos en Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) y se usaron sin purificación a menos que se indique de otro modo en un ejemplo específico: ciclohexanocarboxaldehído (pureza del 98%), 2-piridinocarboxaldehído (pureza del 99%), N-metil-2-pirrolcarboxaldehído (pureza del 98%), hidrazina (pureza del 98%), piridina (pureza del 99%), azina de acetona (98%) y azina de *trans,trans*-benzalaldehído (pureza del 99%).



Además de la azina de *trans,trans*-benzaldehído, se prepararon tres compuestos de azina adicionales haciendo reaccionar a temperatura ambiente 60 mmoles de hidracina con 120 mmoles de, respectivamente, ciclohexanocarboxaldehído, 2-piridinocarboxaldehído y N-metil-2-pirrolcarboxaldehído, cada uno en 100 ml de piridina y cada uno durante ~12 horas. Cada azina resultante se aisló y se purificó usando la siguiente secuencia: Destilación a vacío para retirar piridina, dilución con dietil éter, lavado con agua, secado (de la fase orgánica) sobre MgSO<sub>4</sub>, evaporación a sequedad y someter el producto a cromatografía de columna sobre gel de sílice usando una mezcla apropiada de acetato de etilo y hexano como eluyente. El rendimiento para cada uno fue mayor que 90%.

Los datos de ensayo en los Ejemplos se realizaron en composiciones cargadas hechas de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 2, una sola formulación de negro de carbono. En estas tablas, N-fenil-N-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina actúa como antioxidante mientras la benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida y N,N-difenilguanidina actúa como acelerantes.

Tabla 2: Formulación de compuesto, sólo negro de carbono

<b>Mezcla madre</b>	<b>Cantidad (pdp)</b>
Polímero	100
negro de carbono (tipo N343)	55
Cera	1
N-fenil-N-(1,3-diinetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ZnO	2,5
ácido esteárico	2
aceite para facilitar la elaboración aromático	10
<b>Final</b>	
Azufre	1,3
benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,7
N,N-difenil guanidina	0,2
<b>TOTAL 174,65</b>	

Los datos que corresponden a "50°C Dynastat tan  $\delta$ " se adquirieron a partir de ensayos realizados en un espectrómetro mecánico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, Nueva York) usando las siguientes condiciones: 1 Hz, masa estática de 2 kg y 1,25 kg de carga dinámica, una muestra de caucho vulcanizado cilíndrica (9,5 mm de diámetro x 16 mm de altura) y 50°C.

Se calcularon los datos que corresponden a "Índice de Dispersión" (ID) de la ecuación  $ID = \{100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2H) + B]\}$  donde F es el número de picos de rugosidad por cm, H es la altura máxima de rugosidad media y A y B son constantes del Procedimiento B en ASTM-D 2663-89. Los datos de contorno F y H se adquirieron analizando muestras de corte (-3,5 x 2 x 0,2 cm) con un perfilómetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island), usando el procedimiento descrito en el Procedimiento C (de ASTM-D 2663-89).

Se determinaron los datos que correspondían a "Caucho ligado" usando el procedimiento descrito en J. J. Brennan et al., Rubber Chem. and Tech., 40, 817 (1.967).

#### Ejemplos 1-5

A un reactor purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 1,63 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,44 kg de disolución de butadieno. Se cargó el reactor con 3,60 ml de n-butillitio, seguido por 1,05 ml de disolución de OOPS. La camisa del reactor se calentó a 50°C y después de -28 minutos, la temperatura del lote alcanzó el máximo a ~65°C.

Después de unos ~30 minutos adicionales, se transfirió el cemento polimérico del reactor a los recipientes de vidrio seco. Se enfrió rápidamente un control (muestra 1) con isopropanol.

Se terminaron cuatro muestras (baño a 50°C durante ~ 30 minutos) con, respectivamente, 0,46 ml (1,0 M en tolueno) azina de *trans, trans*-benzaldehído (muestra 2), 0,46 ml (1,0 M en tolueno) azina de ciclohexanocarboxaldehído

(muestra 3), 0,92 ml (0,5 M en una mezcla 1:1 de tolueno y THF) azina de N-metil-2-pirrolcarboxaldehído (muestra 4), y 2,3 ml (0,2 M en clorobenceno) azina de 2-piridinocarboxaldehído (muestra 5).

Se coagularon éstas y el control (muestra 1) en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

5 Usando la formulación de la Tabla 2 anterior, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo a partir de las muestras 1-5. Los resultados de ensayo físico en estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3: Datos de ensayo de los Ejemplos 1-5

	1	2	3	4	5
M <sub>n</sub> (kg/mol)	117	131	118	144	81*
M <sub>p</sub> /M <sub>n</sub>	1,05	1,16	1,05	1,20	1,44
% acoplamiento	0	19,4	2,7	28,7	62,6
T <sub>g</sub> (°C)	-37,3	-36,9	-36,9	-36,8	-37,2
Índice de dispersión	94,1	94,9	96,6	96,8	96,2
Caucho ligado (%)	13,7	34,2	25,8	30,8	27,9
MDR 171°C t <sub>50</sub> (min)	2,75	2,85	2,72	2,67	2,61
MH-ML 171°C (kg-cm)	19,3	16,7	18,3	17,9	18,3
ML <sub>1+4</sub> @ 130°C	26,2	41,7	33,0	40,1	42,8
Módulo 300% @ 23°C (MPa)	11,42	14,03	12,86	13,25	13,04
Resistencia a la Tracción @23°C (MPa)	14,57	19,00	18,14	18,77	18,59
Barrido de Temp. 0°C tan δ	0,199	0,226	0,211	0,212	0,209
Barrido de Temp. 50°C tan δ	0,251	0,189	0,217	0,211	0,204
RDA 0,25-14% ΔG' (MPa).	4,468	1,270	1,888	1,473	1,034
Barrido deformación RDA 50°C (deformación de 5%) tan δ	0,2366	0,1434	0,1741	0,1498	0,1342
Dynastat 50°C tan δ	0,2254	0,1452	0,1687	0,1492	0,1288
* El M <sub>n</sub> del polímero de la muestra 5 aparece probablemente artificialmente bajo debido a la interacción de la funcionalidad de azina de 2-piridinocarboxaldehído con el material de empaque de columna GPC.					

Para los datos de barrido de deformación a 50°C de la Tabla 3, se puede ver que los interpolímeros de estireno/butadieno con unidades terminales con un grupo colgante -N=CR<sup>8</sup>, comparado con un polímero de control, reducciones significativas (del orden de 25-45%) en tan δ.

## REIVINDICACIONES

1. Un vulcanizado que comprende al menos una carga en forma de partículas y un polímero que comprende grupos colgantes aromáticos unidos directamente y un radical azino.
- 5 2. Un vulcanizado según la reivindicación 1, en el que dicho radical azino está situado en un extremo de dicho polímero.
3. Un vulcanizado según la reivindicación 1, en el que dicho radical azino constituye una unidad mer en la cadena polimérica.
4. Un vulcanizado según la reivindicación 1, en el que dicho radical azino es un resto definido por una de las siguientes fórmulas.
- 10 
$$>N=N=CR^1R^2$$
- o
- $$-N=N-CR^1R^2-$$
- 15 en la que  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente H o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo sustituido o no sustituido o junto con un grupo alquilenilo, alquenileno, cicloalquileno, cicloalquenileno o arileno sustituido o no sustituido.
5. Un vulcanizado según la reivindicación 4, en el que dicho resto está unido a dicho polímero a través de los dos enlaces abiertos.
6. Un vulcanizado según la reivindicación 5, que comprende un grupo colgante con la fórmula general  $-N=CR^1R^2$  en la que  $R^1$  y  $R^2$  son como se definió en la reivindicación 4 con la condición de que tanto  $R^1$  como  $R^2$  no sean H.
- 20 7. Un vulcanizado según la reivindicación 6, en el que dicho grupo colgante es un resto terminal.
8. Un vulcanizado según la reivindicación 4, en el que dicho resto está unido a dicho polímero a través de uno de dichos enlaces abiertos y a un átomo de hidrógeno a través del otro de dichos enlaces abiertos.
9. Un vulcanizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dichos grupos colgantes aromáticos están en unidades mer aromáticas vinílicas.
- 25 10. Un vulcanizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho polímero es el producto de reacción de un polímero carbaniónico y un compuesto de azina.
11. Un vulcanizado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho polímero es sustancialmente lineal y tiene una microestructura 1,2 global no mayor que 50% en base al contenido total de polieno.