



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 495**

51 Int. Cl.:  
**C08L 51/10** (2006.01)  
**C08L 19/00** (2006.01)  
**C08K 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05851352 .4**  
96 Fecha de presentación : **02.11.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1828307**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Polímero con modificación poliédrica.**

30 Prioridad: **02.11.2004 US 624347 P**  
**13.01.2005 US 643653 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.10.2011**

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

72 Inventor/es: **Yan, Yuan-Yong;**  
**Poulton, Jason;**  
**Yako, Takayuki;**  
**Wang, Xiaorong;**  
**Wang, Hao y**  
**Cottrell, Michelle**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 365 495 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

Polímero con modificación poliédrica

**Información de antecedentes****1. Campo de la invención**

5 La invención se refiere a la fabricación, modificación y uso de polímeros que pueden interactuar con cargas

**2. Antecedentes de la invención**

10 Bandas de rodadura, CORREAS DE TRANSMISIÓN y similares a menudo están fabricados con composiciones que contienen uno o más elastómeros y uno o más materiales de refuerzo, tales como, por ejemplo, negro de carbono y sílice particulados. Para una discusión general sobre este tema, véase, por ejemplo, el The Vanderbilt Rubber Handbook, 13 ed. (1990), pág. 603-04.

15 Las consideraciones de seguridad y durabilidad exigen que las bandas de rodadura proporcionen una buena tracción y resistencia a la abrasión; no obstante, los problemas relacionados con la eficiencia del combustible de vehículos a motor requieren una minimización de su resistencia al rodado, lo que correlaciona con una reducción de la histéresis y acumulación de calor durante el funcionamiento de la rueda. Las consideraciones anteriores son, en gran medida, disputadas y algo contradictorias: una composición para banda de rodadura diseñada para mejorar la tracción de la banda en carretera normalmente tiene como resultado un incremento de la resistencia al rodado y viceversa.

20 Normalmente se escogen carga(s), polímero(s) y aditivos de modo que proporcionen un equilibrio aceptable de estas propiedades. Garantizar que la(s) carga(s) de refuerzo constituyentes están bien dispersas a través del(los) material(es) elastomérico(s) en dichas composiciones potencia la procesabilidad y actúa mejorando las propiedades físicas, tales como la viscosidad compuesta de Mooney, el módulo de elasticidad,  $\tan \delta$  y similares. Los artículos resultantes formados por dichas composiciones pueden exhibir propiedades deseables, tales como menor histéresis, menor resistencia al rodado y buena tracción sobre pavimento húmedo, nieve y hielo.

25 La dispersión de las cargas se puede mejorar incrementando su interacción con el(los) elastómero(s) en los que se tienen que dispersar. Ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen mezclado a temperatura elevada en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación superficial de los materiales compuestos, injerto de superficie y modificaciones químicas en los extremos terminales de los polímeros con, por ejemplo, aminas, compuestos de estaño y similares.

30 Dado que los elastómeros usados en dichas composiciones a menudo se forman a través de técnicas de polimerización aniónica, la fijación de ciertos grupos funcionales, particularmente aminas, es difícil. Los polímeros vivos están terminados con átomos de hidrógeno activo, tal como los presentes en, por ejemplo, los grupos hidroxilo, los grupos tiol y, particularmente, los grupos de amina primaria y secundaria. Esta terminación no deseada se puede evitar mediante el uso de esquemas de reacción que permitan la fijación de un compuesto no amina que contiene N, seguido de conversión en una amina, es decir esquemas de fijación indirecta.

35 Los artículos de caucho pueden a veces, sufrir la formación de grietas o defectos estructurales debido a la fatiga del caucho, a menudo denominado crecimiento de grietas por fatiga (en lo sucesivo "CGF"). La formación y el crecimiento de grietas pueden desempeñar un papel importante en la determinación del ciclo de vida de servicio útil de dichos artículos de caucho. Los esfuerzos para inhibir o reducir el CGF tienden a centrarse en la provisión de elastómeros con densidad de reticulación baja (que reduce la energía por desgarro) y/o inclusión de componentes rígidos en o con el elastómero (que forman dominios duros que pueden bloquear la propagación de defectos inducidos por fatiga, tales como grietas).

45 Adicionalmente, se pueden usar polímeros de menor peso molecular como adyuvantes de procesamiento; específicamente, pueden ayudar a disminuir la viscosidad del mezclado de los compuestos de caucho. Al contrario que el procesamiento de aceites, los polímeros de menor peso molecular no suelen exudar de la matriz de caucho y, en su lugar, se incorporan en el vulcanizado. No obstante, los polímeros de menor peso molecular pueden complicar el procesamiento de los compuestos de caucho por sus malas propiedades en flujo frío. El uso de un agente de acoplamiento puede aliviar esta deficiencia de flujo frío, aunque un tipo (tal como, p. ej.,  $\text{SnCl}_4$ ) tiende a romperse completamente durante el procedimiento, mientras que otro (tal como, p. ej.,  $\text{SiCl}_4$ ) no se rompe nada.

50 La reducción continuada de la histéresis, la provisión de un mecanismo directo para unir una funcionalidad amina a un polímero vivo, la inhibición del CGF y la rotura controlada de los polímeros acoplados de bajo peso molecular siguen siendo altamente deseables.

**Sumario de la invención**

La materia objeto de la presente invención se define únicamente en las reivindicaciones 1-13 adjuntas. Cualquier "exceso" de materia objeto contenida en la descripción, ejemplos y/o figuras no cubiertos por las reivindicaciones

sólo está presente para ilustrar la invención.

En un aspecto se proporciona una macromolécula que incluye un polímero y un radical polihídrico unido químicamente a un extremo del polímero.

5 En otro aspecto se proporciona un procedimiento para fabricar una macromolécula en la que un polímero vivo puede unirse químicamente con una molécula poliédrica para proporcionar una macromolécula.

En otro aspecto se proporciona una composición que incluye al menos una carga de refuerzo y la macromolécula descrita con anterioridad.

10 En otro aspecto más, se proporciona un procedimiento para fabricar esta composición, que es útil para la fabricación de productos de caucho. El procedimiento incluye mezclar al menos una carga de refuerzo con la macromolécula descrita con anterioridad.

En otro aspecto más, se proporciona un procedimiento para inhibir el crecimiento de grietas inducidas por fatiga en un artículo de caucho, que incluye formar un artículo de caucho a partir de la composición anterior.

15 En otro aspecto más, se proporciona un procedimiento para proporcionar directamente una funcionalidad amina a un polímero. El procedimiento incluye proporcionar un medio de reacción en el que se hace reaccionar un polímero vivo y una molécula poliédrica de modo que se proporciona un polímero vivo funcionalizado; inactivar el polímero vivo funcionalizado de modo que se proporciona un polímero funcionalizado; introducir en el medio de reacción una molécula que incluye una funcionalidad amina, que incluye un átomo de hidrógeno activo unido al átomo de nitrógeno amino de la funcionalidad; y permitir que el grupo amina se una químicamente al radical poliédrico del polímero funcionalizado.

20 En otro aspecto más, se proporciona un procedimiento para proporcionar una funcionalidad a un polímero. El procedimiento incluye proporcionar un medio de reacción en el que se hace reaccionar un polímero vivo y una molécula poliédrica de modo que se proporciona un polímero vivo funcionalizado; introducir en el medio de reacción una molécula que incluye al menos un heteroátomo y que es capaz de terminar los polímeros vivos; y permitir que la molécula introducida se una químicamente al radical poliédrico del polímero modificado con poliedro para proporcionar un polímero funcionalizado.

25 En otro aspecto más se proporciona una macromolécula que incluye una pluralidad de polímeros modificados con poliedro. Cada uno de los polímeros incluye un radical poliédrico unido químicamente al mismo en un extremo y cada uno de los polímeros está unido, o asociado, a al menos otro del polímero a través de sus radicales poliédricos respectivos. Opcionalmente, cada uno de los polímeros puede unirse a, o asociarse con, al menos otros dos de los polímeros a través de sus respectivos radicales poliédricos.

30 En otro aspecto más, se proporciona un procedimiento para procesar composiciones de caucho. El procedimiento emplea una composición que incluye una macromolécula que incluye una pluralidad de polímeros unidos químicamente a (es decir, acoplados) un radical poliédrico. La composición se somete a procesamiento (incluido, por ejemplo, mezclado) durante el cual al menos algunos de los polímeros acoplados se desunen de dicho radical poliédrico. Ajustando la proporción en equivalentes entre el iniciador y el poliedro, el grado de desprendimiento (es decir, desacoplamiento) se puede ajustar o controlar.

35 Otros aspectos de la presente invención serán evidentes para el experto en la técnica a partir de la descripción detallada siguiente. Para ayudar a entender dicha descripción, a continuación se proporcionan ciertas definiciones. Estas definiciones se aplican a lo largo del presente documento a menos que se indique explícitamente una intención contraria:

40 "polímero" significa el producto de polimerización de uno o más monómeros e incluye homo, co-, terc-, tetrapolímeros etc.;

"unidad mer" significa una porción de un polímero derivado de una única molécula reactante (p. ej., una unidad mer de etileno tiene la fórmula general  $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ );

45 "homopolímero" significa un polímero que consiste en, esencialmente, un único tipo de unidad repetitiva mer;

"copolímero" significa un polímero que incluye unidades mer derivadas de dos reactantes (normalmente monómeros) e incluye copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto etc.

"interpolímero" significa un polímero que incluye unidades mer derivadas de al menos dos reactantes (normalmente monómeros) e incluye copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros y similares;

50 "macromolécula" significa un oligómero o polímero;

"terminal" significa un extremo de una cadena constituyente de una macromolécula;

"resto terminal" significa la porción de una molécula localizada en su extremo;

"poliédrico" significa un compuesto con muchas caras e incluye los que tienen una estructura de tipo jaula, tal como, por ejemplo, fullereno, así como fragmentos y/o restos de dichas estructura de tipo jaula;

55 "radical" significa la porción de una molécula que permanece después de reaccionar con otra molécula;

"unido químicamente" significa unido a través de un enlace que es covalente o iónico;

"heteroátomo" significa un átomo distinto a carbono o hidrógeno; y

“histéresis” significa la diferencia entre la energía aplicada para deformar un artículo formado por un compuesto elastomérico y la energía liberada cuando el artículo retorna a su estado inicial no deformado.

### **Descripción detallada de las formas de realización ilustrativas**

5 La macromolécula incluye un polímero y un radical poliédrico unido químicamente a un extremo del polímero. Ciertos aspectos implican la funcionalización adicional de esta macromolécula.

10 Preferentemente, el polímero es elastomérico. De acuerdo con esto, la cadena principal puede incluir unidades mer que incluyen insaturación, que pueden ser unidades mer derivadas de polienos, tales como dienos y trienos (p. ej., mirceno), particularmente dienos C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>. Se prefieren los dienos conjugados tales como, entre otros, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno. Homo y copolímeros que incluyen sólo unidades mer derivadas de polieno constituyen un tipo preferido de elastómero.

15 La cadena principal también puede incluir unidades mer que incluyen grupos aromáticos pendientes, por ejemplo unidades mer que derivan de aromáticos de vinilo, particularmente de aromáticos de vinilo de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, tal como, por ejemplo estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se usan junto con uno o más polienos, estas mer pueden constituir de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 45% en peso y, más preferentemente, de aproximadamente 20 a aproximadamente 35% en peso del polímero. Interpolímeros de polieno(s) y aromático(s) de vinilo constituyen otro tipo preferido de elastómero. Especialmente, cuando dichos interpolímeros se tienen que usar en compuestos destinados a la fabricación de bandas de rodadura, los interpolímeros resultantes son, preferentemente, de naturaleza aleatoria, es decir cada uno de los respectivos tipos de unidades mer no forman, preferentemente, bloques y, en su lugar, se incorporan de un modo no repetitivo, especialmente simultáneo y generalmente aleatorio.

25 Se contempla la incorporación de unidades mer derivadas de otros monómeros etilénicamente insaturados. Por ejemplo, cuando se usan un catalizador de Ziegler-Natta o metalloceno, los monómeros de vinilo, como las  $\alpha$ -olefinas (p. ej., etileno, propileno, 1-buteno etc.), así como otros alquenos, incluidos aquéllos sin insaturación terminal (p. ej., 2-buteno) se pueden incorporar en la cadena polimérica. Otras técnicas de polimerización, tales como, por ejemplo, procedimientos de carbeno, condensación y radicales libres, puede expandir el número y los tipos de monómeros que se pueden incorporar.

30 Elastómeros particularmente preferidos incluyen poli(butadieno), (poli)isopreno (natural o sintetizado) e interpolímeros de 1,3-butadieno y estireno, tales como, por ejemplo, copoli(estireno/butadieno) también conocido como SBR

El peso molecular, el promedio en número o el promedio en peso, del polímero es, preferentemente, tal que una muestra inactivada exhibirá una viscosidad de Mooney de goma (ML<sub>4</sub>/100 °C) o de aproximadamente 2 a aproximadamente 150.

35 Para algunas aplicaciones de uso final se prefiere la polimerización en solución debido al mayor control (con respecto a dichas propiedades como la aleatoriedad, la microestructura etc.) proporcionado en comparación con, por ejemplo, la polimerización en emulsión. Las polimerizaciones en solución se han realizado desde la mitad del siglo XX y los aspectos generales de las mismas se conocen, aunque en el presente documento se proporcionan algunos por comodidad de referencia. Lo siguiente se basa en un procedimiento discontinuo, aunque la extensión de esta descripción a procedimientos semidiscontinuos o continuos está dentro de las capacidades del experto en la técnica.

40 Normalmente, la polimerización en solución implica un iniciador, incorporándose un residuo del iniciador en el polímero resultante. Iniciadores de ejemplo incluyen compuestos de organolitio, particularmente compuestos de alquil-litio. Ejemplos concretos de iniciadores de organo-litio incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestaño-litio; compuestos de dialquilaminolitio tales como dimetilamino-litio, dietilamino-litio, dipropilamino-litio, dibutilamino-litio y similares; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio; y los compuestos de trialquil-estanol-litio que implican grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferentemente de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

45 Además de los iniciadores de organolitio, también son útiles los denominados iniciadores funcionalizados que se incorporan en la cadena polimérica proporcionando de este modo un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Ejemplos de dichos materiales incluyen el producto de reacción de los compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N (p. ej., alquilmiinas sustituidas, quetiminas, aminas secundarias, etc.) previamente reaccionadas opcionalmente con un compuesto tal como diisopropenilbeceno; una descripción más detallada de estos materiales se puede encontrar en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n° 5.153.159 y 5.567.815. Iniciadores funcionalizados adicionales que se pueden usar incluyen p-tolil-litio, 4-fenilbutil-litio, 4 butilciclohexil-litio, 4-ciclohexilbutil-litio, litiodialquilaminas, litio dialquilfosfinas, litioalquilarilfosfinas, litiodiarilfosfinas, 1,3,3-trilitio-1-octina, 1,1,3-trilitio-1,2-butadieno, litio dialquilaminofenil ditianos (DAPDT), compuestos de trialquil-estaño y similares.

55 Disolventes útiles para la polimerización aniónica incluyen, entre otros, los diversos alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> cíclicos y acíclicos, así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos y mezclas de los mismos.

Los polienos se pueden incorporar en cadenas poliméricas en más de un modo. Especialmente, cuando se va a usar un polímero en un compuesto destinado para fabricar bandas de rodadura, puede ser deseable controlar la manera en la que se incorporan las unidades mer de polieno en el polímero (es decir, la 1,2-microestructura del polímero). En base al contenido total de polienos, la 1,2-microestructura global de una cadena polimérica es, preferentemente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 80%, más preferentemente de aproximadamente 25 a 65%. En polimerizaciones en solución, se puede incrementar la aleatorización, así como el contenido en vinilo (es decir, la 1,2-microestructura) a través del uso de un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes del coordinador por equivalente del iniciador, dependiendo la cantidad de, por ejemplo, la cantidad de contenido de vinilo deseada, el nivel de monómero no polieno empleado, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Coordinadores útiles incluyen compuestos orgánicos que tienen un heteroátomo de O o N y un par de electrones no unidos. Ejemplos incluyen dialquiléteres de mono y oligoalquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias, tales como tetrametilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanilcanos oligoméricos lineales y cíclicos, tales como 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, di-piperidiletano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, dietiléter, tributilamina, y similares. Detalles de los coordinadores de oxolanilo oligoméricos lineales y cíclicos se pueden encontrar en la patente de EE.UU. n° 4.429.091, cuyas enseñanzas en relación con la fabricación y uso de dichos materiales se incorporan en el presente documento por referencia.

Aunque el experto en la técnica entiende el tipo de condiciones que normalmente se emplean en la polimerización en solución, se proporciona una descripción representativa con fines de comodidad para el lector. Normalmente, la polimerización comienza cargando una mezcla del o los monómeros y el disolvente en un vaso de reacción adecuado, seguido de la adición del coordinador (si se usa) y el iniciador, que a menudo se añaden como parte de una solución o mezcla; como alternativa, el o los monómeros y el coordinador se pueden añadir al iniciador. Normalmente, el procedimiento se lleva a cabo en condiciones anaerobias anhidras. Los reactantes se pueden calentar hasta una temperatura de hasta aproximadamente 150 °C y agitar. Después de que se ha alcanzado un grado de conversión deseado, la fuente de calor (si se usa) se elimina y, si no se desea la funcionalización del polímero, el polímero resultante se elimina del vaso de reacción y/o se inactiva. Normalmente, la inactivación se realiza con agitación, durante hasta aproximadamente 120 minutos a temperaturas de aproximadamente 150 °C, el polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo (p. ej., un alcohol). Después, el disolvente se elimina mediante técnicas convencionales, tal como secado en tambor, secado en extrusor, secado al vacío o similares, que se pueden combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolvatación térmica etc. (si se realiza coagulación, puede ser deseable el secado en horno).

Cuando se desea un polímero funcionalizado, una o más moléculas que contienen heteroátomo se pueden hacer reaccionar con la macromolécula; en la presente invención, esto viene precedido por la unión de un radical poliédrico a una cadena polimérica. Dependiendo del mecanismo de unión deseado, la funcionalización se puede realizar antes o después de la inactivación (es decir, desactivación) del polímero vivo.

Poliedros útiles incluyen, entre otros, las moléculas cíclicas de múltiples facetas que contienen al menos aproximadamente 30 y, preferentemente, aproximadamente 60 o más átomos. Poliedros preferidos incluyen, al menos, aproximadamente 60 átomos de carbono. Ejemplos específicos incluyen fulerenos (C<sub>60</sub>) y fulleritas (C<sub>70</sub>), así como sus homólogos de C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub> y C<sub>84</sub>, y mezclas de los mismos.

Dado que la disponibilidad comercial de los compuestos cíclicos con estructuras de tipo jaula ha aumentado, los compuestos que se pueden caracterizar como fragmentos o remanentes de estructuras de tipo jaula han comenzado a estar disponibles. Ejemplos incluyen, entre otros., realizaciones descritas en "Methods for the Chemical Synthesis of Fullerenes," L.T. Scott, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 43, no. 38,4994-5007 (2004). Mientras que las estructuras de tipo jaula a menudo se describen como de forma de pelota, las formas de estos materiales más nuevos pueden denominarse de forma análoga de cuencos o fragmentos de los mismos. Cuando están hechos de carbono, estos materiales, como sus compuestos homólogos con estructuras de tipo jaula, implican anillos de 5 y 6 miembros con espaciado regular.

La reacción entre un polímero vivo y un poliedro no se ha encontrado que requiera condiciones de reacción especiales; la simple adición del o los poliedros deseados en el vaso que contiene el polímero vivo generalmente es suficiente. La unión del poliedro a la cadena polimérica puede ser mediante un enlace covalente, opcionalmente un enlace covalente entre átomos C en el polímero y el radical poliédrico. El radical poliédrico puede estar localizado en un extremo del polímero, opcionalmente al final de la cadena más larga del polímero. Para ciertas aplicaciones finales (p. ej., polímeros usados en composiciones para bandas de rodadura), el radical poliédricos está, preferentemente, en un extremo de una cadena polimérica sustancialmente lineal.

Manipulando la proporción molar de las cadenas poliméricas y el o los poliedros, el número de cadenas poliméricas unidas a un único radical poliédrico se puede controlar. Por ejemplo, usando ~50%, ~33%, ~25%, ~20%, etc. de la o las moléculas poliédricas calculadas para terminar el número de cadenas poliméricas vivas se pueden conseguir macromoléculas que incluyen, respectivamente, 2, 3, 4, 5, etc. polímeros en cada poliedro.

Adicionalmente, manipulando los equivalentes de la proporción entre el iniciador y el poliedro, se puede conseguir controlar la capacidad o tendencia de los polímeros (durante el procesamiento) para desacoplarse del o los poliedros

a los que están unidos. Esto contrasta con las características de rotura de todo o nada observadas con los agentes de acoplamiento habituales tales como, por ejemplo  $\text{SiCl}_4$  y  $\text{SnCl}_4$ , y proporciona un medio para introducir de forma selectiva y controlable polímeros no acoplados en un compuesto de caucho. Esta capacidad para retener cadenas poliméricas en un estado acoplado antes de la mezcla pero de "liberarlas" de forma selectiva durante la mezcla puede ser altamente deseable; los polímeros acoplados exhiben propiedades de flujo en frío deseables, mientras que los polímeros no acoplados actúan como auxiliares de procesamiento que no tienden a exudar después del curado. El control sobre el desacoplamiento permite mantener variables de procesamiento, tales como, por ejemplo viscosidad de Mooney, dentro de intervalos deseables al tiempo que se proporcionan compuestos cargados que exhiben excelentes propiedades del funcionamiento físico (p. ej.,  $\tan \delta$ ) cuando se curan. Cuando se desea este tipo de desacoplamiento controlado, normalmente se emplea un exceso de equivalentes del iniciador con equivalentes del poliedro; las proporciones habituales (iniciador:poliedro) pueden variar de, por ejemplo, aproximadamente 2:1 a aproximadamente 6:1, preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 5:1, contemplándose y divulgándose todas las proporciones intermedias. El exceso de iniciador puede dar como resultado macromoléculas en forma de estrella, es decir un "pomo" poliédrico con "brazos" de cadena polimérica. Las estructuras de tipo jaula (p. ej., fulerenos y fulleritas) podrían ser preferibles a las estructuras fragmentadas descritas con anterioridad para esta ventaja de procesamiento concreta.

Los conocimientos habituales es que las reducciones en  $\tan \delta$  (histéresis) se correlacionan normalmente con un incremento en el peso molecular eficaz de los polímeros constituyentes. Por ejemplo, los agentes de acoplamiento, tal como silanos, a menudo se usan para multiplicar eficazmente el peso molecular de polímeros vivos, es decir dos o más polímeros están unidos a través del resto de acoplamiento. No obstante, cuando se hace reaccionar un polímero vivo con un compuesto poliédrico, sorprendentemente se ha encontrado que una proporción de aproximadamente 1:1 entre el polímero y el poliedro proporciona propiedades extremadamente deseables. Esto podría deberse a la interacción entre polímeros modificados con poliedro; específicamente, dichos polímeros modificados con poliedro pueden tirar unos de otros a través de sus respectivos radicales poliédricos (mediante enlace químico o, quizás, asociación) y/o pueden formar grupos de polímeros modificados con poliedro unidos o asociados. Las macromoléculas que incluyen interacciones entre al menos tres polímeros modificados con poliedro pueden ser particularmente ventajosas; en estos tipos de macromoléculas agrupadas o estiradas, los polímeros modificados con poliedro pueden disponerse esencialmente de forma lineal ("estirados") o en formatos en los que cada polímeros modificados con poliedro está unido a, o asociado con,, al menos otros dos polímeros similares ("en racimo").

De los dos párrafos anteriores, el experto en la técnica puede conocer que se puede conseguir una amplia gama de propiedades de procesamiento y de rendimiento físico para compuestos cargados mediante una elección juiciosa de las cantidades equivalentes de iniciador, monómero y el compuestos poliédrico empleados. Es altamente deseable la capacidad de un compuesto de caucho para exhibir excelentes propiedades de funcionamiento físico, siendo, simultáneamente, fácil de procesar.

Se cree que no son necesarias unas condiciones o secuencias de reacción particularmente infrecuentes para hacer reaccionar los polímeros vivos con poliedro(s), aunque más adelante en los ejemplos se pueden encontrar ejemplos de condiciones de reacción.

Si se desea, las macromoléculas modificadas con poliedro pueden funcionalizarse adicionalmente. Como se ha mencionado anteriormente, esto se puede producir antes o después del inactivado dependiendo del mecanismo concreto empleado. (Cuando la funcionalización se produce antes del inactivado de una macromolécula viva, se cree que el radical poliédrico disipa o deslocaliza la carga aniónica de la macromolécula viva). Se puede realizar funcionalización adicional cuando, por ejemplo se desea potenciar la interactividad con una carga particulada. Específicamente, cuando un polímero modificado con poliedro exhibe una interacción extraordinaria con negro de carbón (y, por tanto, una reducción significativa de la histéresis), la inclusión de uno o más grupos funcionales en esa misma macromolécula puede proporcionar interacción adicional con negro de carbón y/o potenciar la interacción del polímero con otras cargas particuladas (p. ej., sílice) que puedan estar presentes. Esta funcionalización implica normalmente la reacción con compuestos que incluyen al menos un heteroátomo, particularmente compuestos que contienen N (p. ej., amina) y alcoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano, tetraetilortosilicato, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-(3-trietoxi-sililpropil)-4,5-dihidroimidazol TEOSI), 3-isocianatopropiltriethoxisilano, n-metilaminopropilmetoldimetoxosilano, n-metilaminopropiltrimetoxosilano, 3-aminopropiltrimetoxosilano y  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{NSiO}_3$  (disponible como S340 en Sigma Aldrich Co.; St. Louis, Mo).

Además del acoplamiento proporcionado de forma inherente por los compuestos poliédricos descritos anteriormente, se pueden usar otros compuestos para acoplamiento o funcionalización. Ejemplos incluyen, entre otros, uno o más de los siguientes: Haluros de metal o metaloides, alcoxisilanos, iminas, amidas, ésteres, aldehídos o centonas, complejos de (alquil)éster-carboxilato metal, iso(tio)cianatos, epóxidos y materiales definidos por la fórmula  $\text{R}_n\text{MX}_{4-n}$ , en la que R es un compuesto orgánico, preferentemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ; M es Si o Sn; X es un átomo de halógeno; n es un número entero de 0 a 3. Ejemplos de estos últimos compuestos incluyen  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  y  $\text{RSnCl}_3$ , descritos en la patente de EE.UU. nº 5.332.810, cuyas enseñanzas se incorporan en el presente documento por referencia.

Los polímeros inactivados se pueden funcionalizar directamente con compuestos que contienen heteroátomo,

incluidos, por ejemplo, aminas primarias y secundarias, incluidos opcionalmente grupos alquil o alcoxisilano en la misma molécula. Aunque las aminas primarias y secundarias normalmente activan los polímeros vivos (a través de donación de hidrógeno), las aminas pueden reaccionar directamente con los radicales poliédricos, probablemente a través de uno de los muchos dobles enlaces presentes, para formar macromoléculas modificadas con poliedro funcionalizadas.

Los polímeros funcionalizados se pueden usar en un compuesto de caucho cargado (p. ej., repuesto de rodadura) solo o se pueden mezclar con cualquier caucho del repuesto de rodadura empleado de forma convencional, tal como caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados, tales como, por ejemplo, uno o más de poli(isopreno), SBR (poli(butadieno)), caucho de butilo, neopreno, EPDM, EPDM, NBR, caucho de silicona, fluoroelastómeros, etileno/caucho acrílico, EVA, cauchos de epiclorohidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno y similares. Cuando un o unos polímeros funcionalizados se mezclan con caucho(s) convencionales, las cantidades pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% en peso del caucho total, estableciendo el(los) caucho(s) convencionales el equilibrio del caucho total. La cantidad mínima depende en gran medida del grado de reducción de histéresis deseado.

Se puede usar sílice amorfa (SiO<sub>2</sub>) como carga. Las sílices normalmente se clasifican como sílices hidratadas en procedimiento húmedo porque se producen mediante una reacción química en agua, en la que se precipitan como partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias ase asocian fuertemente en agregados que, a su vez, se combinan con menor fuerza en aglomerados. El área de superficie, medida mediante el procedimiento BET, proporciona una medida fiable del carácter de refuerzo de diferentes sílices; el área de superficie de las sílices es, preferentemente, de aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g, y más preferentemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m<sup>2</sup>/g. Generalmente, el pH de la carga de sílice es de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 o ligeramente superior, preferentemente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8.

La sílice se puede emplear en la cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 partes en peso (pep) por 100 partes de polímero (phr), preferentemente en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 phr. Normalmente, el límite superior útil está limitado por la alta viscosidad impartida por las cargas de este tipo. Algunas sílices disponibles comercialmente que se pueden usar incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania). Otros suministradores de sílice disponibles comercialmente incluyen Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey), y J.M. Huber Corp. (Edison, New Jersey).

Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de carbón, incluidos, entre otros, negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, ejemplos de negros de carbón incluyen negros de hormo de abrasión super, negros de hornos de abrasión elevada, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de hormo de abrasión super intermedios, negros de horno de semirefuerzo, negros de canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro, negros de canal conductor y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren los negros de carbón que tienen un área de superficie (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/g, preferentemente al menos aproximadamente 35 a aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g o superior; los valores del área de superficie se pueden determinar mediante ASTM D-1765 usando la técnica de cetiltrimetil-amonio bromuro (CTAB). Los negros de carbón pueden estar en forma de precipitado o como una masa floclenta sin precipitar, aunque el negro de carbón sin precipitar puede ser preferido para usar en ciertos mezcladores.

La cantidad de negro de carbón puede ser de hasta aproximadamente 50 phr, siendo típicos de ~5 a ~40 phr. Cuando se usa negro de carbón con sílice, la cantidad de sílice puede disminuir hasta un valor tan bajo como de aproximadamente 1 phr; a medida que la cantidad de sílice disminuye, se pueden emplear cantidades menores de auxiliares del procesamiento, más silano, en su caso. Estos aspectos se tratarán más detalladamente más adelante.

Normalmente, los compuestos elastoméricos se cargan hasta una fracción de volumen que es el volumen total de la(s) caga(s) añadido dividido por el volumen total de la reserva elastomérica, de aproximadamente 25%; en consecuencia, cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo, es decir sílice y negro de carbón, son de aproximadamente 30 na 100 phr.

Cuando se emplea sílice como carga de refuerzo, es habitual la adición de un silano, por ejemplo bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro. Generalmente, la cantidad de silano que se añade varía entre aproximadamente 4 y 20% en peso, en base al peso de la carga de sílice presente en el compuesto elastomérico. La adición de un auxiliar de procesamiento se puede usar para reducir la cantidad de silano empleado. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 6.525.118 para una descripción de los ésteres de ácido graso de azúcares usados como auxiliares de procesamiento. Cargas adicionales útiles como auxiliares de procesamiento incluyen, entre otras, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidroso), talco (silicato de magnesio hidroso) y mica, así como cargas no minerales, tales como urea y sulfato sódico. Las cargas adicionales se pueden usar en una cantidad de hasta a aproximadamente 40 phr, preferentemente hasta aproximadamente 20 phr.

También se pueden añadir otros aditivos de caucho convencionales. Estos incluyen, por ejemplo, plastificantes,

antioxidantes, agentes de curado y similares.

Todos los ingredientes se pueden mezclar usando equipamiento estándar, tal como, por ejemplo, mezcladores Banbury o Brabender. Estos tipos de técnicas de mezclado agresivas (combinadas opcionalmente con el uso de temperaturas elevadas) se ha hipotetizado que rompen algunos de los enlaces o asociaciones entre macromoléculas agrupadas o estiradas para romper la estructura de tipo jaula del o los poliedros empleados. Estos tipos de disociaciones son capaces de generare polímeros desacoplados (como se ha descrito anteriormente) y los denominados sitios activos que están disponibles para reaccionar o interaccionar con carga particulada, particularmente negro de carbón. Específicamente, aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se sospecha que la reducción significativa de la histéresis para composiciones que contienen negro de carbón como carga se debe a la abertura de dobles enlaces en los poliedros, particularmente los de la unión de porciones de anillo de 6 miembros, y la posterior unión o asociación de dichos sitios con las partículas de negro de carbón.

Los compuestos de caucho reforzado convencionalmente se curan con de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 phr de uno o más agentes de vulcanización, tal como, por ejemplo sistemas de curado a base de azufre o de peróxido. Para una divulgación general de agentes de vulcanización adecuados, se remite al lector interesado a una revisión como la que se proporciona en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3ª ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, pp. 365-468.

Además de la reducción descrita anteriormente de la histéresis proporcionada a los productos de caucho producidos a partir de las composiciones que contienen las presentes macromoléculas, se ha encontrado que su uso proporciona una ventaja adicional. Específicamente, se ha encontrado que los productos de caucho fabricados a partir de composiciones cargadas que contienen las presentes macromoléculas tienen valores de CGF significativamente reducidos. Esto es particularmente cierto cuando el negro de carbón se usa como carga, solo o junto con otras partículas. Esta característica es particularmente ventajosa porque las composiciones no tienen que modificarse para incluir un aditivo aparte, tal como, por ejemplo, interpolímeros de p-metilestireno bromado e isobutileno, para alcanzar reducciones deseables del CGF.

El CGF se puede medir mediante simple observación visual de un artículo de caucho curado. Por ejemplo, se puede proporcionar un artículo de caucho curado de una longitud conocida. Espaciando hacia dentro desde un extremo del mismo, se puede realizar una ranura en toda la longitud (alejándose del borde proximal) de longitud predeterminada. Sometiendo este tipo de artículo a tensiones repetidas (p. ej., en un dispositivo de ensayo de CGF) y midiendo visual u ópticamente la propagación de la ranura precortada se puede medir el CGF. Cuando la anchura y el espesor del artículo curado también se conocen, también se puede medir la energía por desgarramiento media del artículo. Véase D.G. Young, "Application of Fatigue Methods Based on Fracture Mechanics for Tire Compound Development," Rubber Chem. and Tech., vol. 63, no. 4, 567 (1990).

Los productos de caucho fabricados a partir de composiciones que incluyen macromoléculas se ha encontrado que exhiben mejoras de la vida del caucho (en comparación con los productos de caucho fabricados a partir de composiciones que no incluyen macromoléculas) del orden de 100%, 125%, 150%, 175%, e incluso del 200%.

Los diversos aspectos que se acaban de describir se ejemplifican con mayor detalle en los ejemplos siguientes.

## EJEMPLOS

En los ejemplos, para todas las preparaciones se usaron vasos de cristal secos sellados previamente con revestimientos de tabique extraído y con tapas de tipo corona perforadas en purga positiva con N<sub>2</sub>. Se usó butadieno (21% en peso en hexano a menos que se indique lo contrario), estireno (33% en peso en hexano), hexano, n-butil-litio (a varias concentraciones en hexano), oxolanilpropanos oligoméricos (1,6 M en hexano, almacenados sobre CaH<sub>2</sub>) y solución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano. Se destiló THF en benzofenona cetil potásico. Se almacenaron toluenos y xilenos (secos usando técnicas estándar) sobre CaH<sub>2</sub>.

Los reactivos y materiales de partida disponibles comercialmente incluyeron los siguientes, todos los cuales se usaron sin purificación adicional a menos que se indique lo contrario:

- de ACROS Organics (Geel, Bélgica): Fullereno C<sub>60</sub> (99,9 % de pureza); y
- de Sigma-Aldrich Co.: 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, hexametilciclotrisiloxano (D3), óxido de 1,2-butileno, 3-aminopropiltrimetoxisilano, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub> (99% de pureza), SnCl<sub>4</sub> (99% de pureza), mezcla de fullerita (proporción C<sub>60</sub>-a-C<sub>70</sub> de 9:1, caracterizado mediante HPLC), y grafito fluorado ([F] > 61 % en peso).

El análisis de los datos de los ejemplos se realizó con composiciones cargadas fabricadas de acuerdo con las formulaciones que se muestran en las Tablas 1a y 1b. En estas, la N-fenil-N'(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina actúa como antioxidante, mientras que benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida, N,N'-difenilguanidina y di(feniltio)acetamida actúan como acelerantes.

Tabla 1a: Formulación del compuesto, sólo negro de carbón

<b><u>Lote maestro</u></b>	<b><u>Cantidad (phr)</u></b>
Polímero	100
Negro de carbón (tipo N343)	55
Cera	1
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ZnO	2.5
Ácido esteárico	2
Aceite de procesamiento aromático	10
<b><u>Final</u></b>	
Azufre	1,3
Benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,7
N,N'-difenilguanidina	0,2
<b>TOTAL</b>	174,65

Tabla 1b: Formulación del compuesto, negro de carbón y sílice

<b><u>Lote maestro</u></b>	<b><u>Cantidad (phr)</u></b>
Polímero	100
Sílice	30
Negro de carbón (tipo N343)	35
Cera	1
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
Ácido esteárico	1.5
Aceite de procesamiento aromático	10
<b><u>Remezcla</u></b>	
60% de disulfuro silano en el vehículo	4,57
<b><u>Final</u></b>	
ZnO	2,5
Azufre	1,7
Benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,5
Di(feniltio)acetamida	0,25
N,N'-difenilguanidina	0,5
<b>TOTAL</b>	188,47

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

diámetro x 16 mm de altura) y 50°C.

Los datos correspondientes al "Caucho unido" se determinaron usando el procedimiento descrito por J.J. Brennan et al., Rubber Chem. and Tech., 40, 817 (1967).

Ejemplos 1-6

- 5 En un reactor purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 1,47 kg de hexano, 0,41 kg de estireno y 2,60 kg de butadieno. El reactor se cargó con 4,3 ml de n-butil-litio (1,54M en hexano), seguido por 1,19 ml de OOPS (en hexano). La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, tras ~22 minutos, la temperatura del lote alcanzó el máximo a ~64°C. Después de 10 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a vasos de vidrio secos.

Antes de coagular en isopropanol con BHT, las muestras se terminaron con, respectivamente,

- 10 (1) isopropanol (en exceso);  
 (2) mezcla de fullerita (1:1);  
 (3) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (1:2);  
 (4) CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (1:3); y  
 (5) SiCl<sub>4</sub> (1:4).
- 15 (Las proporciones entre paréntesis son moles del agente de terminación y moles del iniciador).

Se preparó una mezcla adicional (muestra 6) combinando cantidades aproximadamente iguales de las muestras 1 y 3-6 con el objetivo de proporcionar una mezcla de polímeros de 1, 2, 3 y 4 ramas. Cada muestra se sometió a secado con tambor.

- 20 Usando las formulaciones mostradas en la Tabla 1a, los compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo se prepararon a partir de las muestras 1-6. Los resultados de los ensayos físicos con estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2: Datos de los ensayos de los ejemplos 1-6

	1	2	3	4	5	6
Mn (kg/mol)	99	243	177	239	282	166
P <sub>M</sub> /M <sub>n</sub>	1,03	3,92	1,06	1,10	1,15	1,30
% acoplamiento	0	82,4	92,6	95,0	94,3	67,1
T <sub>v</sub> (°C)	-37,0	-37,6	-37,6	-37,8	-37,9	-38,0
Caucho unido (%)	10,4	39,8	18,5	24,1	29,3	21,9
171°C MDR t <sub>50</sub> (min)	2,9	3,2	2,9	3,0	2,9	2,8
171°C MH-ML (kg-cm)	17,6	15,8	19,2	15,6	15,0	17,4
ML <sub>1+4</sub> a 130°C	20,5	62,6	55,1	81,2	78,7	47,0
Módulo 300% a 23°C (MPa)	10,7	15,1	12,7	13,5	13,8	13,0
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	15,0	19,5	17,2	18,4	19,3	15,7
Temperatura de barrido a 0 °C tan δ	0,338	0,431	0,371	0,389	0,460	0,471
Temperatura de barrido a 50 °C tan δ	0,378	0,227	0,325	0,247	0,258	0,306
Dynastat tan δ 50°C	0,2576	0,1485	0,1891	0,1766	0,1776	0,1918

- 25 De los datos de la Tabla 2 se puede concluir mucha información, pero son evidentes ciertos puntos notables. Por ejemplo, la cantidad de caucho unido en la composición que incluye un SBR terminado en radical poliédrico (Ej. 2) es muy superior a la de cualquiera de las demás composiciones de SBR.

Además, el SBR terminado en radical poliédrico tiene una distribución de peso molecular mucho mayor que las otras muestras de polímero, lo que probablemente indique que un radical poliédrico se puede encontrar unido a un número variable de cadenas poliméricas en comparación con un agente de acoplamiento de tipo silicio (Ejemplos 3-5).

- 30 No obstante, los datos de tan δ a 50°C muestran que una composición que contiene un polímero terminado en

radical poliédrico (Ejemplo 2) puede proporcionar una reducción significativamente mayor de la histéresis de lo que cabría esperar, en base a las consideraciones de la arquitectura del polímero, a partir de una composición que contiene un polímero de múltiples ramas (Ejemplo 5).

Ejemplos 7-11

- 5 En un reactor purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 1,46 kg de hexano, 0,41 kg de estireno y 2,62 kg de butadieno. El reactor se cargó con 4,6 ml de n-butil-litio (1,54M en hexano), seguido por 1,50 ml de OOPS (en hexano). La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, tras ~21 minutos, la temperatura del lote alcanzó el máximo a ~64°C. Después de 15 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a vasos de vidrio secos.

Las muestras se terminaron con, respectivamente,

- 10 (7) isopropanol (en exceso);  
(8) mezcla de fullerita (1:1);  
(9) CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (1:3); y  
(10) grafito fluorado (1:1).

- 15 (De nuevo, las proporciones son moles del agente de terminación con respecto a los moles del iniciador). Éstos se coagularon en isopropanol con BHT y se secaron en tambor.

Usando las formulaciones mostradas en la Tabla 1a, los compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo se prepararon a partir de las muestras 7-10. Se preparó un compuesto adicional (Ejemplo 11) combinando la misma cantidad de mezcla de fullerita usada en el Ejemplo 8 en el polímero de la muestra 9.

Los resultados de los ensayos físicos con estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 3.

20

Tabla 3: Datos de ensayos de los ejemplos 7-11

	7	8	9	10	11
Mn (kg/mol)	84	145	197	93	193
P <sub>M</sub> /M <sub>n</sub>	1,03	1,48	1,09	1,14	1,10
% acoplamiento	0	66,5	94,6	23,0	94,3
T <sub>v</sub> (°C)	-37,2	-36,1	-36,8	-35,3	-36,4
171°C MDR t <sub>50</sub> (min)	3,3	3,4	2,9	3,3	3,0
171°C MH-ML (kg-cm)	16,2	16,0	15,7	16,4	16,5
ML <sub>1+4</sub> a 134°C	17,7	47,7	72,6	19,3	74,5
Módulo 300% a 23°C (MPa)	10,0	14,4	12,0	10,3	13,5
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	16,1	20,6	18,0	15,9	19,6
Temperatura de barrido a 0 °C tan δ	0,215	0,274	0,231	0,216	0,231
Temperatura de barrido a 50 °C tan δ	0,290	0,168	0,224	0,274	0,215
50°C Dynastat tan δ	0,2619	0,1220	0,1828	0,2487	0,1721

- 25 Aunque se puede derivar o concluir mucha información a partir de los datos de la tabla 3, los datos de tan δ a 50°C muestran específicamente que una composición que contiene un polímero terminado en radical poliédrico (Ejemplo 8) proporcionaron una reducción significativamente mayor de la histéresis que los polímeros en forma de estrella comparables (Ejemplo 9), los polímeros estirados con grafito (Ejemplo 10) y los polímeros en forma de estrella usados con fullerita libre (Ejemplo 11).

Además, los mismos datos proporcionan una indicación de que la reducción de la histéresis aparentemente se potencia considerablemente cuando los radicales poliédricos están realmente unidos a las cadenas poliméricas (Ej. 8) en lugar de sólo estar presentes en la composición (Ej. 11).

- 30 Ejemplos 12-16b

Los procedimientos de polimerización descritos con anterioridad con respecto a los Ejemplos 1-6 y 7-11 se repitieron en gran parte. Las muestras poliméricas resultantes se terminaron con un exceso de isopropanol (muestra

12) o se hicieron reaccionar con fullereno (muestras 13-16, cada uno con una proporción molar 1:1 respecto al iniciador). Algún polímero reaccionado con fullereno se terminó con isopropanol (muestra 13), pero porciones del resto reaccionaron adicionalmente con varios compuestos que contienen heteroátomos (cada uno usando una proporción molar de 1:1 respecto al iniciador) para proporcionar funcionalización adicional:

- 5 (14) 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano,  
 (15) hexametilciclotrisiloxano, y  
 (16) óxido de 1,2-butileno.

10 Porciones aparte de la muestra 16 se hicieron reaccionar adicionalmente con, respectivamente, 3-aminopropiltrimetoxisilano (muestra 16a) y 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (muestra 16b), todos adquiridos en Sigma-Aldrich.

Las muestras se coagularon y se secaron con tambor, tal como se ha descrito en ejemplos anteriores.

15 Usando las formulaciones mostradas en las Tablas 1a and 1b, los compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo se prepararon a partir de las muestras. Los resultados de los ensayos físicos con estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 4. Para las filas que incluyen dos puntos de datos, el superior es para una formulación tipo de la Tabla 1a y el inferior es para formulación tipo de la Tabla 1b.

Tabla 4: Datos de los ensayos de los ejemplos 12-16b

	12	13	14	15	16a	16b
Mn (kg/mol)	94	191	188	192	191	197
P <sub>M</sub> /M <sub>n</sub>	1,03	1,50	1,48	1,48	1,49	1,48
% acoplamiento	0	77,4	76,7	77,9	78,5	78,8
T <sub>v</sub> (°C)	-36,3	-35,4	-35,5	-35,4	-35,6	-34,7
Caucho unido (%)	6,5	35,5	36,5	34,4	35,3	30,6
	13,0	39,1	40,3	36,8	40,6	36,3
171°C MDR t <sub>50</sub> (min)	2,9	3,1	3,3	3,2	2,9	2,9
	7,5	6,4	5,7	5,7	6,0	6,0
171°C MH-ML (kg-cm)	16,6	16,5	15,8	16,0	15,9	17,0
	17,7	20,5	21,4	20,2	19,8	20,5
ML <sub>1+4</sub> a 130°C	19,1	55,5	57,6	55,2	58,3	58,0
	36,2	87,6	89,3	88,5	84,0	88,8
Módulo 300% a 23°C (MPa)	10,3	14,9	14,9	15,4	15,2	15,4
	5,9	9,9	10,7	9,7	11,0	10,8
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	16,7	19,5	19,5	19,4	18,6	19,2
	7,4	13,8	14,4	14,0	15,5	14,0
Temperatura de barrido a 0 °C tan δ	0,206	0,254	0,269	0,262	0,257	0,257
	0,198	0,221	0,224	0,227	0,235	0,222
Temperatura de barrido a 50 °C tan δ	0,268	0,168	0,174	0,167	0,166	0,163
	0,269	0,197	0,185	0,191	0,195	0,189
Dynastat tan δ 50°C	0,2603	0,1311	0,1274	0,1228	0,1296	0,1207
	0,2663	0,1723	0,1496	0,1595	0,1510	0,1661

Los datos de la Tabla 4 muestran mucha información de interés. Por ejemplo, los datos de  $\bar{M}_n$  a 50°C muestran que las composiciones que contienen un polímero terminado en radical poliédrico (Ejemplos 13-16b) pueden proporcionar reducciones significativas de la histéresis y que, al menos en algunas circunstancias (p. ej., Ejemplos 14 y 16<sup>a</sup> con sílice en la mezcla de carga), se pueden conseguir reducciones adicionales a través de funcionalización adicional de la cadena polimérica, probablemente en el radical poliédrico.

### Ejemplos 17-19

En un reactor purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 2,31 kg de hexano, 2,18 kg de butadieno. El reactor se cargó con 9,82 ml de n-butil-litio (1,54M en hexano), seguido por 2,91 ml de OOPS (en hexano). La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, tras ~18 minutos, la temperatura del lote alcanzó el máximo a ~55°C. Después de 15 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a vasos de vidrio secos.

Las muestras de polibutadieno se terminaron (baño a 50°C durante ~ 30 minutos) con, respectivamente,

(17) isopropanol (en exceso);

(18) fullereno (1:1); y

(19) mezcla de fullerita (1:1).

(De nuevo, las proporciones son moles del agente de terminación con respecto a los moles del iniciador). Éstos se coagularon en isopropanol con BHT y se secaron al vacío a 40°C durante ~12 horas. Los polímeros resultantes tenían las propiedades que se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5: *Propiedades del polímero para los ejemplos 17-19*

	17	18	19
M <sub>n</sub> (kg/mol)	29,6	67,3	61,6
P <sub>M</sub> /M <sub>n</sub>	1,03	1,49	1,37
T <sub>v</sub> (°C)	-43,4	-40,7	-42,4

Las muestras se analizaron mediante GPC usando detectores duales, índice de refracción y UV visible a 330 nm; el polibutadieno no absorbe a 330 nm, pero los materiales de tipo fullereno y fullerita sí. El tiempo (en minutos) constituyó el eje x de cada salida del detector, de modo se pudieran coordinar las respuestas del detector (ejes y).. La integración de las áreas máximas en las dos trazas proporcionó información sinérgica sobre las fracciones: Las cantidades relativas del polímero contenido en cada uno se pudieron determinar a partir de la traza del índice de refracción y las cantidades relativas de los materiales de fullereno/fullerita contenidos en cada uno a partir de la traza de UV visible. Para una fracción dada, las cantidades del polímero y de fullereno/fullerita se pudieron comparar para proporcionar una aproximación del número de polímeros asociado con un poliedro o viceversa.

Las cromatografías de los Ejemplos 18 y 19 mostraron al menos tres fracciones saliendo de la columna a tiempos diferentes, cada una de las cuales contenía cantidades significativas de material que absorbió a 330 nm, que se supone que es el radical poliédrico. La observación no es consistente con múltiples cadenas unidas a un único radical poliédrico (p. ej., un polímero con forma de estrella), pero sí es consistente con polímeros terminados en radicales poliédricos asociados entre sí en las formas estirada o agrupada descritas en la Descripción Detallada.

### Ejemplos 20-25

Se realizaron dos polimerizaciones distintas. Los dos ciclos se diseñaron para proporcionar SBR con pesos moleculares promedio en número de, respectivamente, ~130.000 y ~90.000.

Como en los ejemplos anteriores, en un reactor purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron hexano, estireno y butadieno. El reactor se cargó con n-butil-litio (1,54M en hexano), seguido por OOPS (en hexano). La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, después de ~24 minutos, se alcanzó la temperatura máxima del lote. Tras 15 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió desde el reactor a vasos de cristal secos. Los valores numéricos para lo anterior se proporcionan más adelante en la Tabla 6, divididos entre los Ejemplos 20-22 (el polímero de ~130K) y los Ejemplos 23-25 (el polímero de ~90K)

Tabla 6: Variables de reacción del polímero

	20-22	23-25
Hexano (kg)	1,35	1,19
Estireno (kg)	0,41	1,47
Butadieno (kg)	2,72	2,83*
n-BuLi (ml)	3,92	6,24
OOPS (ml)	1,10	1,65
Temperatura máxima (°C)	63	69
*~22% (en peso)		

Las muestras de polímero se terminaron (baño a 50°C durante ~ 30 minutos) con, respectivamente,

- 5 (20 y 23) isopropanol (en exceso);  
 (21 y 24) CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (1:3); y  
 (22 y 25) mezcla de fullerita (1:1).

(De nuevo, las proporciones son moles del agente de terminación con respecto a los moles del iniciador). Éstos se coagularon en isopropanol con BHT y se secaron en tambor. Los polímeros resultantes tenían las propiedades que se muestran en la Tabla 7 a continuación.

10

Tabla 7: Propiedades del polímero para los ejemplos 20-25

	20	21	22	23	24	25
Mn (kg/mol)	112	274	233	80	194	182
P <sub>M</sub> /M <sub>n</sub>	10,3	1,10	1,50	1,03	1,10	1,23
% acoplamiento	0	94,4	72,7	0	95,5	79,6
T <sub>v</sub> (°C)	-36,6	-36,8	-34,0	-36,4	-36,6	-36,3

Usando las formulaciones mostradas en la Tabla 1a, los compuestos elastoméricos vulcanizables cargados se prepararon a partir de las muestras. Los compuestos se prepararon en un mezclador de 300 g (.W. Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, New Jersey) con rotor estándar usando un procedimiento de dos etapas como se indica a continuación en la Tabla 8.

15

Tabla 8: Procedimiento de mezcla

<b>Lote maestro</b>	
Peso del lote (g)	300-340
Tiempo de mezcla (min)	3-6
Temperatura mínima (°C)	150-175
<b>Lote final</b>	
Peso del lote (g)	300-340
Tiempo de mezcla (min)	1,5-3
Temperatura mínima (°C)	90-110

Los compuestos se laminaron y curaron en un molde a 171°C durante ~15 minutos.

De los compuestos curados se cortaron muestra para ensayos de CGF; cada muestra tenía una longitud de ~20,3 cm. Se usó una cuchilla para crear un corte en toda la longitud de ~40 mm en cada muestra.

5 Cada muestra se analizó a temperatura ambiente en un instrumento CRT #3 MTS TestStar™ (MTS Systems Corp.; Eden Prairie, Minnesota) a una tensión del 10%. Los ensayos se realizaron a 5Hz durante todo el ciclo (incluidos el tiempo de estirado/liberación/descanso) y 40 Hz para la parte de estirado/liberación del ciclo. Se usó una cámara CCD para monitorizar y registrar el crecimiento de grietas.

Los resultados se proporcionan más adelante en la Tabla 9. Las celdas en blanco indican que no se recogieron datos a dicho punto de kilociclo.

Tabla 9: FCG Datos para los ejemplos 23-25

Kilociclos	D <sub>c</sub> /D <sub>n</sub> (nm/ciclo)					
	20	21	22	23	24	25
10	253		129	156	38	30
20	159		116	155	124	23
25			110			
30	112	262	95		107	
40	121		83	102	107	18
60	143		66	93	80	29
70	133		60			
75	120		56			
80	110			77	82	33
100				71	90	30
120				88	91	27
140				83	88	24
160				85	94	23
180				91	96	26
200				87	94	29
220				85		27
230				87		
240						37
250					110	41

10

La energía por desgarro se calculó a partir de la longitud del crecimiento de grietas, del espesor de la muestra y de la anchura de la muestra (en base a la media de las mediciones a 5 puntos para cada muestra). Los resultados de la energía por desgarro se resumen a continuación en la Tabla 10, siendo la media D<sub>c</sub>/D<sub>n</sub> la media calculada de los puntos de datos de la Tabla 9 para cada ejemplo.

15

Tabla 10: energía media por desgarro (E<sub>T</sub>) Datos para los ejemplos 20-25

	20	21	22	23	24	25
<b>D<sub>c</sub>/D<sub>n</sub> medio (nm/ciclo)</b>	137	262	56	97	92	29
<b>ET media (MINj/m<sup>2</sup>)</b>	2,52	2,49	2,42	2,15	2,27	2,06

Los datos de las Tablas 9 y 10 indican que los polímeros terminados con poliedros exhiben un CGF significativamente reducido en comparación con los polímeros en forma de estrella no funcionalizados.

**Ejemplos 26-29**

5 En un reactor purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 1,79 kg de hexano, 0,38 kg de estireno y 2,31 kg de butadieno (22,0% en peso, en hexano)- El reactor se cargó con 5,27 ml de n-butil-litio (1,54M en hexano), seguido por 1,136 ml de OOPS (1,6M en hexano). La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, tras ~25 minutos, la temperatura del lote alcanzó el máximo a ~57°C. Después de 15 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a vasos de vidrio secos.

En un baño a 50°C durante 30 minutos, las muestras se dejaron reaccionar con, respectivamente,

- 10 (26) mezcla de fullerita (1:3);  
 (27) mezcla de fullerita (1:5);  
 (28) SiCl<sub>4</sub> (0,25M en hexano); y  
 (29) SnCl<sub>4</sub> (0,25M en hexano).

(Las proporciones para las muestras 27 y 28 son moles de fullerita con respecto a los moles del iniciador Bu-Li).

15 Estos se coagularon en isopropanol con BHT y, después, se secaron al vacío, de forma similar a lo que se ha descrito en ejemplos anteriores.

Usando las formulaciones mostradas en la Tabla 1a, los compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo se prepararon a partir de las muestras. La Tabla 11 contiene datos de ensayos de procesamiento y físicos para estos compuestos.

20 Tabla 11: Datos de ensayos de los ejemplos 26-29

	26	27	28	29
M <sub>n</sub> (kg/mol)	158	193	282	202
P <sub>M</sub> (kg/mol)	235	304	323	285
P <sub>m</sub> /M <sub>n</sub>	1,49	1,57	1,15	1,24
T <sub>v</sub> (°C)	-33,0	-32,5	-32,9	-32,6
%acoplamiento	76,5	82,4	94,3	89,3
ML <sub>1+4</sub> a 130°C	50,4	54,8	78,7	26,7
50°C RDA barrido (5% tensión) tan δ	0,1363	0,1557	0,1893	0,1615

25 Una comparación de los datos de la Tabla 11 muestra que los ejemplos 26 y 27 (que incluye funcionalización de fullerita) tienen menor viscosidad de Mooney y valores de tan δ (es decir, mayor reducción de la histéresis) menores que los ejemplos 28 y 29 (que usan agentes de acoplamiento estándar). Esta combinación de procesabilidad y rendimiento es inusual y altamente deseable.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero funcionalizado, que comprende un polímero y un radical poliédrico unido químicamente a un extremo de dicho polímero mediante un enlace covalente entre un átomo de carbono en dicho radical poliédrico y un átomo de carbono en dicho polímero, estando dicho radical poliédrico unido químicamente a un grupo de terminación que comprende al menos un heteroátomo, en el que dicho grupo de terminación es capaz de exhibir interactividad con una carga de refuerzo seleccionada de negro de carbón y sílice.
2. Un polímero funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho grupo de terminación comprende una funcionalidad amina.
- 10 3. Un polímero funcionalizado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho grupo de terminación comprende una funcionalidad amina primaria.
- 15 4. Un procedimiento para fabricar un polímero funcionalizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende dejar que un polímero vivo se una químicamente a una molécula poliédrica mediante un enlace covalente entre un átomo de carbono en dicho radical poliédrico y un átomo de carbono en dicho polímero, y estando químicamente unido a dicho radical poliédrico un grupo de terminación que comprende al menos un heteroátomo, en el que dicho grupo de terminación es capaz de exhibir interactividad con una carga de refuerzo seleccionada de negro de carbón y sílice.
- 20 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho grupo de terminación que comprende al menos un heteroátomo es capaz de reaccionar químicamente de forma que comprende una funcionalidad de amina primaria o secundaria.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende además hacer reaccionar de dicho grupo de terminación para proporcionar una funcionalidad de amina primaria o secundaria.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho polímero funcionalizado, antes de unirse a dicho grupo de terminación, se neutraliza a través de la reacción con una molécula que comprende un hidrógeno activo.
- 25 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho grupo de terminación que comprende al menos un heteroátomo deriva de una molécula que comprende una funcionalidad de amina.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha molécula comprende además un grupo alcóxilano.
- 30 10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, que además comprende incorporar dicho polímero funcionalizado en una composición que comprende cargas particuladas.
11. Una composición que comprende al menos una carga de refuerzo y el polímero funcionalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
12. Un procedimiento para inhibir el crecimiento de grietas inducidas por fatiga en un artículo de caucho, que comprende formar un artículo de caucho a partir de la composición de la reivindicación 11.
- 35 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, que además comprende vulcanizar dicho artículo de caucho.