(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 390 283**

(51) Int. Cl.:

C08L 19/00	(2006.01)
C08L 15/00	(2006.01)
C08C 19/38	(2006.01)
C08C 19/44	(2006.01)
C08C 19/26	(2006.01)
C08C 19/25	(2006.01)
B60C 1/00	(2006.01)
C08G 85/00	(2006.01)
C08K 5/549	(2006.01)
C08K 5/3412	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06718402 .8**

(96) Fecha de presentación: **12.01.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1836238**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **26.09.2007**

(54) Título: **Polímeros funcionalizados y neumáticos mejorados de los mismos**

(30) Prioridad:
14.01.2005 US 644168 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.11.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.11.2012

(73) Titular/es:
BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP

(72) Inventor/es:
HOGAN, TERRENCE;
RADEMACHER, CHRISTINE;
LAWSON, DAVID y
HARWOOD, H. JAMES

(74) Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 390 283 T3

DESCRIPCIÓN

Polímeros funcionalizados y neumáticos mejorados de los mismos.

Una o más realizaciones de esta invención se refieren a métodos para formar polímeros funcionalizados, que se pueden usar en la fabricación de neumáticos, particularmente bandas de rodadura que exhiben reducida resistencia al rodamiento.

Antecedentes de la invención

En la técnica de fabricar neumáticos, es deseable emplear vulcanizados de caucho que muestran reducida pérdida por histéresis, es decir, menos pérdida de energía mecánica en calor. La pérdida por histéresis es atribuida a menudo a extremos libres poliméricos dentro de la red de caucho reticulado, así como la disociación de aglomerados de carga. El grado de dispersión de la carga dentro del vulcanizado es también importante, ya que la dispersión incrementada proporciona mejor resistencia al desgaste.

Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la pérdida por histéresis y el incremento de caucho unido. Se cree que el grupo funcional del polímero funcionalizado reduce el número de extremos de cadena libres vía interacción con partículas de carga. Además, se cree que el grupo funcional reduce la aglomeración de la carga, que por ello reduce las pérdidas por histéresis atribuibles a la disociación de aglomerados de carga (es decir, el efecto Payne).

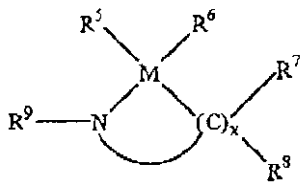
Se polimerizan aniónicamente a menudo monómeros de dieno conjugado usando compuestos de alquillitio como iniciadores. La selección de ciertos compuestos de alquillitio puede proporcionar un producto polimérico que tiene funcionalidad en la cabeza de la cadena polimérica. Un grupo funcional se puede unir también al extremo de la cola de un polímero aniónicamente polimerizado terminando un polímero vivo con un compuesto funcionalizado.

Por ejemplo, cloruros de trialquilestaño, tales como cloruro de tributilestaño, se han empleado para terminar la polimerización de dienos conjugados, así como la copolimerización de dienos conjugados y monómeros aromáticos vinílicos, para producir polímeros que tiene una funcionalidad trialquilestaño en el extremo de la cola del polímero. Estos polímeros han mostrado ser tecnológicamente útiles en la fabricación de bandas de rodadura que están caracterizadas por tracción mejorada, baja resistencia de rodadura, y desgaste mejorado.

Debido a que los polímeros funcionalizados son ventajosos, especialmente en la preparación de composiciones de neumático, son necesarios polímeros funcionalizados adicionales. Se describen polímeros funcionalizados en el documento EP-A-1457501. Se describen silanos cíclicos que contienen nitrógeno en el documento US 3146250.

Sumario de la invención

En general la presente invención proporciona un método para formar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método hacer reaccionar un polímero aniónico vivo con un compuesto definido por la fórmula

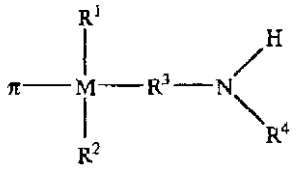


en la que R^5 es un grupo orgánico monovalente, R^6 independientemente es un grupo orgánico monovalente, cada R^7 independientemente es hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, cada R^8 independientemente es hidrógeno o grupo orgánico monovalente, R^9 es un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo substituido, M es silicio o estaño, y x es un número entero de 2 a 10, en la que R^5 y R^6 pueden ser opcionalmente cada uno independientemente grupos alcoxi, y en la que R^7, R^8, y R^9 son grupos orgánicos no-Zerewitinoff.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Los polímeros funcionalizados obtenibles por el método de la invención incluyen un grupo amina primaria o secundaria y un grupo que contiene silicio o contiene estaño en o cerca de por lo menos un extremo de una cadena polimérica. Los polímeros funcionalizados se pueden emplear en la fabricación de bandas de rodadura, y como resultado se pueden preparar neumáticos que tienen reducida resistencia de rodadura.

Los polímeros funcionalizados pueden estar definidos por la fórmula I



en la que π incluye una cadena polimérica, R^1 es un grupo orgánico monovalente, R^2 es un grupo orgánico monovalente o un grupo hidroxi, R^3 es un grupo orgánico divalente, R^4 es un grupo hidrocarbilo de un grupo hidrocarbilo substituido, y M es silicio (Si) o estaño (Sn).

La cadena (B) polimérica del polímero funcionalizado puede incluir in polímero insaturado, al que también se puede denominar polímero de caucho. La cadena polimérica substituyente puede tener una temperatura de transición vítrea (Tg) que es menor que 0ºC, en otras realizaciones menor que -20ºC, y en otras realizaciones menor que -30ºC. La cadena polimérica de caucho puede exhibir una sola temperatura de transición vítrea.

Los polímeros son polímeros aniónicamente polimerizados. Los ejemplos incluyen polibutadieno, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno), poli(isopreno-co-estireno), y poli(butadieno-co-isopreno).

La cadena polimérica puede tener un peso molecular promedio numérico (Mn) de alrededor de 5 a alrededor de 1.000 kg/mol, por ejemplo, de alrededor de 50 a alrededor de 500 kg/mol, y puede ser de 100 a alrededor de 300 kg/mol, medido usando cromatografía de permeación de gel (GPC) calibrada con estándares de poliestireno y ajustada con las constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión.

En una de las realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo substituidos tales como, pero no limitados a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo substituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo substituido, arilo, alilo, arilo substituido, aralquilo, alcarilo, y alquinilo, conteniendo cada grupo preferentemente desde 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre y fósforo. Por ejemplo, los grupos orgánicos incluyen grupo alcoxi.

Los grupos alcoxi incluyen grupos orgánicos que contienen heteroátomos. En una o más realizaciones, los grupos alcoxi pueden estar definidos por la fórmula –OR, en la que R es un grupo orgánico monovalente. En una realización R es un grupo alquilo que incluye de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono. Por ejemplo, el grupo alcoxi puede incluir un grupo metoxi, etoxi o propoxi. En otras realizaciones, los grupos orgánicos (o grupos hidrocarbilo) carecen de heteroátomos que harían el grupo reactivo un polímero vivo. Como ejemplo, el grupo no actuará como grupo saliente en una reacción nucleofílica. Esos grupos orgánicos o hidrocarbilo que no reaccionan con polímeros vivos se pueden denominar grupos orgánicos o grupos carbilo no Zerewitinoff. En estas realizaciones, los grupos orgánicos no incluyen grupos alcoxi.

En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir un grupo hidrocarbileno o grupo hidrocarbileno substituido tal como, pero no limitado a, grupos alquileno, cicloalquileno, alquileno substituido, cicloalquileno substituido, alquenileno, cicloalquenileno, alquenileno substituido, cicloalquenileno substituido, arileno y arileno substituido, conteniendo preferentemente cada grupo desde 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta alrededor de 20 átomos de carbono. El grupo hidrocarbileno substituido incluye un grupo hidrocarbileno en el que se han remplazado uno o más átomos de hidrógeno por un substituyente tal como un grupo alquilo. Los grupos orgánicos divalentes pueden contener también uno o más heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, y fósforo. En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente no reaccionará con un polímero vivo.

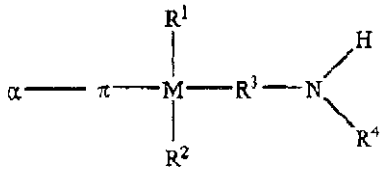
R^1 y R^2 pueden ser cada uno individualmente un grupo alquilo que incluye de alrededor de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y en otras realizaciones incluyen menos de 7 átomos de carbono. R^1 y R^2 pueden ser cada uno individualmente un grupo alcoxi que incluye de alrededor de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y en otras realizaciones incluir grupos alcoxi de incluyen menos de 7 átomos de carbono. Uno de R^1 y R^2 puede ser un grupo alquilo y el otro de R^1 y R^2 un grupo alcoxi.

R^3 puede ser un grupo alquileno o alquileno substituido que incluye de alrededor de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y en otras realizaciones menos de 7 átomos de carbono.

R^4 puede ser un grupo alquilo que incluye de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono, en otras realizaciones, menos de 12 átomos de carbono y en otras realizaciones menos de 8 átomos de carbono.

El polímero funcionalizado obtenible por el método de la invención puede incluir un grupo funcional en la cabeza del polímero; es decir, en un extremo distinto del que incluye el átomo de silicio o estaño o funcionalidad. Este polímero

funcionalizado se puede definir por la fórmula II

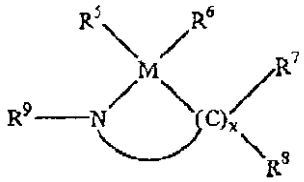


en la que α es una funcionalidad o grupo funcional que reacciona o interacciona con caucho o cargas del caucho o si no tiene un impacto deseable en las composiciones de caucho cargado o vulcanizados, B, R^1, R^2, R^3 y R^4 son como se describe anteriormente, y M es silicio (Si) o estaño (Sn). El grupo a puede reducir la pérdida por histéresis a 50ºC de vulcanizados que incluyen el polímero funcionalizado cuando se compara con vulcanizados similares con polímero que no incluye α (es decir, un polímero comparable sin α).

Los grupos o substituyentes que reaccionan o interaccionan con caucho o cargas de caucho o si no tienen un impacto deseable en las composiciones de caucho cargado o vulcanizados son conocidos y pueden incluir substituyentes de trialquilestaño, grupos amina cíclica, o aril- o alquil-tioacetales. Los substituyentes trialquilestaño ejemplares se describen en la patente de EE.UU. No. 5.268.439, que se incorpora aquí como referencia. Los grupos amina cíclica ejemplares se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 6.080.853, 5.786.448, 6.025.450, y 6.046.288, que se incorporan aquí como referencia. Los aril- o alquil-tioacetales ejemplares (por ejemplo, ditianos) se describen en la publicación internacional No. WO 2004/041870, que se incorpora aquí como referencia.

En una realización, los polímeros funcionalizados se pueden preparar haciendo reaccionar o terminar un polímero vivo con un heteroaminocompuesto cíclico, que se puede denominar también azasilaciclo cíclico o azaestannaciclo cíclico (se pueden denominar también simplemente agente de funcionalización).

Según la invención, el aminoheterocompuesto cíclico se define por la fórmula III



en la que R^5 es un grupo orgánico monovalente, R^6 independientemente es un grupo orgánico monovalente, cada R^7 independientemente es hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, cada R^8 independientemente es hidrógeno o grupo orgánico monovalente, R^9 es un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo substituido, M es silicio o estaño, y x es un número entero de alrededor de 2 a alrededor de 10, en la que R^5 y R^6 pueden cada uno opcionalmente ser independientemente grupos alcoxi, y en la que R^7, R^8 y R^9 son grupos orgánicos no Zerewitinoff.

En una o más realizaciones, R^5 y R^6 pueden ser cada uno individualmente un grupo alquilo que incluye de alrededor de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y en otras realizaciones incluyen menos de 7 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, R^5 y R^6 pueden ser cada uno individualmente un grupo alcoxi que incluye de alrededor de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y en otras realizaciones incluyen grupos alcoxi que incluyen menos de 7 átomos de carbono. En una o más realizaciones, uno de R^5 y R^6 es un grupo alquilo y el otro de R^5 y R^6 es un grupo alcoxi.

En una o más realizaciones, R^7 y R^8 pueden ser cada uno individualmente un grupo alquilo que incluye menos de 10 átomos de carbono, y en otras realizaciones incluyen menos de 7 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, R^7 y R^8 son ambos hidrógeno. En otras realizaciones, uno de R^7 y R^8 es hidrógeno y el otro de R^7 y R^8 es un grupo alquilo.

En una o más realizaciones R^9 es un grupo alquilo que incluye de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono, en otras realizaciones, menos de 12 átomos de carbono, y en otras realizaciones menos de 8 átomos de carbono.

Los tipos útiles de compuestos incluyen aminodialcoxisilanos cíclicos, aminodialcoxiestannanos cíclicos, aminodialquilsilanos cíclicos, aminodialquilestannanos cíclicos, aminoalquilalcoxisilanos cíclicos, aminoalquilalcoxiestannanos cíclicos, y sus mezclas. Los compuestos de dialquilo y dialcoxi incluyen aquellos compuestos en los que los substituyentes del heteroátomo (es decir, R^5 y R^6) son ambos grupos alcoxi o ambos grupos alquilo. Los compuestos de alquilalcoxi incluyen aquellos compuestos en los que uno de los substituyentes del heteroátomo es alcoxi y el otro es alquilo.

Los ejemplos de aminodialcoxisilanos cíclicos incluyen N-metil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano, N-etil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano, N-n-propil-aza-dimetoxisilaciclopentano, N-n-butil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano, N-metil-aza-2,2-dietoxisilaciclopentano, N-etil-aza-2,2-dietoxisilaciclopentano, N-n-propil-aza-2,2-dietoxisilaciclopentano, N-n-butil-aza-2,2-dietoxisilaciclopentano, N-metil-aza-2,2-dipropoxisilaciclopentano, N-etil-aza-2,2-dipropoxisilaciclopentano, N-n-propil-aza-2,2-dipropoxisilaciclopentano, N-n-butil-aza-2,2-dipropoxisilaciclopentano, N-metil-aza-2,2-dibutoxisilaciclopentano, N-etil-aza-2,2-dibutoxisilaciclopentano, N-n-propil-aza-2,2-dibutoxisilaciclopentano, N-n-butil-aza-2,2-dibutoxisilaciclopentano, N-metil-aza-2-etoxi-2,2-metoxiciclopentano, N-etil-aza-2-butoxi-2-etoxisilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-metoxi-2-propoxisilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-etoxisilaciclopentano, N-metil-aza-2-butoxi-2-metoxisilaciclopentano, N-etil-aza-2-propoxi-2-etoxisilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-butoxi-2-propoxisilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etoxisilaciclopentano, N-metil-aza-2,2-dimetoxisilaciclobutano, N-etil-aza-2,2-dimetoxisilaciclobutano, N-n-propil-aza-2,2-dimetoxisilaciclobutano, N-n-butil-aza-2,2-dimetoxisilaciclobutano, N-metil-aza-2,2-dietoxisilaciclobutano, N-etil-aza-2,2-dietoxisilaciclobutano, N-n-propil-aza-2,2-dietoxisilaciclobutano, N-n-butil-aza-2,2-dietoxisilaciclobutano, N-metil-aza-2,2-dipropoxisilaciclobutano, N-etil-aza-2,2-dipropoxisilaciclobutano, N-n-propil-aza-2,2-dipropoxisilaciclobutano, N-n-butil-aza-2,2-dipropoxisilaciclobutano, N-metil-aza-2,2-dibutoxisilaciclobutano, N-etil-aza-2,2-dibutoxisilaciclobutano, N-n-propil-aza-2,2-dibutoxisilaciclobutano, N-n-butil-aza-2,2-dibutoxisilaciclobutano, N-metil-aza-2-etoxi-2-metoxisilaciclobutano, N-etil-aza-2-butoxi-2-etoxisilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-metoxi-2-propoxisilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-etoxisilaciclobutano, N-metil-aza-2-butoxi-2-metoxisilaciclobutano, N-etil-aza-2-propoxi-2-etoxisilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-butoxi-2-propoxisilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etoxisilaciclobutano, N-metil-aza-2,2-dimetoxisilaciclohexano, N-etil-aza-2,2-dimetoxisilaciclohexano, N-n-propil-aza-2,2-dimetoxisilaciclohexano, N-n-butil-aza-2,2-dimetoxisilaciclohexano, N-metil-aza-2,2-dietoxisilaciclohexano, N-etil-aza-2,2-dietoxisilaciclohexano, N-n-propil-aza-2,2-dietoxisilaciclohexano, N-n-butil-aza-2,2-dietoxisilaciclohexano, N-metil-aza-2,2-dipropoxisilaciclohexano, N-etil-aza-2,2-dipropoxisilaciclohexano, N-n-propil-aza-2,2-dipropoxisilaciclohexano, N-n-butil-aza-2,2-dipropoxisilaciclohexano, N-metil-aza-2,2-dibutoxisilaciclohexano, N-etil-aza-2,2-dibutoxisilaciclohexano, N-n-propil-aza-2,2-dibutoxisilaciclohexano, N-n-butil-aza-2,2-dibutoxisilaciclohexano, N-metil-aza-2-etoxi-2-metoxisilaciclohexano, N-etil-aza-2-butoxi-2-etoxisilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-metoxi-2-propoxisilaciclohexano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-etoxisilaciclohexano, N-metil-aza-2-butoxi-2-metoxisilaciclohexano, N-etil-aza-2-propoxi-2-etoxisilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-butoxi-2-propoxisilaciclohexano, o N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etoxisilaciclohexano.

Además de los precedentes, son útiles los derivados de silacicloheptano, y silaciclooctano, y silaciclononano de estos compuestos de silano y son contemplados por la presente invención. Además, también se contemplan los correspondientes estannanos, y sus nombres se pueden derivar por los expertos en la técnica sin demasiado calculo o experimentación. Por ejemplo, el estannano equivalente a N-butil-aza-2-metoxi-2-etoxisilaciclohexano es N-n-butil-aza-2-metoxiestannaciclohexano.

Los ejemplos de aminodialquilsilanos cíclicos incluyen N-metil-aza-2,2-dimetilsilaciclopentano, N-etil-aza-2,2-dimetilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2,2-dimetilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2,2-dimetilsilaciclopentano, N-metil-aza-2,2-dietilsilaciclopentano, N-etil-aza-2,2-dietilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2,2-dietilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2,2-dietilsilaciclopentano, N-metil-aza-2,2-dipropilsilaciclopentano, N-etil-aza-2,2-dipropilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2,2-dipropilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2,2-dipropilsilaciclopentano, N-metil-aza-2,2-dibutilsilaciclopentano, N-etil-aza-2,2-dibutilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2,2-dibutilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2,2-dibutilsilaciclopentano, N-metil-aza-2-etil-2-metilsilaciclopentano, N-etil-aza-2-butil-2-etilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-metil-2-propilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-propil-2-etilsilaciclopentano, N-metil-aza-2-butil-2-metilsilaciclopentano, N-etil-aza-2-propil-2-etilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-butil-2-propilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-metil-2-etilsilaciclopentano, N-metil-aza-2,2-dimetilsilaciclobutano, N-etil-aza-2,2-dimetilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2,2-dimetilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2,2-dimetilsilaciclobutano, N-metil-aza-2,2-dietilsilaciclobutano, N-etil-aza-2,2-dietilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2,2-dietilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2,2-dietilsilaciclobutano, N-metil-aza-2,2-dipropilsilaciclobutano, N-etil-aza-2,2-dipropilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2,2-dipropilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2,2-dipropilsilaciclobutano, N-metil-aza-2,2-dibutilsilaciclobutano, N-etil-aza-2,2-dibutilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2,2-dibutilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2,2-dibutilsilaciclobutano, N-metil-aza-2-etil-2-metilsilaciclobutano, N-etil-aza-2-butil-2-etilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-metil-2-propilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-propil-2-etilsilaciclobutano, N-metil-aza-2-butil-2-metilsilaciclobutano, N-etil-aza-2-propil-2-etilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-butil-2-propilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-metil-2-etilsilaciclobutano, N-metil-aza-2,2-dimetilsilaciclohexano, N-etil-aza-2,2-dimetilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2,2-dimetilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2,2-dimetilsilaciclohexano, N-metil-aza-2,2-dietilsilaciclohexano, N-etil-aza-2,2-dietilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2,2-dietilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2,2-dietilsilaciclohexano, N-metil-aza-2,2-dipropilsilaciclohexano, N-etil-aza-2,2-dipropilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2,2-dipropilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2,2-dipropilsilaciclohexano, N-metil-aza-2,2-dibutilsilaciclohexano, N-etil-aza-2,2-dibutilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2,2-dibutilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2,2-dibutilsilaciclohexano, N-metil-aza-2-etil-2-metilsilaciclohexano, N-etil-aza-2-butil-2-etilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-metil-2-propilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2-propil-2-etilsilaciclohexano, N-metil-aza-2-butil-2-metilsilaciclohexano, N-etil-aza-2-propil-2-etilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-butil-2-propilsilaciclohexano, o N-n-butil-aza-2-metil-2-etilsilaciclohexano.

Además de los precedentes, son útiles los derivados de silacicloheptano, y silaciclooctano, y silaciclononano de estos compuestos de silano y son contemplados por la presente invención. Además, también se contemplan los

correspondientes estannanos, y sus nombres se pueden derivar por los expertos en la técnica sin demasiado cálculo o experimentación. Por ejemplo, el estannano equivalente a N-butil-aza-2-metil-2-etilsilaciclohexano es N-n-butil-aza-2-metil-2-etilestannaciclohexano.

Los ejemplos de aminoalcoxialquilsilanos incluyen N-metil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclopentano, N-etil-aza:2-metoxi-2-metilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclopentano, N-metil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclopentano, N-etil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclopentano, N-metil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclopentano, N-etil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclopentano, N-metil-aza-2-propoxi-2-butilsilaciclopentano, N-etil-aza-2-propoxi-2-butilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-propoxi-2-butilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-butilsilaciclopentano, N-metil-aza-2-etoxi-2-metilsilaciclopentano, N-etil-aza-2-butoxi-2-etilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-metoxi-2-propilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-etilsilaciclopentano, N-metil-aza-2-butoxi-2-metilsilaciclopentano, N-etil-aza-2-propoxi-2-etilsilaciclopentano, N-n-propil-aza-2-butoxi-2-propilsilaciclopentano, N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etilsilaciclopentano, N-metil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclobutano, N-etil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclobutano, N-metil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclobutano, N-etil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclobutano, N-metil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclobutano, N-etil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclobutano, N-metil-aza-2-butoxi-2-butilsilaciclobutano, N-etil-aza-2-butoxi-2-butilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-butoxi-2-butilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-butoxi-2-butilsilaciclobutano, N-metil-aza-2-etoxi-2-metilsilaciclobutano, N-etil-aza-2-butoxi-2-etilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-metoxi-2-propilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-etilsilaciclobutano, N-metil-aza-2-butoxi-2-metilsilaciclobutano, N-etil-aza-2-propoxi-2-etilsilaciclobutano, N-n-propil-aza-2-butoxi-2-propilsilaciclobutano, N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etilsilaciclobutano, N-metil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclohexano, N-etil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclohexano, N-metil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclohexano, N-etil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclohexano, N-metil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclohexano, N-etil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclohexano, N-metil-aza-2-butoxi-2-butilsilaciclohexano, N-etil-aza-2-butoxi-2-butilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-butoxi-2-butilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2-butoxi-2-butilsilaciclohexano, N-metil-aza-2-etoxi-2-metilsilaciclohexano, N-etil-aza-2-butoxi-2-etilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-metoxi-2-propilsilaciclohexano, N-n-butil-aza-2-propoxi-2-etilsilaciclohexano, N-metil-aza-2-butoxil-2-metilsilaciclohexano, N-etil-aza-2-propoxi-2-etilsilaciclohexano, N-n-propil-aza-2-butoxi-2-propilsilaciclohexano, o N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etilsilaciclohexano.

Además de los precedentes, son útiles los derivados de silacicloheptano, y silaciclooctano, y silaciclononano de estos compuestos de silano y son contemplados por la presente invención. Además, también se contemplan los correspondientes estannanos, y sus nombres se pueden derivar por los expertos en la técnica sin demasiado cálculo o experimentación. Por ejemplo, el estannano equivalente a N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etilsilaciclohexano es N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etilestannaciclohexano.

En una o más realizaciones, los polímeros vivos incluyen polímeros aniónicamente polimerizados. Los polímeros vivos aniónicamente polimerizados se pueden formar haciendo reaccionar iniciadores aniónicos con ciertos monómeros insaturados para propagar una estructura polimérica. En la formación y propagación del polímero, la estructura polimérica puede ser aniónica y “viva”. Un nuevo lote de monómero subsecuentemente añadido a la reacción se puede añadir a los extremos vivos de las cadenas existentes e incrementar el grado de polimerización. Un polímero vivo, por lo tanto, incluye un segmento polimérico que tiene un extremo vivo o reactivo. La polimerización aniónica se describe adicionalmente en George Odian, Principles of Polymerization, ch. 5 (3rd Ed. 1991), o Panek, 94 J. Am. Chem. Soc., 8768 (1972), que se incorporan aquí como referencia.

Los monómeros que se pueden emplear para preparar un polímero vivo aniónicamente polimerizado incluyen cualquier monómero capaz de ser polimerizado según técnicas de polimerización aniónica. Estos monómeros incluyen aquellos que conducen a la formación de homopolímeros o copolímeros elastómeros. Los monómeros apropiados incluyen, sin limitación, dienos de C_4-C_{12} conjugados, monómeros aromáticos monovinílicos de C_8-C_{18}, y trienos de C_6-C_{20}. Los ejemplos de monómeros de dieno conjugado incluyen, sin limitación, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y 1,3-hexadieno. Un ejemplo no limitante de trienos incluye mirceno. Los monómeros vinílicos aromáticos incluyen, sin limitación, estireno, r-metilestireno, p-metilestireno, y vinilnaftaleno. Cuando se preparan copolímeros elastómeros, tales como aquellos que contienen monómeros de dieno conjugado y monómeros vinílicos aromáticos, los monómeros de dieno conjugado y monómeros vinílicos aromáticos se usan normalmente en una relación de 95:5 a 50:50, y preferentemente de 95:5 a 65:35.

Se puede emplear cualquier iniciador aniónico para iniciar la formación y propagación de los polímeros vivos. Los iniciadores aniónicos ejemplares incluyen, pero no están limitados a, iniciadores de alquillitio tales como n-butillitio, inicadores de arenillitio, iniciadores de arenilsodio, aminoalquillitios, y alquilestañolitios. Otros iniciadores útiles incluyen N-litiohexametilenimida, N-litiopirrolidinida, y N-litiododecametilenimida así como compuestos de organolitio tales como los aductos de trialquillitio de aldiminas substituidas y quetiminas substituidas, y N-sales de litio de aminas secundarias substituidas. Otros más incluyen alquiltioacetales (por ejemplo, ditianos). Los iniciadores

ejemplares se describen también en las siguientes patentes de EE.UU.: 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 las publicaciones internacionales Nos. WO 2004/020475 y WO 2004/041870, que se incorporan aquí como referencia.

La cantidad de iniciador empleado para realizar las polimerizaciones aniónicas puede variar ampliamente basada en las características del polímero deseado. En una o más realizaciones, se emplea de alrededor de 0,1 a alrededor de 100, y opcionalmente de alrededor de 0,33 a alrededor de 10 mmol de litio por 100 g de monómero.

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

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

Los compuestos útiles como coordinadores polares incluyen aquellos que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no enlazados. Los ejemplos incluyen dialquiléteres de mono- y oligo-alquilenglicoles; éteres “corona”; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina (TMEDA); oligómeros de THF lineales; y similares. Los ejemplos específicos de compuestos útiles como coordinadores polares incluyen tetrahidrofurano (THF), oxolanilalcanos oligómeros lineales y cíclicos tales como 2,2-bis(2’-tetrahidrofuril)propano, di-piperidiletano, dipiperidilmetano, hexametilfosforamida, N,N’-dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, éter dimetílico, éter dietílico, tributilamina y similares. Los modificadores de oxalanilalcano oligómero lineal y cíclico se describen en la patente de EE.UU. No. 4.429.091, incorporada aquí como referencia.

Los polímeros vivos aniónicamente polimerizados se pueden preparar por métodos continuos o discontinuos. Una polimerización discontinua se comienza cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente de alcano normal en un recipiente de reacción apropiado, seguido de la adición del coordinador polar (si se emplea) y un compuesto iniciador. Los reactantes se calientan hasta una temperatura de alrededor de 10 a alrededor de 130ºC y se deja que continúe la polimerización durante de alrededor de 0,1 a alrededor de 24 horas. Esta reacción produce un polímero reactivo que tiene un extremo vivo o reactivo. Preferentemente, por lo menos alrededor del 30% de las moléculas de polímero contienen un extremo vivo. Más preferentemente, por lo menos alrededor de 50% de las moléculas de polímero contienen un extremo vivo. Incluso más preferentemente, por lo menos alrededor del 80% contienen un extremo vivo.

En una o más realizaciones, el agente de funcionalización (por ejemplo, aminoalcoxisilano cíclico) se hace reaccionar con el extremo del polímero vivo. Esta reacción se puede conseguir mezclando simplemente el agente de funcionalización con el polímero vivo. La reacción puede ocurrir en disolución; por ejemplo, el agente de funcionalización se puede añadir a la disolución que contiene el polímero vivo. Sin desear estar vinculados a ninguna teoría en particular, se cree que el polímero vivo aniónico reacciona con el aminoheterocompuesto cíclico vía una reacción de substitución nucleófila. Esta reacción puede incluir el desplazamiento de un grupo alcoxi del heteroátomo del aminoheterocompuesto cíclico o el desplazamiento del heteroenlace de nitrógeno dentro del aminoheterocompuesto cíclico.

En una realización, el agente de funcionalización se puede añadir al cemento polimérico vivo (es decir, polímero y disolvente) una vez que se observa un pico de temperatura de polimerización, que es indicativo de la casi completa conversión del monómero. Debido a que los extremos vivos pueden auto-terminar, se puede añadir el agente de funcionalización de 25 a 35 minutos después de la temperatura máxima de polimerización.

La cantidad de agente de funcionalización empleado para preparar los polímeros funcionalizados se describe mejor con respecto a los equivalentes de litio o catión metálico asociado con el iniciador. Por ejemplo, cuando se emplea un iniciador de litio, los moles de agente de funcionalización por mol de litio pueden ser de alrededor de 0,3 a alrededor de 2, opcionalmente de alrededor de 0,6 a alrededor de 1,5, opcionalmente de alrededor de 0,7 a alrededor de 1,3, y opcionalmente de alrededor de 0,8 a alrededor de 1,1.

En ciertas realizaciones, el agente de funcionalización se puede emplear en combinación con otros agentes de copulación o terminación. La combinación de agente de funcionalización con otro agente de terminación o agente de copulación puede ser en cualquier relación molar. Los agentes de copulación que se pueden emplear en combinación con el agente de funcionalización incluyen cualquiera de los agentes de copulación conocidos en la técnica que incluyen, pero no están limitados a, tetracloruro de estaño, ortosilicato de tetraetilo, y tetraetoxiestaño, y tetracloruro de silicio. Similarmente, se puede emplear cualquier agente de terminación en combinación con el agente de funcionalización (es decir, el aminoalcoxisilano cíclico) que incluye, pero no está limitado a cloruro de tributilestaño. En ciertas realizaciones, se puede añadir una fuente de protones o agente de enfriamiento rápido (por ejemplo, alcohol isopropílico o agua) a la disolución después de la adición del agente de funcionalización.

Después de la formación del polímero funcional, se puede añadir una ayuda de proceso y otros aditivos opcionales tales como aceite al cemento polimérico. El polímero funcional y otros ingredientes opcionales se pueden aislar a continuación del disolvente y secar opcionalmente. Se pueden emplear procedimientos convencionales para la desolventización y secado. En una realización, el polímero funcional se puede aislar del disolvente por desolventización con vapor de agua o coagulación en agua caliente del disolvente seguido de filtración. Se puede retirar disolvente residual usando técnicas de secado convencionales tales como secado en horno o secado en tambor. Alternativamente, el cemento se puede secar en tambor directamente.

Los polímeros funcionalizados obtenibles por el método de la invención son particularmente útiles para preparar 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. Otros elastómeros de caucho que se pueden usar incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos típicamente se derivan de la polimerización de monómeros de dieno conjugado. Estos monómeros de dieno conjugado se pueden copolimerizar con otros monómeros tales como monómeros vinilaromáticos. Otros elastómeros de caucho se pueden derivar de la polimerización de etileno junto con una o más α-olefinas y opcionalmente uno o más monómeros de dieno.

Los elastómeros de caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poli(isobutileno-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 acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclorhidrina, y sus mezclas. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras macromoleculares que incluyen lineales, ramificadas y en forma de estrella. Se pueden añadir también otros ingredientes que se emplean típicamente en la preparación de caucho.

Las composiciones de caucho pueden incluir cargas tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Las cargas orgánicas incluyen negro de carbono y almidón. Las cargas inorgánicas pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratado), y sus mezclas.

Se pueden emplear una multitud de agentes de curación del caucho, que incluyen azufre o sistemas de curación basados en peróxido. Los agentes de curación se describen en 20 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 365-468, (3rd Ed. 1982), particularmente Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, 390-402, y A.Y. Coran, Vulcanization Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (2nd Ed. 1989) que se incorporan aquí como referencia. Los agentes de vulcanización se pueden usar solos o en combinación.

Otros ingredientes que se pueden emplear incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes que inhiben el quemado, ayudas de proceso, óxido de cinc, resinas adherentes, resinas de refuerzo, ácidos grasos tales como ácido esterárico, peptizantes y uno o más cauchos adicionales.

Estas materias primas son útiles para formar componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, sub-bandas de rodadura, flancos negros, revestimientos de láminas del cuerpo, carga de bolas, y similares. Preferentemente, los polímeros funcionales se emplean en formulaciones de bandas de rodadura. Estas formulaciones de banda de rodadura pueden incluir de alrededor de 10 a alrededor de 100% en peso, preferentemente de alrededor de 35 a alrededor de 90% en peso, y más preferentemente de alrededor de 50 a alrededor de 80% en peso del polímero funcional basado en el peso total del caucho dentro de la formulación. La preparación de composiciones vulcanizables y la construcción y curado del neumático no necesita ser afectada por la práctica de esta invención.

La composición de caucho vulcanizable se puede preparar formando una mezcla maestra inicial que incluye el componente de caucho y carga (incluyendo el componente de caucho opcionalmente el polímero funcionalizado de esta invención). Esta mezcla maestra inicial se puede mezclar a una temperatura inicial de alrededor de 25ºC a alrededor de 125ºC con una temperatura de descarga de alrededor de 135ºC a alrededor de 180ºC. Para prevenir la vulcanización prematura (denominada también quemado), esta muestra maestra inicial puede excluir los agentes vulcanizantes. Una vez que se ha procesado la mezcla maestra inicial, se pueden introducir y mezclar los agentes vulcanizantes en la muestra maestra inicial a bajas temperaturas en una etapa de mezcla final, que preferentemente no inicia el proceso de vulcanización. Opcionalmente, las etapas de mezcla adicionales, denominadas remils, se pueden emplear entre la etapa de mezcla de la mezcla maestra y la etapa de mezcla final. Se pueden añadir varios ingredientes que incluyen el polímero funcionalizado de esta invención durante estos remills. Las técnicas de preparación de caucho y los aditivos empleados en ellas son generalmente conocidas según se describe en Stephens, The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2nd Ed. 1973).

Las condiciones y procedimientos de mezcla aplicables a formulaciones de neumáticos cargadas con sílice son también bien conocidas según se describe en las patentes de EE.UU. Nos 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022, y la patente europea No. 890.606, todas cuales de incorporan aquí como referencia. Cuando se emplea sílice como carga (sola o en combinación con otras cargas), se puede añadir un agente de copulación y/o protección a la formulación de caucho durante la mezcla. Los agentes de copulación y protección apropiados se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3.842.111, 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.674.932, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, 6.608.145, 6.667.362, 6.579.949, 6.590.017, 6.525.118, 6.342.552, y

6.683.135 que se incorporan aquí como referencia. La mezcla maestra inicial se puede preparar incluyendo el polímero funcionalizado de esta invención y sílice en ausencia sustancial de agentes de copulación y protección. Se cree que este procedimiento aumentará la oportunidad de que el polímero funcionalizado reaccione o interaccione con sílice antes de competir con los agentes de copulación o protección, que se pueden añadir después a los rebatidos de curado.

Cuando las composiciones de caucho vulcanizable se emplean en la fabricación de neumáticos, estas composiciones se pueden procesar en forma de componentes de neumáticos según técnicas ordinarias de fabricación de neumáticos que incluyen técnicas estándar de conformado, moldeado y de curado de caucho. Típicamente, la vulcanización se efectúa calentando la composición vulcanizable en un molde; por ejemplo, se puede calentar a de alrededor de 140 a alrededor de 180ºC. Las composiciones de caucho curado o reticulado se pueden denominar vulcanizados, que generalmente contienen redes poliméricas tridimensionales que son termoendurecibles. Los otros ingredientes, tales como ayudas de proceso y cargas, se pueden dispersar uniformemente por toda la red vulcanizada. Los neumáticos se pueden fabricar como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.886.171, 5.876.527, y 5.971.046, que se incorporan aquí como referencia.

Para demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y ensayado los siguientes ejemplos. Los ejemplos, sin embargo, no se deben ver como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención

Ejemplos

Experimento 1

Se preparó un cemento polimérico vivo cargando un reactor de 18,9 l con 4,89 kg de hexanos técnicos, 1,20 g de una disolución al 34% de mezcla estireno/hexano, y 7,44 kg de una mezcla al 21% de 1,3-butadieno/hexano. Se cargaron subsecuentemente aleador polar de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (alrededor de 0,3 equivalentes por equivalente de litio) e iniciador de n-butillitio (12,05 ml de una disolución 1,54 molar). El reactor se calentó en modo discontinuo a 49ºC. La reacción avanzó exotérmicamente hasta 65ºC en 30 minutos y el lote se enfrió hasta alrededor de 32ºC después de una hora. El cemento resultante se repartió a continuación en botellas que se secaron, purgaron con nitrógeno, y finalmente se taparon para la subsecuente terminación de la reacción. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: Mn=100,3 kg/mol; Mw=103,7 kg/mol, y Tg=-31,6ºC.

Una primera botella de cemento polimérico se empleó para preparar un control (Muestra 1). Se usó alcohol isopropílico tanto para terminar como coagular el polímero. El polímero coagulado se secó a continuación en tambor.

Experimento 2

Una segunda botella preparada del lote del Experimento 1 se empleó para formar un polímero funcionalizado. Específicamente, se añadieron 1,0 equivalentes de N-n-butil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano por equivalente de litio a la botella y la botella se agitó a continuación durante 30 minutos a 50ºC. El polímero funcionalizado se coaguló a continuación en alcohol isopropílico y se secó en tambor. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: Mn=138,9 kg/mol; Mw=218,6 kg/mol, y Tg=-31,6ºC.

Experimento 3

Los polímeros funcionalizados preparados anteriormente se emplearon cada uno para formulaciones de neumáticos separadas que incluían un refuerzo de negro de carbono o un refuerzo de mezcla de sílice y negro de carbono (sílice mixta). La porción de polímero de cada muestra incluye 100% de polímero de la muestra (es decir, 100 partes en peso de polímero no funcionalizado se emplearon en esas recetas en las que usó polímero no funcionalizado). Las recetas para las formulaciones de neumáticos se exponen en la Tabla I

Tabla I

Ingrediente	Formulación de negro de carbono (partes por ciento (phr))	Formulación de sílice mixta (phr)
Polímero (funcionalizado o no funcionalizado)	100	100
Negro de carbono	55	35
Sílice	---	30
Antiozonante	0,95	0,95
Óxido de cinc	2,5	2,5
Ácido esteárico	2	1,5
Aceite	10	10
Cera	1	--
Agente de copulación	---	4,57
Azufre	1,3	1,7
Aceleradores	1,9	2,25

Las formulaciones de neumáticos se mezclaron usando procedimientos de mezcla convencionales. A saber, cuando se preparan formulaciones que incluían refuerzo de negro de carbono, los ingredientes (excluyendo el azufre y los aceleradores) se mezclaron inicialmente a alrededor de 133ºC a 60 rpm en un mezclador Banbury. El azufre y los aceleradores se añadieron subsecuentemente en una etapa de mezcla separada que se efectuó a alrededor de 65ºC y 40 rpm.

Cuando las formulaciones incluían tanto negro de carbono como sílice, los ingredientes (excluyendo azufre, aceleradores, aglomerante, agentes de copulación, y óxido de cinc) se mezclaron a alrededor de 168ºC, el agente de copulación se añadió subsecuentemente y se mezcló a alrededor de 137ºC y 60 rpm, y el azufre, aceleradores, y óxido de cinc se añadieron en una etapa de mezcla subsecuente y se mezclaron a alrededor de 95ºC y 40 rpm.

Las formulaciones se prepararon a continuación en forma de muestras de ensayo y se curaron en un molde de cavidad cerrada a presión durante 15 minutos a 171ºC. Las muestras de ensayo se sometieron a continuación a varios ensayos físicos, y los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla II. Las muestra denominadas 1A y 2A (Comparativa) incluían el polímero no funcionalizado en la formulación de negro de carbono (CB) y la formulación de sílice mixta (mezcla), respectivamente. Similarmente las muestras denominadas 1B y 2B incluían el polímero funcionalizado en la formulación de negro de carbono y formulación de sílice mixta, respectivamente.

Tabla II

Formulación	1A*	1B	2A*	2B
Carga	CB	CB	MEZCLA	MEZCLA
Polímero funcionalizado	No	Si	No	Si
ML_{1+4} a 130ºC	20,7	43,6	56,0	103,5
T_5 (min)	23,8	19,2	36,5	28,9
Módulo 300% a 23ºC (MPa)	6,04	9,60	9,57	12,32
Resistencia a la tracción en la rotura a 23ºC (MPa)	8,52	11,37	14,93	18,78
Elongación en la rotura a 23ºC (%)	512	356	442	428
Tan δ 5% a 50ºC	0,2605	0,1570	0,2377	0,1726
ΔG' (MPa) a 50ºC	5,120	1,204	9,593	2,729
Tan δ 0,5% a 0ºC	0,2532	0,2828	0,2264	0,3111
Pico Shore A a 23ºC	72,4	69,9	78,6	71,9
* Ejemplo comparativo				

La medida de la viscosidad Mooney se efectuó a 130ºC usando un gran rotor. Se registró la viscosidad Mooney

como el par cuando el rotor ha girado durante 4 minutos. La muestra se precalentó a 130ºC durante 1 minuto antes de que arranque el rotor.

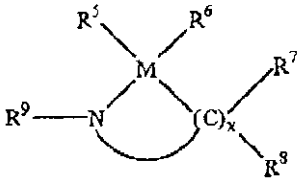
Las propiedades mecánicas de tracción se midieron usando el procedimiento estándar descrito en la ASTM-D 412 a 25ºC y 100ºC. Las muestras de ensayos de tracción tenían formas de pesa con un grosor de 1,9 mm. Se usó una longitud de medida específica de 25,4 mm para el ensayo de tracción. Los datos de envejecimiento térmico se obtuvieron después de calentar los vulcanizados durante 24 horas a 100ºC.

Los experimentos de barrido de temperatura se efectuaron con una frecuencia de 31,4 rad/s usando una deformación del 0,5% para temperatura que varía de -100ºC a -10ºC, y deformación del 2% para la temperatura que varía de -10ºC a 100ºC. ΔG' es el cambio en G' a 0,25% de G' a 14,00%. Los datos de efecto Payne (ΔG') se obtuvieron del experimento de barrido de deformación. Se usó una frecuencia de 6,28 rad/s para el barrido de deformación que se efectúa a 50ºC con un barrido de deformación de 0,25% a 14,00%.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método:

hacer reaccionar un polímero vivo aniónico con un compuesto definido por la fórmula



en la que R^5 es un grupo orgánico monovalente, R^6 independientemente es un grupo orgánico monovalente, cada R^7 independientemente es hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, cada R^8 independientemente es hidrógeno o grupo orgánico monovalente, R^9 es un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo substituido, M es silicio o estaño, y x es un número entero de 2 a 10, y en la que R^7, R^8, y R^9 son grupos orgánicos no-Zerewitinoff.

2. El método de la reivindicación 1, en el que R^5 y R^6 cada uno independientemente son grupos alcoxi, y en el que R^7, R^8 y R^9 son grupos orgánicos no Zerewitinoff.

3. Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que M es un átomo de silicio.

4. Un método según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que el compuesto de funcionalización se selecciona del grupo que consiste en aminodialcoxisilanos cíclicos, aminodialcoxiestannanos cíclicos, aminodialquilsilanos cíclicos, aminodialquilestannanos cíclicos, aminoalquilalcoxisilanos cíclicos, aminoalquilalcoxiestannanos cíclicos, y sus mezclas.

5. Un método según la reivindicación 4, en el que el compuesto de funcionalización se selecciona del grupo que consiste en

N-metil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano,

N-etil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano,

N-metil-aza-2,2-dietoxisilaciclopentano,

N-etil-aza-2,2-dietoxisilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2,2-dietoxisilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2,2-dietoxisilaciclopentano,

N-metil-aza-2,2-dipropoxisilaciclopentano,

N-etil-aza-2,2-dipropoxisilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2,2-dipropoxisilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2,2-dipropoxisilaciclopentano,

N-metil-aza-2,2-dibutoxisilaciclopentano,

N-etil-aza-2,2-dibutoxisilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2,2-dibutoxisilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2,2-dibutoxisilaciclopentano,

N-metil-aza-2-etoxi-2-metoxisilaciclopentano,

N-etil-aza-2-butoxi-2-etoxisilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-metoxi-2-propoxisilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2-propoxi-2-etoxisilaciclopentano,

N-metil-aza-2-butoxi-2-metoxisilaciclopentano,

N-etil-aza-2-propoxi-2-etoxisilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-butoxi-2-propoxisilaciclopentano, y N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etoxisilaciclopentano.

6. Un método según la reivindicación 4, en el que el compuesto de funcionalización se selecciona del grupo que consiste en

N-metil-aza-2,2-dimetilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2,2-dimetilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2,2-dimetilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2,2-dimetilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2,2-dietilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2,2-dietilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2,2-dietilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2,2-dietilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2,2-dipropilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2,2-dipropilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2,2-dipropilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2,2-dipropilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2,2-dibutilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2,2-dibutilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2,2-dibutilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2,2-dibutilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2-etil-2-metilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2-butil-2-etilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-metil-2-propilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2-propil-2-etilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2-butil-2-metilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2-propil-2-etilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-butil-2-propilsilaciclopentano, y N-n-butil-aza-2-metil-2-etilsilaciclopentano.

7. Un método según la reivindicación 4, en el que el compuesto de funcionalización se selecciona del grupo que consiste en

N-metil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2-metoxi-2-metilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2-etoxi-2-etilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2-propoxi-2-propilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2-propoxi-2-butilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2-propoxi -2-butilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-propoxi-2-butilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2-propoxi-2-butilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2-etoxi-2-metilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2-butoxi-2-etilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-metoxi-2-propilsilaciclopentano,

N-n-butil-aza-2-propoxi-2-etilsilaciclopentano,

N-metil-aza-2-butoxi-2-metilsilaciclopentano,

N-etil-aza-2-propoxi-2-etilsilaciclopentano,

N-n-propil-aza-2-butoxi-2-propilsilaciclopentano, y N-n-butil-aza-2-metoxi-2-etilsilaciclopentano.

8. Un método según la reivindicación 4, en el que el compuesto de funcionalización es N-metil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano.

9. Un método según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que R^9 es un grupo hidrocarbilo seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo substituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo substituido, arilo, alilo, arilo substituido, aralquilo, alcarilo, y alquinilo.