



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 202**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01)

C08C 19/22 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07255057 .7**

96 Fecha de presentación : **27.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1939220**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54

Título: **Polímeros con funciones alcoxisililo que contienen amina.**

30

Prioridad: **28.12.2006 US 877536 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2011

73

Titular/es: **Bridgestone Corporation**
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP

72

Inventor/es: **Hogan, Terrence E.;**
Hergenrother, William L. y
Tallman, Maria

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 202 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

Polímeros con funciones alcoxisililo que contienen amina

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Patente de EE.UU. Nº 60/877.536 presentada el 28 de diciembre de 2.006, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

5 **Campo de la invención**

Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a polímeros con funciones alcoxisililo que contienen amina y a procedimientos para fabricarlos. Los polímeros funcionalizados son útiles en la producción de productos vulcanizados, incluyendo neumáticos.

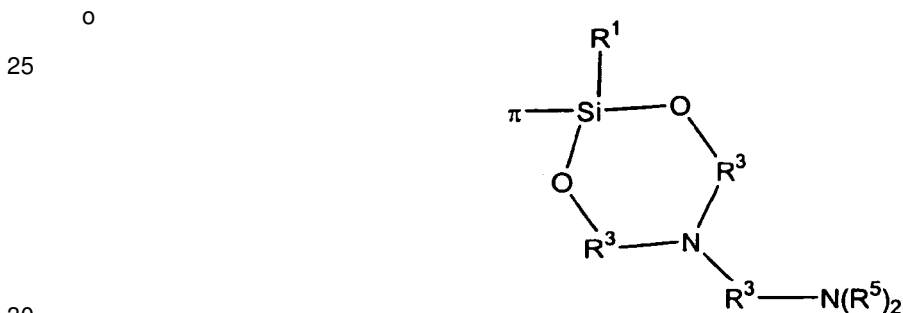
Antecedentes de la invención

10 En la técnica de fabricación de neumáticos, es deseable emplear vulcanizantes de caucho que demuestren pérdida por histéresis reducida, es decir, menos pérdida de energía mecánica a calor. Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la pérdida por histéresis en compuestos de caucho.

Debido a que los polímeros funcionalizados son ventajosos para uso en mezcla de caucho, especialmente en la preparación de composiciones de neumáticos, existe una necesidad de polímeros funcionalizados adicionales, 15 incluyendo los que contienen múltiples funcionalidades diferentes y procedimientos para fabricarlos.

Sumario de la invención

En una realización, la presente invención incluye un polímero funcionalizado definido por la fórmula



en las que π es una cadena polimérica, cada R^1 es independientemente, cloro, bromo, yodo, flúor, un grupo orgánico monovalente o un grupo alcoxi; cada R^2 es independientemente hidrógeno o un grupo orgánico monovalente; cada R^5 es independientemente $(\text{R}^3\text{NR}^3\text{R}^1)$, R^3 es independientemente un grupo orgánico divalente, a es un número entero de 1 a 3 y y es un número entero de 1 a 3 y $a + y \leq 3$.

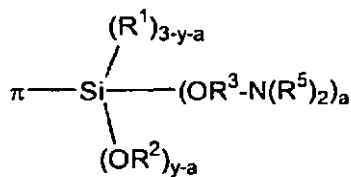
35

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el procedimiento: hacer reaccionar un polímero reactivo con un agente de funcionalización de alcoxisilano para producir un polímero con funciones alcoxisililo y hacer reaccionar además el polímero con funciones alcoxisililo con un aminoalcohol.

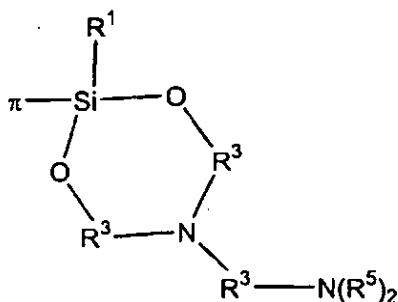
40 En otra realización, la presente invención incluye el producto de vulcanización de un polímero funcionalizado que se prepara haciendo reaccionar un polímero reactivo con un agente de funcionalización de alcoxisilano para producir un polímero con funciones alcoxisililo y hacer reaccionar el polímero con funciones alcoxisililo con un aminoalcohol.

En otra realización más, la presente invención incluye un artículo que comprende: al menos un caucho vulcanizado y una carga, donde al menos el caucho vulcanizado incluye el producto de vulcanización de un polímero vulcanizado

definido por la fórmula:



o



- 5 en las que π es una cadena polimérica, cada R^1 es independientemente, cloro, bromo, yodo, flúor, un grupo orgánico monovalente o un grupo alcoxi; cada R^2 es independientemente hidrógeno o un grupo orgánico monovalente; cada R^5 es independientemente ($R^3\text{NR}^3R^1$), R^3 es independientemente un grupo orgánico divalente, a es un número entero de 1 a 3, y es un número entero de 1 a 3 y $a + y \leq 3$.

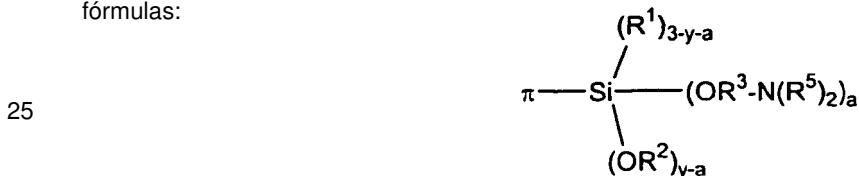
- 10 Comprendiendo un neumático: al menos un caucho vulcanizado y una carga, en el que al menos un caucho vulcanizado comprende un producto de vulcanización de un polímero funcionalizado que se prepara haciendo reaccionar un polímero reactivo con un agente con funciones alcoxisilano para producir un polímero con funciones alcoxisililo y hacer reaccionar el polímero con funciones alcoxisililo con un aminoalcohol.

- 15 En otra realización más, la presente invención proporciona un procedimiento de funcionalización además de un polímero que contiene un grupo funcional alcoxisililo, comprendiendo el procedimiento introducir un polímero que contiene al menos un grupo funcional alcoxisililo con un aminoalcohol.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

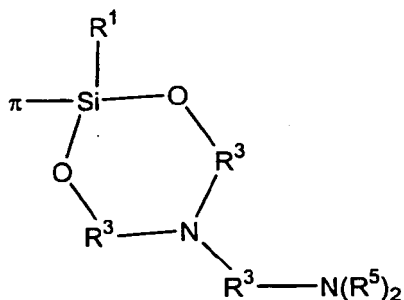
- 20 Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a mejorar la funcionalidad de polímeros con funciones alcoxisililo haciéndolos reaccionar o tratándolos con un aminoalcohol. Los polímeros funcionalizados resultantes de una o más realizaciones son útiles para formar vulcanizados cargados que demuestren pérdida por histéresis ventajosamente baja y por lo tanto los polímeros son útiles en particular para preparar neumáticos y componentes de los mismos.

El polímero funcionalizado resultante de una o más realizaciones de esta invención se puede representar por las fórmulas:



o

30



5

en las que π es una cadena polimérica, cada R^1 es independientemente, cloro, bromo, yodo, flúor, un grupo orgánico monovalente o un grupo alcoxi; cada R^2 es independientemente hidrógeno o un grupo orgánico monovalente; cada R^5 es independientemente ($R^3NR^3R^1$), R^3 es independientemente un grupo orgánico divalente, a es un número entero de a 3, y y es un número entero de a 3 y $a + y \leq 3$. Los expertos en la materia entienden que la variable a puede ser mayor que la variable y , que significa que el sustituyente $-OR^2$ no está presente.

10

La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no está limitada por la cadena polimérica π . En ciertas realizaciones, la cadena polimérica es saturada y en otras realizaciones la cadena polimérica es insaturada. En ciertas realizaciones, la cadena polimérica es un polímero termoplástico y en otras realizaciones, la cadena polimérica es amorfa o sólo ligeramente cristalina. En realizaciones particulares, la cadena polimérica presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) que es menor que 0°C , en otras realizaciones menor que -20°C y en otras realizaciones menor que -30°C . En una realización, los polímeros pueden presentar una única temperatura de transición vítrea.

15

En una o más realizaciones, la cadena polimérica a es un elastómero, que se refiere a una cadena polimérica capaz de ser vulcanizada a un vulcanizado que presente propiedades elastoméricas.

20

En una o más realizaciones, la cadena polimérica π es un homopolímero y en otras realizaciones la cadena polimérica π es un copolímero, que se refiere a un polímero que tiene dos o más unidades mer químicamente distintas. En una o más realizaciones, las unidades mer del polímero pueden ser cis, trans o vinilo.

En realizaciones particulares, la cadena polimérica π es un polidieno que tiene un contenido de unión cis-1,4 que es mayor que aproximadamente 60%, en otras realizaciones mayor que aproximadamente 75%, en otras realizaciones mayor que aproximadamente 90% y en otras realizaciones mayor que aproximadamente 95%. También, estos polímeros pueden tener un contenido en unión 1,2 (es decir, contenido en vinilo) que es menor que realizaciones menor que 2% y en otras realizaciones menor que 1%. Los contenidos en unión cis-1,4 y 1,2 se pueden determinar por espectroscopia infrarroja. El peso molecular medio numérico (M_n) de estos polidienos puede ser de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000, en otras realizaciones de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 150.000 y en otras realizaciones de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 120.000, cuando se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y constantes Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersidad de estos polidienos puede ser de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,0 y en otras realizaciones de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0. Los cis-polidienos superiores ejemplares incluyen cis-1,4-polibutadieno, cis-1,4-poliisopreno y cis-1,4-poli(butadieno-co-isopreno).

25

30

35

En una o más realizaciones, la cadena polimérica a es un cis polidieno (o copolímero de polidieno) medio o inferior, incluyendo los preparados por técnicas de polimerización aniónica. Estos polidienos pueden tener también un contenido cis de aproximadamente 10% a aproximadamente 70%, en otras realizaciones de 15% a aproximadamente 60% y en otras realizaciones de aproximadamente 20% a aproximadamente 50%, en los que los porcentajes están basados en el número de unidades mer de dieno en la configuración aproximadamente cis frente al número total de unidades mer de dieno. Estos polidienos pueden tener también un contenido de unión 1,2 (es decir, contenido en vinilo) de aproximadamente 10% a aproximadamente 60%, en otras realizaciones de 15% a aproximadamente 50% y en otras realizaciones de aproximadamente 20% a aproximadamente 45%, en los que los porcentajes están basados en el número de unidades mer de dieno en la configuración vinílica frente al número total de unidades mer de dieno. El equilibrio de las unidades dieno puede estar en la configuración de unión tras-1,4.

40

45

En realizaciones particulares, la cadena polimérica π es un copolímero aleatorio de butadieno, estireno y opcionalmente isopreno. En otras realizaciones, la cadena polimérica π es un copolímero de bloque de polibutadieno, poliestireno y opcionalmente poliisopreno. En realizaciones particulares, la cadena polimérica es hidrogenada o parcialmente hidrogenada. En realizaciones particulares, en las que se prepara el polímero de polidieno empleando un iniciador aniónico funcional, la cabeza de cadena polimérica (π) incluye un grupo funcional que es el resto del iniciador funcional.

50

En una o más realizaciones, la cadena polimérica π es un polímero polimerizado de manera aniónica seleccionado

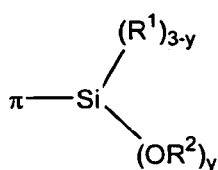
del grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) funcionalizado, poli(isopreno-co-estireno) funcionalizado y poli (butadieno-co-isopreno). El peso molecular medio numérico (M_n) de estos polímeros puede ser de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 1.000.000, en otras realizaciones de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 500.000 y en otras realizaciones de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000, cuando se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y constantes Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersidad de estos polímeros puede ser de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0 y en otras realizaciones de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,0.

Los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo tales como, pero no limitados a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquinilo, conteniendo cada grupo preferiblemente desde 1 átomo de carbono o el número de átomos de carbono mínimo apropiado para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo. En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes no reaccionarán con un polímero vivo.

En una o más realizaciones, R^1 es un grupo monovalente que incluye una funcionalidad que puede reaccionar con (por ejemplo, experimentar una reacción de sustitución o adición) con un polímero pseudovivo (por ejemplo, un polímero preparado con un sistema catalítico a base de lantánidos). Ejemplos de funcionalidades que reaccionan con un polímero pseudovivo incluyen los descritos en la solicitud de patente de EE.UU. N° Serie 60/877.535, El documento EP 1 939 221 en la presente memoria. Ejemplos específicos incluyen grupos cetona, aldehído, amida, éster, imidazolidinona, isocianato, isotiocianato, epóxido, imina, aminocetona y anhídrido de ácido. En una realización, la funcionalidad es un grupo epóxido tal como el de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPMOS).

Los grupos orgánicos divalentes pueden incluir un grupo hidrocarbilo o grupo hidrocarbilo sustituido tal como, pero no limitado a, grupos alquileo, cicloalquileo, alquileo sustituido, cicloalquileo sustituido, alquenileo, cicloalquenileo, alquenileo sustituido, cicloalquenileo sustituido, arileno y arileno sustituido, conteniendo cada grupo desde 1 átomo de carbono o el número de átomos de carbono mínimo apropiado para formar el grupo, hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen grupos hidrocarbilo en que uno o más átomos de hidrógeno han sido reemplazados por un sustituyente tal como un grupo alquilo. Los grupos orgánicos divalentes también pueden contener uno o más heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, boro, silicio, azufre y fósforo.

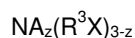
En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados de esta invención se pueden preparar haciendo reaccionar un polímero reactivo con un agente de funcionalización de alcoxisilano para producir un polímero con funciones alcoxisililo que puede representarse por la fórmula:



en las que π es una cadena polimérica; R^1 es independientemente cloro, bromo, yodo, flúor o un grupo orgánico monovalente; cada R^2 es independientemente hidrógeno o un grupo orgánico monovalente e y es un número entero de 1 a 3. La formación de un polímero con funciones alcoxisililo haciendo reaccionar un polímero reactivo con un agente de funcionalización de alcoxisilano produce ventajosamente un polímero con funcionalización terminal de cadena.

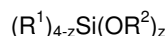
El documento EP-A-1721930 describe tal procedimiento.

El polímero con funciones alcoxisililo puede reaccionar además con un aminoalcohol con la fórmula



en la que A es independientemente H o un grupo orgánico monovalente; R^3 es independientemente un grupo orgánico divalente; X es H, NH_2 , $\text{N}(\text{R}^2)_2$ u OH; cada R^2 es independientemente un grupo orgánico monovalente; z es 0, 1 ó 2 y en la que al menos un X es OH.

Los agentes de funcionalización de alcoxisilano incluyen cualquier compuesto de siloxano que reaccione con el reactivo terminal de una cadena polimérica reactiva para formar un polímero con funciones alcoxisililo. En una o más realizaciones, los agentes con funciones alcoxisilano se pueden representar por la fórmula:



en la que cada R¹ es independientemente cloro, bromo, yodo, flúor o un grupo orgánico monovalente, cada R² es independientemente hidrógeno o un grupo orgánico monovalente y z es un número entero de 1 a 4. Ejemplos de agentes de funcionalización de alcoxisilano incluyen tetraalcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, arilalcoxisilanos, alquenilalcoxisilanos y haloalcoxisilanos.

Ejemplos de compuestos de tetraalcoxisilano incluyen ortosilicato de tetrametilo, ortosilicato de tetraetilo, ortosilicato de tetrapropilo, ortosilicato de tetrabutilo, ortosilicato de tetra(2-etilhexilo), ortosilicato de tetrafenilo, tetratolulioxisilano y similares.

Ejemplos de compuestos de alquilalcoxisilano incluyen metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltri-n-propoxisilano, metiltri-n-butoxisilano, metiltrifenoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltri-n-propoxisilano, etiltri-n-butoxisilano, etiltrifenoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, dimetildi-n-propoxisilano, dimetildi-n-butoxisilano, dimetildifenoxisilano, dietildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPMOS), α -metacriloxipropiltrimetoxisilano, N,N-bis trimetilsilaminopropilmetildietoxisilano y similares.

Ejemplos de compuestos de arilalcoxisilano incluyen feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, feniltri-n-propoxisilano, feniltri-n-butoxisilano, feniltrifenoxisilano y similares.

Ejemplos de compuestos de alquenilalcoxisilano incluyen viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltri-n-propoxisilano, viniltri-n-butoxisilano, viniltrifenoxisilano, aliltrimetoxisilano, octeniltrimetoxisilano, divinildimetoxisilano y similares.

Ejemplos de compuestos de haloalcoxisilano incluyen: trimetoxiclorosilano, trietoxiclorosilano, tri-n-propoxiclorosilano, tri-n-butoxiclorosilano, trifenoxiclorosilano, dimetoxidiclorosilano, dietoxidiclorosilano, di-n-propoxidiclorosilano, difenoxidiclorosilano, metoxitriclorosilano, etoxitriclorosilano, n-propoxitriclorosilano, fenoxitriclorosilano, trimetoxibromosilano, trietoxibromosilano, tri-n-propoxibromosilano, trifenoxibromosilano, dimetoxidibromosilano, dietoxidibromosilano, di-n-propoxidibromosilano, difenoxidibromosilano, metoxitribromosilano, etoxitribromosilano, n-propoxitribromosilano, fenoxitribromosilano, trimetoxiyodosilano, trietoxiyodosilano, tri-n-propoxiyodosilano, trifenoxiyodosilano, dimetoxidiyodosilano, di-n-propoxidiyodosilano, difenoxidiyodosilano, metoxitriyodosilano, etoxitriyodosilano, n-propoxitriyodosilano, fenoxitriyodosilano y similares.

En una o más realizaciones, el agente de funcionalización de alcoxisilano incluye un compuesto de tetraalcoxisilano. En una realización, el agente de funcionalización de alcoxisilano es tetraetilortosilicato.

En una o más realizaciones, el polímero reactivo se puede preparar por cualquier procedimiento de polimerización conocido en la técnica. Se pueden emplear varios tipos de monómero, catalizador y disolvente como ingredientes para preparar la mezcla de polimerización activa. La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no está limitada por la selección de un procedimiento cualquiera de polimerización particular o cualquier tipo particular de ingrediente usado para preparar la mezcla de polimerización. Los polímeros reactivos pueden incluir los iniciados por un iniciador aniónico o un catalizador de coordinación. En estas u otras realizaciones, las especies poliméricas de propagación se pueden referir como un polímero vivo o pseudovivo o simplemente como un polímero reactivo.

En una o más realizaciones, el polímero reactivo que se funcionaliza como se describió anteriormente incluye un polímero polimerizado de manera aniónica (es decir, polímero preparado por técnicas de polimerización aniónica). Se pueden formar polímeros vivos polimerizados de manera aniónica haciendo reaccionar iniciadores aniónicos con ciertos monómeros insaturados para propagar una estructura polimérica. Durante toda la formación y la propagación del polímero, la estructura polimérica puede ser aniónica y "viva". Se puede añadir un nuevo lote de monómero añadido con posterioridad a la reacción a los extremos vivos de las cadenas existentes y aumentar el grado de polimerización. Un polímero vivo, por lo tanto, incluye un segmento polimérico con un extremo vivo o reactivo. La polimerización aniónica se describe además en George Odian, Principles of Polymerization, cap. 5 (3ª Ed. 1.991) o Panek, 94 J. Am. Chem. Soc., 8.768 (1.972).

Los monómeros que se pueden emplear en la preparación de un polímero vivo polimerizado de manera aniónica incluyen cualquier monómero capaz de ser polimerizado según técnicas de polimerización aniónicas. Estos monómeros incluyen los que conducen a la formación de homopolímeros o copolímeros elastoméricos e incluyen, sin limitación, dienos C₄-C₁₂ conjugados, monómeros aromáticos monovinílicos C₈-C₂₀ y trienos C₆-C₂₀. Ejemplos de monómeros de dienos conjugados incluyen, sin limitación, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno y 1,3-hexadieno. Un ejemplo no limitante de trienos incluye mirceno. Los monómeros vinílicos aromáticos incluyen, sin limitación, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y vinilnaftaleno. Cuando se prepararan copolímeros elastoméricos tales como los que contienen monómeros de dienos conjugados y monómeros vinílicos aromáticos, los monómeros de dienos conjugados y monómeros vinílicos aromáticos se usan normalmente en una relación de 95:5 a 50:50 y en una realización 95:5 a 65:35.

Un tipo de polímero vivo es un copolímero de estireno y 1,3-butadieno (SBR). En una o más realizaciones, el contenido en estireno del copolímero SBR es de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por ciento en peso del

polímero total y en otras realizaciones, de aproximadamente 18 a aproximadamente 40 por ciento en peso del polímero total. En una o más realizaciones, de aproximadamente 8 a aproximadamente 99 por ciento de las unidades derivadas del 1,3-butadieno puede ser la microestructura de 1,2-vinilo, en otra realización de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento de las unidades procedentes del 1,3-butadieno son de la microestructura de 1,2-vinilo. Las unidades restantes procedentes del 1,3-butadieno pueden estar en la microestructura 1,4-cis o 1,4-trans en una relación relativa de aproximadamente 3 unidades cis a 5 unidades trans.

Se puede emplear cualquier iniciador aniónico para iniciar la formación y propagación de los polímeros vivos. En una o más realizaciones, el iniciador aniónico comprende al menos un elemento del Grupo 1 o Grupo 2 de la Tabla Periódica, según la nueva notación de la IUPAC, como se indica en Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (13^a Ed. 1997). Los elementos en los Grupos 1 y 2 se refieren comúnmente como metales alcalinos y metales alcalinotérreos, respectivamente. En una o más realizaciones, el iniciador aniónico comprende litio.

Los iniciadores aniónicos incluyen pero no se limitan a iniciadores de alquil litio tales como iniciadores n-butil litio, arenillitio, iniciadores de arenilsodio, amidas de N-litio hidrocarbonadas, aminoalquilios y alquilestañolios. Otros iniciadores útiles incluyen N-litiohexametilenoimida, N-litioirrolidina y N-litiododecametilenoimida así como compuestos organolíticos tales como los aductos de alquil litio de aldiminas sustituidas y cetiminas sustituidas, sales de los que contienen azufre. Iniciadores ejemplares también se describen en la siguiente patente de EE.UU. Nos. Pat. Nos.: 5.332.810, 5.329.005, 5.578.542, 5.393.721, 5.698.646, 5.491.230, 5.521.309, 5.496.940, 5.574.109, 5.786.441 y 7.153.919 que se incorporan en la presente memoria por referencia. En una realización, la polimerización aniónica se conduce en ausencia de compuestos lantánidos tales como los usados en catálisis de coordinación.

La cantidad de iniciador empleada en conducir polimerizaciones aniónicas puede variar ampliamente basándose en las características del polímero deseadas. En una realización, la cantidad de iniciador es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 y en otras realizaciones de aproximadamente 0,33 a aproximadamente 10 mmoles de iniciador por 100 g de monómero.

Las polimerizaciones aniónicas se conducen típicamente en un disolvente polar tal como tetrahidrofurano (THF) o un hidrocarburo no polar tal como los diversos hexanos, heptanos, octanos, pentanos, cíclicos y acíclicos, sus derivados alquilados y sus mezclas, así como benceno.

Para activar la aleatorización en la copolimerización y controlar el contenido en vinilo se puede añadir un coordinador polar a los ingredientes de polimerización. Las cantidades oscilan entre 0 y 90 o más equivalentes por equivalente de litio. La cantidad de coordinador polar puede depender de la cantidad de vinilo deseada, el nivel de estireno empleado y la temperatura de la polimerización así como la naturaleza del coordinador polar específico (modificador) empleado. Los modificadores de la polimerización incluyen, por ejemplo, éteres o aminas para proporcionar la microestructura deseada y la aleatorización de las unidades de comonómero.

Compuestos útiles como coordinadores polares incluyen los que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par no unido de electrones. Los ejemplos incluyen dialquil éteres de mono y oligoalquilenglicoles; éteres "corona"; aminas terciarias tales como tetrametilenetilendiamina (TMEDA); olí gomeros THF lineales; y similares. Ejemplos específicos de coordinadores polares incluyen tetrahidrofurano (THF), oxolanilalcanos oligoméricos lineales y cíclicos tales como 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, di-piperidiletano, dipiperidilmetano, hexametilfosforamida, N-N'-dimetilpiperazina, diazabicyclo[2-2-2]octano, dimetil éter, dietil éter, tributilamina y similares. Los modificadores de oxolanilalcano oligomérico lineal y cíclico se describen en la patente de EE.UU. Pat. N^o 4.429.091, incorporada en la presente memoria por referencia.

En otras realizaciones, se puede emplear un catalizador de coordinación. Los catalizadores de coordinación pueden ser sistemas de uno, dos, tres o multicomponentes. En una o más realizaciones, se puede formar un catalizador de coordinación por combinación de un compuesto de metal pesado (por ejemplo, un compuesto de metal de transición o un compuesto de lantánido), un agente alquilante (por ejemplo, un compuesto organoaluminico) y opcionalmente otros componentes de cocatalizador.

Se pueden usar diversos procedimientos para preparar catalizadores de coordinación. En una o más realizaciones, se puede formar un catalizador de coordinación in situ añadiendo por separado los componentes catalíticos al monómero que se polimeriza o de una manera escalonada o simultánea. En otras realizaciones, se puede preformar un catalizador de coordinación. Es decir, los componentes catalíticos se premezclan fuera del sistema de polimerización o en ausencia de monómero o en presencia de una pequeña cantidad de monómero. La composición catalítica preformada resultante se puede envejecer, si se desea, y después se añade al monómero que se tiene que polimerizar.

Ejemplos de sistemas catalíticos de coordinación incluyen sistemas a base de níquel, sistemas a base de cobalto y sistemas a base de lantánido. Los sistemas catalíticos a base de níquel útiles se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 6.479.601, 6.451.934, 4.562.172, 4.562.171 y 4.223.116. Sistemas a base de cobalto útiles se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 6.479.601, 4.954.125, 4.562.172, 4.562.171 y 4.522.988. Sistemas catalíticos a base de lantánido útiles se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 6.897.270, 7.094.849, 6.992.147 y 7.008.899, que se

incorporan en la presente memoria por referencia así como las patentes de EE.UU. Nos. Serie 60/875.484, 11/640.711, 11/710.713 y 11/710.845, que se incorporan en la presente memoria por referencia. En realizaciones particulares, se emplea un sistema catalítico a base de lantánido para polimerizar monómeros de dienos conjugados en cis-1,4-polidienos. Como se sabe en la técnica, estos sistemas son eficaces en la polimerización de monómero de dienos conjugados en cis-1,4-polidienos superiores.

En una o más realizaciones, la mezcla de polimerización puede incluir opcionalmente un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen los compuestos orgánicos que no experimentarán polimerización o incorporación a la propagación de la cadena polimérica en presencia de catalizador. En una o más realizaciones, estas especies orgánicas son líquidas a temperatura y presión ambiente. En una o más realizaciones, estos disolventes orgánicos son inertes para la composición catalítica. Disolventes orgánicos ejemplares incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo tal como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, keroseno y alcoholes de petróleo. Y los ejemplos no limitantes de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano. También se pueden usar mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores. Por razones medioambientales, los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos son muy preferidos. Los disolventes hidrocarbonados de alto punto de ebullición se separan típicamente del polímero a la terminación de la polimerización.

Se pueden preparar polímeros reactivos o por procedimientos discontinuos o continuos. Se puede empezar una polimerización discontinua cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido por adición del coordinador polar (si se emplea) y un compuesto iniciador o sistema catalítico. Se pueden calentar los agentes reaccionantes a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 °C y se deja que continúe la polimerización durante de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 24 horas. Esta reacción produce un polímero reactivo con un extremo reactivo o vivo. En una o más realizaciones, al menos aproximadamente el 30 por ciento de las moléculas de polímero contienen un extremo reactivo. En otras realizaciones, al menos aproximadamente el 50 por ciento de las moléculas poliméricas contiene un extremo reactivo.

Se puede empezar una polimerización continua cargando monómero(s), iniciador o catalizador y disolvente al mismo tiempo en un recipiente de reacción adecuado. Después, se puede seguir un procedimiento continuo que retira producto después de un tiempo de contacto adecuado y repone los agentes reaccionantes.

En una realización, la reacción para producir polímero con funciones alcoxisililo se puede conseguir simplemente mezclando el agente de funcionalización de alcoxisilano con el polímero reactivo. En ciertas realizaciones, el agente de funcionalización se añade una vez que se observa una temperatura de polimerización máxima, que es indicativo de conversión de monómeros casi completa. Debido a que los extremos reactivos pueden autoterminalar, en una o más realizaciones se puede añadir el agente de funcionalización dentro de aproximadamente 25 a 35 minutos de la temperatura de polimerización máxima.

El polímero reactivo se pone en contacto típicamente con el agente de funcionalización de alcoxisilano en un disolvente. En una o más realizaciones, el disolvente es uno en que tanto el polímero como el agente de funcionalización es soluble. En una realización, la reacción tiene lugar en el mismo medio en que tiene lugar la polimerización.

La cantidad de agente de funcionalización de alcoxisilano que puede reaccionar con el polímero reactivo puede depender de diversos factores incluyendo el tipo y la cantidad de catalizador o iniciador usada para iniciar la polimerización y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, en las que se prepara el polímero reactivo empleando un catalizador a base de lantánido, la cantidad del agente de funcionalización de alcoxilano empleada se puede describir con referencia al metal lantánido del compuesto de lantánido. Por ejemplo, la relación molar del agente de funcionalización de alcoxisilano al metal de lantánido puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 150:1 y en otras realizaciones de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 100:1.

En otras realizaciones, tal como en las que se prepara el polímero reactivo usando un iniciador aniónico, la cantidad del agente de funcionalización de alcoxisilano empleada se puede describir con referencia a la cantidad de catión metálico asociada con el iniciador. Por ejemplo, en el caso de que se emplee un iniciador organolítico, la relación molar del agente de funcionalización de alcoxisilano al metal de litio puede ser de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 1,1:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,4: 1 a aproximadamente 1:1 y en otras realizaciones de 0,5:1 a aproximadamente 0,9:1. Se apreciará que estas cifras están basadas en la cantidad de iniciador añadida al sistema y puede o no puede reflejar la cantidad de iniciador que está asociada con el polímero.

Se describen polímeros de caucho modificados con un compuesto de silano en la patente de EE.UU. Nº 5.066.721.

En una realización, al menos aproximadamente el 30 por ciento de las moléculas de polímero están funcionalizadas

con el agente de funcionalización de alcoxisilano. En otra realización, al menos aproximadamente el 50 por ciento de las moléculas de polímero están funcionalizadas con el agente de funcionalización de alcoxisilano.

Los aminoalcoholes incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias. Ejemplos de aminoalcoholes incluyen 2-aminoetanol, N-(3-aminopropil)-N, N-dietanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, tris(hidroximetil)-aminometano o 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dibutiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, N-metil-N,N-dietanolamina, 2-amino-2-metilpropanol, 3-aminopropanol, 2-aminopropanol y similares. En una realización, el aminoalcohol es una amina primaria. En otra realización, el aminoalcohol es 2-aminoetanol. En una realización más el aminoalcohol es N-(3-amino-propil)-N, N-dietanolamina.

En una o más realizaciones, el aminoalcohol se puede añadir a la mezcla de reacción de polímero con funciones alcoxisililo después de que haya transcurrido un periodo de reacción suficiente. En una realización, el aminoalcohol se añade dentro de aproximadamente una hora del tiempo que se introduce el agente reaccionante previo, es decir, el agente de funcionalización de alcoxisililo en el polímero reactivo. Opcionalmente, esto se puede retrasar si es necesario. En otra realización, el aminoalcohol se puede añadir dentro de aproximadamente 30 minutos del tiempo que se ha añadido el agente reaccionante previo.

En una o más realizaciones, el polímero con funciones alcoxisililo se puede poner en contacto con el aminoalcohol en un disolvente. En una o más realizaciones, el disolvente puede incluir uno en que tanto el polímero con funciones alcoxisililo como aminoalcohol son solubles. En una realización, la reacción tiene lugar en el mismo medio en que tiene lugar la polimerización.

La cantidad de aminoalcohol que se puede hacer reaccionar con el polímero reactivo puede depender de diversos factores incluyendo el tipo y la cantidad de catalizador o iniciador usada para iniciar la polimerización y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, en el caso de que el polímero reactivo se prepare empleando un catalizador a base de lantánido, la cantidad del aminoalcohol empleada se puede describir con referencia al metal lantánido del compuesto lantánido. Por ejemplo, la relación molar del aminoalcohol al metal lantánido puede ser desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, en otras realizaciones desde aproximadamente 5:1 a aproximadamente 150:1 y en otras realizaciones de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 100:1.

En otras realizaciones, tal como en el caso de que el polímero reactivo se prepara usando un iniciador aniónico, la cantidad del aminoalcohol empleado se puede describir con referencia a la cantidad de catión metálico asociada al iniciador. Por ejemplo, en el caso de que se emplee un iniciador de organolitio, la relación molar del aminoalcohol al metal de litio puede ser desde aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 3:1, en otras realizaciones desde aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 0,9:1 y en otras realizaciones desde 0,5: a aproximadamente 0,8:1. Se apreciará que estas cifras están basadas en la cantidad de iniciador añadida al sistema y puede o no puede reflejar la cantidad de iniciador que esté asociada con el polímero.

En una realización, al menos aproximadamente el 25 por ciento de las moléculas de polímero con funciones alcoxisililo también están funcionalizadas con el aminoalcohol. En otra realización, al menos aproximadamente el 40 por ciento de las moléculas de polímero con funciones alcoxisililo también están funcionalizadas con el aminoalcohol. En otra realización más, al menos aproximadamente el 50 por ciento de las moléculas de polímero con funciones alcoxisililo también contienen funcionalidad aminoalcohol.

Se entenderá que el proceso de funcionalización de la presente invención puede dar como resultado una mezcla de moléculas poliméricas, incluyendo moléculas de polímero con funciones alcoxisililo, moléculas de polímero con funciones alcoxisililo que contienen amina y moléculas de polímero que no están funcionalizadas ni por el alcoxisilano ni por el aminoalcohol. Las cantidades relativas de cada uno de estos tipos de moléculas poliméricas se pueden ajustar a niveles deseados, por ejemplo, ajustando las cantidades de alcoxisilano y/o aminoalcohol usadas relativas a polímero y condiciones de reacción.

Después de la formación del polímero funcionalizado, un agente auxiliar de elaboración y otros aditivos opcionales tales como aceite se pueden añadir opcionalmente al cemento de polímero. El polímero funcionalizado y otros ingredientes opcionales se aíslan después del disolvente y preferiblemente se seca. Se pueden emplear procedimientos convencionales para la desolventización y secado. En una realización, el polímero funcionalizado se puede aislar del disolvente por desolventización con vapor o coagulación con agua caliente del disolvente seguido por filtración. Se puede retirar disolvente residual usando técnicas de secado convencionales tal como secado en estufa o secado en tambor. Alternativamente, se puede secar en tambor directamente el cemento de polímero.

En una realización, el alcoxisilano es tetraetilortosilicato y el aminoalcohol es 2-aminoalcohol. En otra realización, el alcoxisilano es tetraetilortosilicato y el aminoalcohol es N-(3-aminopropil)-N, N-dietanolamina.

En realizaciones alternativas, los polímeros con funciones alcoxi se pueden preparar empleando técnicas de hidrosililación. Esta técnica es útil en particular para preparar polímeros funcionalizados que contienen insaturación. También, estas técnicas proporcionan polímeros que tienen funcionalidad de cadena principal (es decir, los grupos funcionales están pendientes de la cadena principal del polímero).

En una realización ejemplar, un polímero tal como un terpolímero de etilenopropileno-dieno (u otro polímero que contenga insaturación) se puede tratar con un compuesto de hidrosililación tal como HSiOR_3 o HSiCl_3 y un catalizador apropiado, tal como catalizador de Karstedt o ácido cloroplátnico u otros conocidos en la técnica, para proporcionar un polímero con grupos alcóxisililo injertados en la cadena principal del polímero. Las técnicas de hidrosililación y las condiciones en que tienen lugar se conocen en la técnica. De acuerdo con la práctica de la presente invención, el polímero funcionalizado que contiene grupos alcóxisililo se trata después con un aminoalcohol para proporcionar los polímeros funcionalizados de esta invención.

Los polímeros funcionalizados de una o más realizaciones de esta invención son útiles en particular en la preparación de componentes de neumáticos. Estos componentes de neumáticos se pueden preparar usando los polímeros funcionalizados de esta invención solos o junto con otros polímeros de caucho. En una o más realizaciones, se prepara un componente de neumático a partir de una mezcla de polímeros que incluye moléculas de polímero con funciones alcóxisililo, moléculas de polímero con funciones alcóxisililo que contienen amina y moléculas de polímero que no están funcionalizadas ni por el alcóxisilano ni por aminoalcohol. Las cantidades de moléculas de polímero con funciones alcóxisililo y moléculas de polímero con funciones alcóxisililo que contienen amina que están presentes pueden variar ampliamente, pero en una o más realizaciones, la relación de moléculas de polímero con funciones alcóxisililo a moléculas de polímero con funciones alcóxisililo que contienen amina en la formulación de neumáticos es de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 5: 1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 4:1, en otras realizaciones más de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 3:1 y en otras realizaciones más de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 1,5:1.

Otros elastómeros de caucho que se pueden usar incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos proceden típicamente de la polimerización de monómeros de dienos conjugados. Estos monómeros de dienos conjugados se pueden copolimerizar con otros monómeros tales como monómeros aromáticos de vinilo. Otros elastómeros de caucho pueden proceder de la polimerización de etileno junto con una o más α -olefinas y opcionalmente uno o más monómeros de dieno.

Elastómeros de caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epíclorohidrina y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras macromoleculares incluyendo lineal, ramificada y con forma de estrella. También se pueden añadir otros ingredientes que se emplean típicamente en mezcla de caucho.

Las composiciones de caucho pueden incluir cargas tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Las cargas orgánicas incluyen negrote carbono y almidón. Las cargas inorgánicas incluyen sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y mezclas de los mismos.

Se puede emplear una multitud de agentes de curado de caucho, incluyendo sistemas de curado a base de azufre o peróxido. Se describen agentes de curado en 20 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 365-468, (3^a Ed. 1.982), en particular Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, 390-402, y A. Y. Coran, Vulcanization in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (2^a Ed. 1.989), que se incorporan en la presente memoria por referencia. Se pueden usar agentes vulcanizantes solos o en asociación.

Otros ingredientes que se pueden emplear incluyen acelerantes, aceites, ceras, agentes inhibidores de quemado, agentes auxiliares de elaboración, óxido de cinc, resinas mordientes, resinas de refuerzo, ácidos grasos tales como ácido esteárico, peptizantes y uno o más cauchos adicionales.

Estas existencias son útiles para formar componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, subbandas, llantas, cubiertas de correas, relleno de talón y similares. En una o más realizaciones, se emplean los polímeros funcionales en formulaciones para bandas de rodadura y estas formulaciones para bandas de rodadura incluirán de aproximadamente 10 a aproximadamente 100% en peso del polímero funcionalizado basado en el caucho total en la formulación. En otras realizaciones, la formulación de la banda de rodadura incluirá de aproximadamente 35 a aproximadamente 90% en peso y en otras realizaciones más de aproximadamente 50 a 80% en peso del polímero funcional basado en el peso del caucho en la formulación. La preparación de composiciones vulcanizables y la construcción y curado del neumático no se ve afectada por la práctica de esta invención.

En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable se prepara formando una mezcla maestra inicial que incluye el componente de caucho y la carga. Esta mezcla maestra inicial se puede mezclar a una temperatura de partida de aproximadamente 25°C a aproximadamente 125°C con una temperatura de descarga de aproximadamente 135°C a aproximadamente 180°C. Para evitar la vulcanización prematura (también conocida como quemado), esta mezcla maestra inicial excluye en general cualquier agente de vulcanización. Una vez que se procesa la mezcla maestra inicial, los agentes de vulcanización se pueden introducir y mezclar en la mezcla maestra inicial a bajas temperaturas en una fase mixta final, que no inicia el proceso de vulcanización. Opcionalmente, se pueden emplear fases de mezcla adicionales, a veces denominadas relaminaciones, entre la fase mixta de mezcla maestra y la fase mixta final. Las técnicas de mezcla de caucho y los aditivos empleados en ellas son en general conocidos en Stephens, The Compounding and Vulcanization of Rubber, en Rubber Technology (2^a Ed. 1.973). Las

condiciones y los procedimientos de mezcla aplicables a formulaciones de neumáticos con carga de sílice también son conocidos como se describe en las patentes de EE.UU. Pat. Nos. 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022 y patente europea N° 890.606, todas las cuales se incorporan en la presente memoria como referencia.

5 En el caso de que se empleen composiciones de caucho vulcanizables en la fabricación de neumáticos, estas composiciones se pueden procesar en componentes de neumáticos según técnicas de fabricación de neumáticos ordinaria incluyendo técnicas de conformado de caucho, moldeo y curado. Típicamente, la vulcanización se puede efectuar por calentamiento de la composición vulcanizable en un molde; por ejemplo, se calienta de aproximadamente 140 a aproximadamente 180°C. Las composiciones de caucho de curado o reticulado se pueden referir como vulcanizantes, que contienen en general redes poliméricas tridimensionales que son termoendurecibles.

10 Los otros ingredientes, tales como agentes auxiliares de elaboración y cargas, se dispersan en general uniformemente por la red vulcanizada. Los neumáticos se pueden fabricar como se explica en las patentes de EE.UU. Pat. Nos. 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y 5.971.046.

15 En ciertas realizaciones, los polímeros funcionarizados de esta invención proporcionan vulcanizantes de negro de carbono, negro de carbono/sílice y de caucho cargados de sílice con un equilibrio ventajoso de propiedades. Vulcanizantes ejemplares presentan pérdida por histéresis reducida. Vulcanizantes de caucho cargados preparados con los polímeros funcionarizados de esta invención también presentan un efecto Payne reducido en algunas realizaciones. La procesabilidad de los polímeros, como se indica por la viscosidad Money, también se puede mantener. Estos polímeros funcionarizados se pueden preparar fácilmente mediante terminación de polímeros vivos.

20 Para demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y ensayado los siguientes ejemplos. No se deberían considerar sin embargo los ejemplos como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de Polímero de Control Terminado en Tetraetilortosilicato

25 A un reactor de 19 litros equipado con agitador de hojas de turbina se añadieron 5,09 kg de hexano, 1,20 kg de estireno al 34,0% en peso en hexano y 7,24 kg de butadieno al 22,6% en peso en hexano. Se cargo el reactor 11,06 ml de butil litio 1,60 M en hexano y 3,83 ml de 2,2-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano y se controló la temperatura del lote a 49°C. Después de aproximadamente 1 hora, se enfrió el lote a 32°C y se añadió un mol de tetraetilortosilicato por mol de butil litio. Se tomó una muestra, se coaguló en isopropanol y se secó en tambor. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: Mn= 202,1 kg/mol, Mp= 345,7 kg/mol, Tg=-31,2°C.

30 **Ejemplo 2: Síntesis de Polímero Terminado en Tetraetilortosilicato Tratado con 2-Aminoetanol.**

Se transfirieron aproximadamente 400 g de contenido en polímero desde el reactor de 19 litros usado en el Ejemplo 1 y se pusieron en una botella purgada con nitrógeno de 0,8 l. Se añadió a la botella un mol de 2-aminoetanol por mol de butil litio. Los contenidos de las botellas se coagularon después en isopropanol y se secaron en tambor. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: Mn= 201,1 kg/mol, Mp= 322,1,7 kg/mol, Tg=-31,2°C.

35 **Ejemplo 3. Síntesis de Polímero Terminado en Tetraetilortosilicato Tratado con N-(3-aminopropil)-N, N-dietanolamina.**

40 Se transfirieron aproximadamente 400 g de cemento del reactor de 19 litros usado en el Ejemplo 1 y se pusieron en una botella purgada con nitrógeno de 0,8 l. Se añadió a la botella un mol de N-(3-aminopropil)-N, N-dietanolamina por 2 moles de butil litio. Los contenidos de las botellas se coagularon después en isopropanol y se secaron en tambor. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: Mn= 188,9 kg/mol, Mp= 269,0 kg/mol, Tg=-31,2°C.

Los polímeros resultantes de los Ejemplos 1-3 se usaron con posterioridad para preparar compuestos de caucho cargados con negro de carbono-sílice. Las formulaciones para los compuestos de negro de carbono-sílice se presentan en la Tabla 1. Cada compuesto se mezcló usando tres fases: inicial, remolido y final. Se usó un mezclador Banbury de 65 g para todas las fases de mezcla.

Tabla 1			
Ingrediente	Ejemplo 4 (cantidades en phr)	Ejemplo 5 (cantidades en phr)	Ejemplo 6 (cantidades en phr)
Fase de Mezcla Inicial			
Polímero del Ejemplo 1	100		
Polímero del Ejemplo 2		100	

Polímero del Ejemplo 3			100
Negro de Carbono	35	35	35
Sílice	30	30	30
Antioxidante	0,95	0,95	0,95
Ácido Esteárico	1,5	1,5	1,5
Aceite Aromático	10	10	10
Partes totales	177,45	177,45	177,45
Fase de Mezcla Remolido			
60% Agente de Protección de Silano en Cera	4,57	4,57	4,57
Partes totales	182,02	182,02	182,02
Fase de Mezcla Final			
Azufre	1,7	1,7	1,7
Aceleradores	2,25	2,25	2,25
Óxido de Cinc	2,5	2,5	2,5
Partes totales	188,47	188,47	188,47

- En la fase de mezcla inicial, el polímero se mezcló con negro de carbono, sílice, un antioxidante, ácido esteárico y aceite aromático. Para la fase de mezcla inicial las condiciones de operación del mezclador fueron 60 rpm y 133 °C. Primero, se puso el polímero en el mezclador y después de 0,5 minutos, se añadieron las cargas, antioxidante y aceite aromático. Después de unos 3 minutos adicionales de mezcla, se añadió el ácido esteárico. Después de la adición del ácido esteárico, se mezclaron los compuestos durante aproximadamente 5-6 minutos. Al final de la fase de mezclado inicial la temperatura del mezclador fue aproximadamente 165 °C. Los compuestos resultantes se transfirieron después a un molino que operaba a una temperatura de 60 °C, en el que se laminaron y se enfriaron con posterioridad a temperatura ambiente.
- 5
- 10 Durante la fase de mezcla de remolido, se añadió agente protector de silano a los compuestos de la fase de mezcla inicial. La temperatura del mezclador al inicio de la fase de remolido fue 95 °C y se hizo funcionar el mezclador a 60 rpm. Se mezclaron los compuestos durante 3 minutos, a una temperatura de mezcla de 145 °C. Se transfirieron las muestras a un molino que funcionaba a una temperatura de 60 °C, en el que se laminaron y se enfriaron con posterioridad a temperatura ambiente.
- 15 En la fase de mezcla final, se añadieron los materiales de curado a los compuestos de la fase de mezcla de remolido.
- La temperatura del mezclador al inicio de la fase de mezcla final fue 65 °C y se hizo funcionar el mezclador a 60 rpm. Se mezclaron cada uno de los compuestos durante 2,5 minutos, a una temperatura de mezcla de entre 90-95 °C. Se laminaron los compuestos en botones Dynastat y láminas de 15,24 cm x 15,24 cm x 0,19 cm. Estas muestras se curaron después a 171 °C durante 15 minutos en moldes patrón usando una prensa caliente. Los resultados del ensayo de mezcla posterior se presentan en la Tabla 2.
- 20

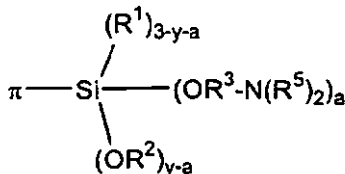
Propiedad	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
ML ₁₊₄ (130 °C)	79,3	82,2	79,7
T ₅ (min)	26,4	26,5	28,4
Módulo 200% @ 23 °C (MPa)	10,53	11,00	11,11
Rotura a Tracción @23 °C	16,22	16,31	15,32

(MPa)			
Elongación a Rotura @23°C (%)	279	270	255
tan δ 5% E, 50 °C (10 Hz)	0,162	0,153	0,150
$\Delta G'$ (50 °C) (MPa)* (10 Hz)	2,403	2,198	1,890
tan δ 0,5% E, 0 °C (10 Hz)	0,419	0,436	0,550
Máx. Shore A (23 °C)	71,9	69,4	68,8
* $\Delta G' = G'(0,25\%E) - G'(14,0\%E)$			

5 Como se puede ver en la Tabla 2, los compuestos que contienen los polímeros con funciones alcoxisililo, tratados con aminoalcohol (Ejemplos 5 y 6) presentaron menores valores de tan δ a 50°C, una previsión para mejor resistencia a la rodadura, cuando se compara con el compuesto que contiene el polímero con funciones alcoxisililo (Ejemplo 4). También, los valores $\Delta G'$ para los Ejemplos 5 y 6 son menores que los del Ejemplo 4, indicando que se ha reducido el Efecto Payne. Adicionalmente, los valores de tan δ a 0°C para los Ejemplos 5 y 6 son mayores que el valor para el Ejemplo 4, indicando mejor tracción en húmedo.

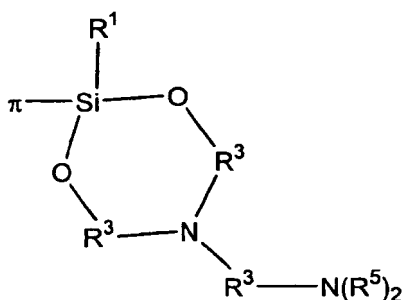
REIVINDICACIONES

1. Un polímero funcionalizado definido por las fórmulas:



o

5



10

en las que π es una cadena polimérica, cada R^1 es independientemente, cloro, bromo, yodo, flúor, un grupo orgánico monovalente o un grupo alcoxi; cada R^2 es independientemente hidrógeno o un grupo orgánico monovalente; cada R^5 es independientemente $(R^3NR^3R^1)$, R^3 es independientemente un grupo orgánico divalente, a es un número entero de 1 a 3, y es un número de 1 a 3 y $a + y \leq 3$.

15

2. Un procedimiento para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el procedimiento: hacer reaccionar un polímero reactivo con un agente de funcionalización de alcoxisilano para producir un polímero con funciones alcoxisililo y hacer reaccionar además el polímero con funciones alcoxisililo con un aminoalcohol.

20

3. Un vulcanizado que comprende el producto de vulcanización de un polímero funcionalizado que se prepara haciendo reaccionar un polímero reactivo con un agente con funciones alcoxisilano para producir un polímero con funciones alcoxisililo y hacer reaccionar el polímero con funciones alcoxisililo con un aminoalcohol.

25

4. Un neumático que comprende: al menos un caucho vulcanizado y una carga, en el que al menos un caucho vulcanizado comprende el producto de vulcanización de un polímero funcionalizado que se prepara haciendo reaccionar un polímero reactivo con un agente de funcionalización de alcoxisilano para producir un polímero con funciones alcoxisililo; y hacer reaccionar el polímero con funciones alcoxisililo con un aminoalcohol.

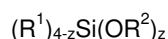
5. Un procedimiento para funcionalizar suplementariamente un polímero que contiene un grupo funcional alcoxisililo, comprendiendo el procedimiento:

introducir un polímero que contiene al menos un grupo funcional alcoxisililo con un aminoalcohol.

30

6. El polímero de la reivindicación 1, procedimiento de la reivindicación 2, vulcanizado de la reivindicación 3 o neumático de la reivindicación 4, en los que la cadena polimérica comprende un cis-1,4-polidieno superior o un copolímero de estireno y 1,3-butadieno.

7. El procedimiento de la reivindicación 2, vulcanizado de la reivindicación 3 o neumático de la reivindicación 4, en los que el agente de funcionalización de alcoxisilano comprende un compuesto representado por la fórmula:



35

en la que cada R^1 es independientemente cloro, bromo, yodo, flúor o un grupo orgánico monovalente, cada R^2 es independientemente hidrógeno o un grupo orgánico monovalente y z es un número entero de 1 a 4.

8. El procedimiento de la reivindicación 2, vulcanizado de la reivindicación 3 o neumático de la reivindicación 4, en los que el agente de funcionalización de alcoxisilano comprende un tetraalcoxisilano, alquilalcoxisilano, arilalcoxisilano, alquenilalcoxisilano o haloalcoxisilano.

9. El procedimiento de la reivindicación 2, vulcanizado de la reivindicación 3 o neumático de la reivindicación 4, en los que la funcionalización de alcoxisilano comprende tetraetilortosilicato, tetrametilortosilicato, tetrapropilortosilicato, glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPMOS), α -metacriloxipropiltrimetoxisilano, N,N-bis trimetilsililaminopropilmetildietoxisilano o un derivado de los mismos.
- 5 10. El procedimiento de la reivindicación 2, vulcanizado de la reivindicación 3, neumático de la reivindicación 4 o procedimiento de la reivindicación 5, en los que el aminoalcohol comprende: 2-aminoetanol, N-(3-aminopropil)-N, N-dietanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, *tris*(hidroximetil)-aminometano o 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dibutiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, N-metil-N,N-dietanolamina, 2-amino-2-metilpropanol, 3-aminopropanol o 2-aminopropanol.
- 10 11. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el polímero reactivo se polimeriza usando un iniciador que comprende litio, en el que la cantidad de agente de funcionalización de alcoxisilano es de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,1 moles de agente de funcionalización por mol de iniciador y en el que la cantidad de aminoalcohol es de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3 moles de aminoalcohol por mol de iniciador.
- 15 12. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el polímero reactivo se polimeriza usando técnicas de catalizador de coordinación y en el que el catalizador de coordinación comprende un lantánido.