

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 435**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2006 E 06732015 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 1873168**

54 Título: **Copolímero de dieno conjugado modificado, composiciones de caucho y neumáticos**

30 Prioridad:

15.04.2005 JP 2005118790

19.04.2005 JP 2005121184

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

01.04.2013

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)

10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU

TOKYO 104-8340, JP

72 Inventor/es:

KURAZUMI, JUNKO;

SUZUKI, EIJU y

OZAWA, YOICHI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 435 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

Copolímero de dieno conjugado modificado, composiciones de caucho y neumáticos.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un polímero de dieno conjugado modificado, una composición de caucho y un neumático. En particular, la presente invención se refiere a un polímero de dieno conjugado modificado que está modificado eficazmente con un compuesto específico que contiene un elemento lantánido de las tierras raras y que interactúa con negro de humo, sílice y otras cargas inorgánicas, y tiene un alto contenido de enlaces cis-1,4 y una alta eficacia de modificación terminal, a una composición de caucho que contiene el polímero de dieno conjugado modificado, que puede dar neumáticos que exhiben baja acumulación de calor y excelentes características de rotura y resistencia a la abrasión, y que exhibe una alta facilidad de trabajo en fábrica, y a un neumático que comprende la composición de caucho y que tiene las características descritas anteriormente.

Antecedentes de la técnica

15 En los últimos años, los requerimientos para vehículos eficientes en consumo de combustible han sido más severos, junto con la normativa global de emisiones de dióxido de carbono en respuesta a las necesidades sociales de ahorro de energía y al creciente interés en las cuestiones medioambientales. Para cumplir tales requerimientos, se necesitan neumáticos que exhiban baja resistencia a la rodadura. Aunque se ha estudiado la optimización de la estructura del neumático como un medio que disminuye la resistencia a la rodadura de los neumáticos, el medio más típico es usar materiales que exhiban una acumulación de calor más baja en las composiciones de caucho.

20 El 1,4-polibutadieno de alto cis que se prepara por polimerización usando un catalizador que contiene un elemento lantánido de las tierras raras se usa como uno de los componentes del caucho en la composición de caucho, porque es un polímero lineal que tiene generalmente un pequeño número de estructuras ramificadas, tiene un contenido de cis más alto que los polibutadienos de alto cis convencionales preparados por polimerización usando un catalizador que contiene principalmente cobalto, níquel o titanio, y exhibe una alta resistencia a la abrasión, resistencia a la acumulación de calor y resistencia a la fatiga.

25 Además, se han realizado continuamente estudios para aumentar el contenido de cis del polibutadieno. Por ejemplo, se sabe que la polimerización de butadieno usando un sistema catalítico compuesto por un complejo de metaloceno de un compuesto de gadolinio da un polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de enlaces cis-1,4 significativamente alto. Por desgracia, dado que este polímero que tiene un contenido de enlaces cis-1,4 tiene una distribución de pesos moleculares significativamente estrecha, de 1,5 o menos, las composiciones de caucho que contienen este polímero exhiben facilidad de trabajo y características de amasado pobres, dando como resultado propiedades mecánicas insatisfactorias (por ejemplo, véase el Documento 1 no de patente).

30 Por otro lado, a fin de formular composiciones de caucho que tienen una baja acumulación de calor, se han desarrollado muchas técnicas para potenciar la dispersión de las cargas usadas en las composiciones de caucho. Entre ellas, el método más típico en una reciente tendencia es la modificación del extremo activo de polimerización de un polímero de dieno preparado por polimerización aniónica usando un compuesto orgánico de litio con un grupo funcional que puede interactuar con las cargas.

35 Por ejemplo, está descrita una combinación de uso de negro de humo como carga y modificación de extremos activos de polimerización usando un compuesto de estaño (por ejemplo, véase el Documento de Patente 1) y una combinación de uso de negro de humo e introducción de grupos amino en extremos activos de polimerización (por ejemplo, véase el Documento de Patente 2).

También, se sabe que se pueden preparar polímeros vivos mediante polimerización por coordinación usando un catalizador que contiene un compuesto lantánido de las tierras raras, y se está investigando la modificación de los polímeros resultantes con agentes de acoplamiento o modificadores específicos (por ejemplo, véanse los Documentos de Patente 3 a 5).

45 Sin embargo, los extremos vivos generados usando el catalizador que contiene compuestos lantánidos de las tierras raras conocidos tienen una baja actividad, esto es, la eficacia de modificación terminal es de varias decenas de porcentaje como máximo, aunque se han descrito recientemente técnicas que consiguen una eficacia de modificación terminal menor que 75% (por ejemplo, véase el Documento de Patente 6). Aunque se han reportado varios ejemplos de polimerización con altas características vivas, ningún ejemplo consigue la compatibilidad de un alto grado de control de la microestructura y una alta tasa de conversión. Estas técnicas pueden conseguir los objetos descritos anteriormente hasta cierto punto; sin embargo, se espera una mejora adicional para conseguir el bajo consumo de combustible requerido en el mercado.

[Documento de Patente 1] Publicación de solicitud de patente japonesa examinada N° 5-87530

[Documento de Patente 2] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 62-207342

[Documento de Patente 3] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 63-178102

[Documento de Patente 4] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 5-59103

[Documento de Patente 5] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 63-297403

[Documento de Patente 6] Solicitud de patente internacional WO 95/04090

5 [Documento no de Patente 1] Macromol. Rapid Commun. 2003, Vol. 24, pp. 179-184.

La patente europea EP 1449837 describe un procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado que comprende modificar un polímero que tiene extremos de cadena activos que se obtiene polimerizando un monómero basado en dieno.

10 El documento JP 2001-139633 describe un procedimiento para producir un polímero de dieno conjugado usando un catalizador de un material compuesto de elementos de las tierras raras.

El documento JP 2011-098015 describe un procedimiento para producir un polímero de dieno conjugado usando un catalizador de un material compuesto de elementos de las tierras raras que comprende un compuesto orgánico de un elemento de las tierras raras.

Descripción de la invención

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar un polímero de dieno conjugado modificado que se prepara modificando un polímero terminalmente activo preparado usando un catalizador que contiene un compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras, tiene un contenido de enlaces cis-1,4 significativamente alto y una eficacia de modificación terminal de un valor específico o más, o un polímero de dieno conjugado modificado que tiene una
 20 eficacia de modificación terminal significativamente alta y un intervalo específico de contenido de enlaces cis-1,4. Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de caucho que comprende el polímero de dieno conjugado modificado y puede dar un neumático que exhibe una baja acumulación de calor, excelentes características de rotura y alta resistencia a la abrasión, y un neumático que comprende la composición de caucho y que exhibe estas características.

25 Como resultado de un estudio intensivo a fin de conseguir los objetos, los inventores descubrieron que una composición de caucho que comprende un polímero de dieno conjugado modificado preparado por modificación de un polímero con un modificador específico, siendo el polímero preparado por polimerización de un compuesto de dieno conjugado usando un catalizador que contiene un compuesto de un metal lantánido de las tierras raras en un disolvente orgánico y que tiene un sitio organometálico activo, teniendo el polímero de dieno conjugado modificado una eficacia de modificación de un valor específico o más y un contenido de cis-1,4 significativamente alto en el
 30 resto de dieno conjugado de un valor específico o más según un método de medida específico, o teniendo una eficacia de modificación significativamente alta de un valor específico o más, un intervalo específico de contenido de cis-1,4 en el resto de dieno conjugado según un método de medida específico, interactuando altamente el polímero de dieno conjugado modificado con negro de humo y cargas inorgánicas y teniendo una distribución de pesos moleculares específica, exhibe una excelente facilidad de trabajo en fábrica y da un neumático que exhibe baja
 35 acumulación de calor, excelentes características de rotura y resistencia a la abrasión. La presente invención se completó bajo tal descubrimiento.

La presente invención proporciona los siguientes Aspectos:

(1) Un polímero de dieno conjugado modificado que es obtenible por polimerización de un compuesto de dieno conjugado usando un catalizador que contiene un compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras en un
 40 disolvente orgánico y modificando después el polímero resultante que tiene un sitio organometálico activo con un modificador, en donde la eficacia de modificación no es menor que 15% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface la relación (I):

$$\text{contenido de enlaces cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I),$$

o la eficacia de modificación no es menor que 75% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface la relación (II):

45
$$94,00 (\%) \leq \text{contenido de enlaces cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II),$$

en donde el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se obtiene midiendo el espectro de transmitancia FT-IR de la disolución del polímero de dieno conjugado en disulfuro de carbono (5 mg/ml), con una celda de blanco de disulfuro de carbono,
 50 siendo el contenido de enlaces cis-1,4, el contenido de trans-1,4, y el contenido de enlaces vinilo determinados a partir de las siguientes relaciones (XV), (XVI) y (XVII):

$$(\text{contenido de enlaces cis-1,4}) = e/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XV)$$

$$(\text{contenido de trans-1,4}) = f/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (\text{XVI})$$

$$(\text{contenido de enlaces vinilo}) = g/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (\text{XVII})$$

en donde a es un máximo cercano a 1130 cm⁻¹, b es un mínimo cercano a 967 cm⁻¹, c es un mínimo cercano a 911 cm⁻¹ y d es un mínimo cercano a 736 cm⁻¹, en el espectro, y e, f y g se derivan de la siguiente matriz (XIV):

5 [Ecuación 1]

$$\begin{bmatrix} 1,7455 & 0 & -0,0151 \\ -0,0454 & 0,4292 & -0,0129 \\ -0,007 & 0 & 0,3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \dots (\text{XIV})$$

10 (2) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (1), en donde en el polímero modificado preparado por modificación del polímero que tiene el sitio organometálico activo, la eficacia de modificación no es menor que 40% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface la relación (I):

$$\text{contenido de enlaces cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (\text{I}),$$

o la eficacia de modificación no es menor que 75% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface la relación (II):

$$94,00 (\%) \leq \text{contenido de enlaces cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (\text{II}).$$

15 (3) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (1) o el Aspecto (2), en donde en el polímero modificado preparado por modificación del polímero que tiene el sitio organometálico activo, la eficacia de modificación no es menor que 40% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface las relaciones (I) y (III):

$$\text{contenido de enlaces cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (\text{I}),$$

$$20 \text{ contenido de enlaces vinilo} \leq 0,75 \times (\text{contenido de enlaces cis-1,4}) - 73,25 (\%) \dots (\text{III}),$$

o la eficacia de modificación no es menor que 75% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface la relación (II):

$$94,00 (\%) \leq \text{contenido de enlaces cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (\text{II}).$$

25 (4) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (3), en donde la microestructura medida por la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface las relaciones (I) y (IV):

$$\text{contenido de enlaces cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (\text{I}),$$

$$\text{contenido de enlaces vinilo} \leq 0,35 \dots (\text{IV}).$$

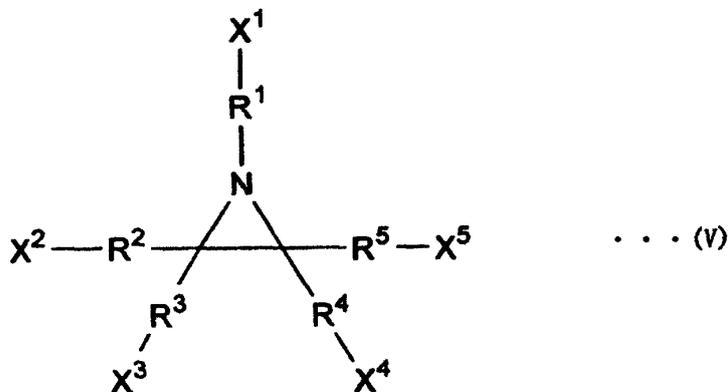
30 (5) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (4), en donde el polímero que tiene el sitio organometálico activo es un polímero terminalmente activo.

35 (6) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (5), en donde el polímero que tiene el sitio organometálico activo se deja reaccionar con un compuesto (modificador) que tiene un grupo funcional capaz de hacer una reacción de sustitución o adición con el sitio organometálico activo y que no contiene un protón activo que desactive el sitio organometálico activo, de este modo el grupo funcional es incorporado o el peso molecular es aumentado por acoplamiento.

40 (7) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (6), en donde el modificador tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo azaciclopropano, grupos cetona, grupos carboxilo, grupos tiocarboxilo, carbonatos, anhídridos carboxílicos, sales metálicas de ácidos carboxílicos, haluros de ácido, grupos urea, grupos tiourea, grupos amido, grupos tioamido, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos haloisociano, grupos epoxi, grupos tioepoxi, grupos imino, y un enlace M-Z (donde M es Sn, Si, Ge o P, y Z es un átomo de halógeno) y no contiene ningún protón activo ni sal de onio que desactive el sitio organometálico activo.

(8) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (6) o (7), en donde el modificador es al menos un compuesto (a) representado por la fórmula general (V):

[Fórmula química 1]



5 donde cada uno de X^1 a X^5 representan un grupo funcional monovalente que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno o halógeno, grupos carbonilo, grupos tiocarbonilo, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos epoxi, grupos tioepoxi, grupos halosililo, grupos hidrocarbiloisililo y grupos sulfonilo, y que no contiene ningún protón activo ni sal de onio; X^1 a X^5 pueden ser los mismos o diferentes, a
 10 condición de que al menos uno de X^1 a X^5 no sea un átomo de hidrógeno; R^1 a R^5 representan independientemente un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente que tiene 1 a 18 átomos de carbono; y una pluralidad de anillos de aziridina pueden estar unidos por medio de cualquiera de X^1 a X^5 y R^1 a R^5 .

(9) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (8), en donde el compuesto (a) no satisface simultáneamente X^1 = átomo de hidrógeno y R^1 = enlace simple en la fórmula general (V).

15 (10) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (7), en donde el modificador es al menos uno seleccionado de los siguientes compuestos (b) a (h):

compuesto (b): un compuesto organometálico halogenado, compuesto de haluro metálico, o compuesto organometálico representado por $R^6_nM^iZ_{4-n}$, M^iZ^4 , M^iZ^3 , $R^7_nM^i(-R^8-COOR^9)_{4-n}$, o $R^7_nM^i(-R^8-COR^9)_{4-n}$, donde R^6 a R^8 pueden ser los mismos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono; R^9 es un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono y que contiene opcionalmente un
 20 grupo carbonilo o éster en una cadena lateral; M^i es un átomo de estaño, silicio, germanio o fósforo; Z es un átomo de halógeno; y n es un número entero de 0 a 3;

compuesto (c): un compuesto de heterocumuleno que contiene un enlace $Y=C=Y'$ (donde Y es un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre; e Y' es un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre) en la molécula;

compuesto (d): un compuesto heterocíclico que tiene un enlace representado por la fórmula general (VI):

25 [Fórmula química 2]

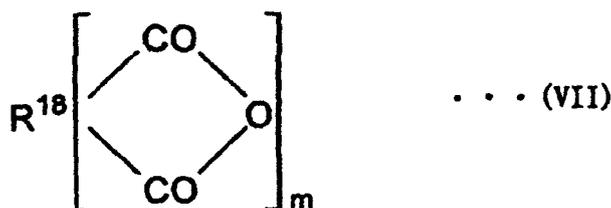


(donde Y' es un átomo de oxígeno o azufre) en la molécula;

compuesto (e): un compuesto de haloisociano;

30 compuesto (f): un ácido carboxílico, haluro de ácido, éster, éster carbónico, o anhídrido de ácido representado por $R^{10}-(COOH)_m$, $R^{11}(COZ)_m$, $R^{12}-(COO-R^{13})$, $R^{14}-OCOO-R^{15}$, $R^{16}-(COOCO-R^{17})_m$, o la fórmula general (VII):

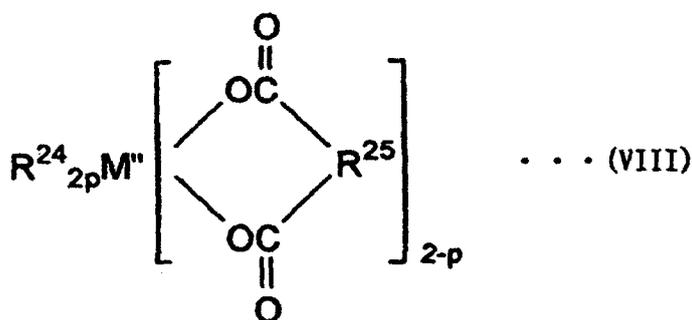
[Fórmula química 3]



(donde R¹⁰ a R¹⁸ pueden ser los mismos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 50 átomos de carbono; Z es un átomo de halógeno; y m es un número entero de 1 a 5;

- 5 compuesto (g): una sal metálica de ácido carboxílico representada por R¹⁹_kM''(OCOR²⁰)_{4-k}, R²¹_kM''(OCO-R²²-COOR²³)_{4-k}, o la fórmula general (VIII):

[Fórmula química 4]

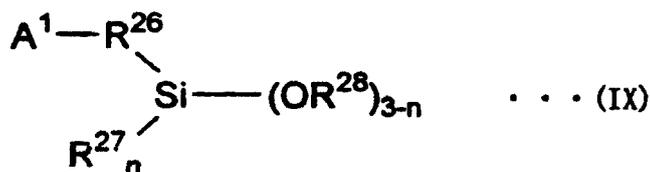


(donde R¹⁹ a R²⁵ pueden ser los mismos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono; M'' es un átomo de estaño, silicio o germanio; y k es un número entero de 0 a 3); y

- 10 compuesto (h): una aminocetona N-sustituída, una aminotiocetona N-sustituída, un aminoaldehído N-sustituído, un aminotioaldehído N-sustituído, o un compuesto que tiene un enlace -C(=M)-N< (M representa un átomo de oxígeno o azufre) en la molécula.

- 15 (11) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (7), en donde el modificador (i) es al menos uno seleccionado de compuestos de hidrocarbiloxisilano representados por la fórmula general (IX):

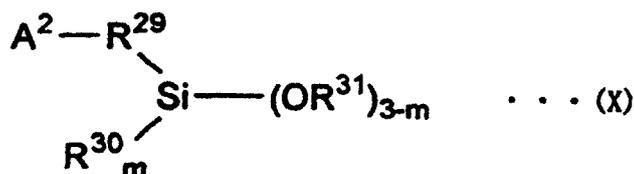
[Fórmula química 5]



- 20 [donde A¹ es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en (tio)epoxis, (tio)isocianatos, (tio)cetonas, (tio)aldehídos, iminas, amidas, ésteres de isocianurato de trihidrocarbilo, ésteres (tio)carboxílicos, sales de metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo de ésteres (tio)carboxílicos, anhídridos carboxílicos, haluros carboxílicos, y ésteres de carbonato de dihidrocarbilo; R²⁶ es un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente inactivo; R²⁷ y R²⁸ representan independientemente un grupo hidrocarbonado alifático monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono; n es un número entero de 0 a 2; si una pluralidad de OR²⁸ están presentes, los OR²⁸ pueden ser los mismos o diferentes; y un protón activo o sal de onio no está contenido en la molécula] y condensados parciales de los mismos.

- 25 (12) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (11), donde el modificador (i) comprende un compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por la fórmula general (IX) y un compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por la fórmula general (X):

- 30 [Fórmula química 6]

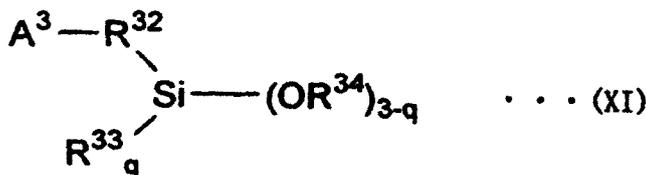


[donde A² es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de aminas terciarias cíclicas, aminas terciarias acíclicas, piridina, sulfuros, multisulfuros y nitrilos; R²⁹ es un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente inactivo; R³⁰ y R³¹ representan independientemente un grupo hidrocarbonado alifático monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono; m es un número entero de 0 a 2; si una pluralidad de OR³¹ están presentes, los OR³¹ pueden ser los mismos o diferentes; y un protón activo o sal de onio no está contenido en la molécula] y/o condensados parciales de los mismos.

5 (13) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (11) o (12), preparado añadiendo un promotor de condensación durante y/o después de la primera reacción de modificación con el compuesto de hidrocarbiloxisilano del modificador (i).

10 (14) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (11) a (13), en donde después de la primera modificación del extremo activo con el compuesto de hidrocarbiloxisilano I representado por la fórmula general (IX), el polímero de dieno se deja reaccionar además con otro compuesto de hidrocarbiloxisilano II que comprende al menos uno seleccionado de un compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por la fórmula general (X) y/o un condensado parcial del mismo y un compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por la fórmula general (XI):

[Fórmula química 7]



20 [donde A³ es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, tioles, aminas primarias y sales de onio de las mismas, aminas secundarias cíclicas y sales de onio de las mismas, aminas secundarias acíclicas y sales de onio de las mismas, sales de onio de aminas terciarias cíclicas, sales de onio de aminas terciarias acíclicas, un grupo que tiene un enlace Sn de arilo o bencilo, sulfonilo, sulfínico y nitrilo; R³² es un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente inactivo; R³³ y R³⁴ representan independientemente un grupo hidrocarbonado alifático monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono; q es un número entero de 0 a 2; y si una pluralidad de OR³⁴ están presentes, los OR³⁴ pueden ser los mismos o diferentes] y/o un condensado parcial del mismo en presencia de un promotor de condensación.

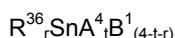
25 (15) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (14), en donde el promotor de condensación comprende agua y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos metálicos representados por los siguientes puntos (1) a (3):

30 (1) un carboxilato de estaño(II) que tiene 3 a 30 átomos de carbono



35 [donde cada uno de los R³⁵ son un grupo orgánico que tiene 2 a 19 átomos de carbono y pueden ser los mismos o diferentes],

(2) un compuesto de estaño(IV) representado por la siguiente fórmula:



40 [donde r es un número entero de 1 a 3; t es un número entero de 1 o 2; t+r es un número entero de 3 o 4; R³⁶ es un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 1 a 30 átomos de carbono, B¹ es un grupo hidroxilo o átomo de halógeno; A⁴ es un grupo siloxi que está trisustituido en total por [1] un grupo carboxilo que tiene 2 a 30 átomos de carbono, [2] un grupo α,γ-dionilo que tiene 5 a 30 átomos de carbono, [3] un grupo hidrocarbiloxi que tiene 3 a 30 átomos de carbono, y [4] un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y/o un grupo hidrocarbiloxi que tiene 1 a 20 carbonos (pueden ser los mismos o diferentes); si una pluralidad de A⁴ están presentes, los A⁴ pueden ser los

mismos o diferentes],

(3) un compuesto de titanio(IV) representado por la siguiente fórmula:



[donde x es un número entero de 2 o 4; A⁵ es [1] un grupo hidrocarbiloxi que tiene 3 a 30 átomos de carbono, [2] un grupo siloxi que está trisustituido en total por un grupo alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono y/o un grupo hidrocarbiloxi que tiene 1 a 20 carbonos; si una pluralidad de A⁵ están presentes, los A⁵ pueden ser los mismos o diferentes; y B² es un grupo α,γ-dionilo que tiene 5 a 30 átomos de carbono].

(16) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (7), en donde el modificador (j) es al menos uno seleccionado de los compuestos representados por la fórmula general (XII) o (XIII):

[Fórmula química 8]



(XII)

(XIII)

donde Z es un sustituyente para reaccionar o interactuar con una carga orgánica o inorgánica; R³⁷ es un enlace simple o un grupo orgánico divalente; R³⁸ es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R³⁹ o R⁴⁰; R³⁹ es un enlace simple, un grupo orgánico divalente o un grupo orgánico trivalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R³⁸, R⁴⁰ o R⁴¹; R⁴⁰ es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R³⁸, R³⁹ o R⁴¹; y R⁴¹ es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R³⁸, R³⁹ o R⁴⁰, a condición de que cada grupo unido al carbono del imino esté unido por medio de un átomo de carbono y R³⁷, R³⁸, R³⁹, R⁴⁰, R⁴¹ y Z sea un sustituyente que no protone a un polímero vivo.

(17) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (16), en donde Z es un grupo aminofenilo N,N-disustituido, grupo imino, o grupo amino cíclico.

(18) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (16) o (17), en donde el modificador (j) comprende dimetilaminobenciliden-etilamina o dietilaminobenciliden-butilamina; dimetilaminobenciliden-anilina, dimetilaminobenciliden-n-butilnilina, dimetilaminobenciliden-dodecilnilina, dimetilaminobenciliden-metoxianilina, dimetilaminobenciliden-dimetilaminoanilina, bis(dimetilaminofenil)metiliden-butilamina,

bis(dimetilaminofenil)metiliden-n-octilamina, bis(dietilaminofenil)metiliden-butilamina, bis(dietilaminofenil)metiliden-n-octilamina, benciliden-dimetilaminoanilina, metoxibenciliden-dimetilaminoanilina, 1-metil-4-penten-2-il-metiliden-dimetilnilina, 1,3-dimetilbutiliden-dimetilnilina, o una mezcla de los mismos; o fenilenbis(dimetilaminobenciliden-amina); benciliden(1-hexametilenimino)anilina, benciliden(1-pirrolidino)anilina, dimetilaminobenciliden(1-hexametilenimino)anilina, dimetilaminobenciliden(1-pirrolidino)anilina, (1-hexametilenimino)benciliden-anilina, (1-pirrolidino)benciliden-anilina, benciliden((3-(1-metil)pirrolidino)metil)anilina, ((4-n-butil-1-piperazino)metil)benciliden-anilina, ((3-(1-metil)pirrolidino)metil)benciliden-anilina, o una mezcla de los mismos.

(19) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (18), preparado polimerizando un monómero que comprende un dieno conjugado a una temperatura de 25°C en presencia de un sistema catalítico que comprende:

componente (A): un compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras de número atómico 57 a 71 en la tabla periódica o un producto de reacción del mismo con una base de Lewis,

componente (B): un compuesto orgánico de aluminio representado por $AlR^{42}R^{43}R^{44}$, donde R⁴² y R⁴³ pueden ser los mismos o diferentes, y son cada uno un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 10 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; R⁴⁴ es un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 10 átomos de carbono; y R⁴² puede ser el mismo o diferente de R⁴³ y R⁴⁴, y

componente (C): al menos uno de un ácido de Lewis, un complejo de un haluro metálico con una base de Lewis, y un compuesto orgánico que contiene halógeno activo.

(20) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (19), en donde el compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras en el componente (A) es una sal de neodimio soluble en un disolvente hidrocarbonado.

- (21) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (20), en donde el compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras en el componente (A) es una sal de carboxilato de neodimio ramificado o un producto de reacción de la sal con una base de Lewis.
- 5 (22) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (19) a (21), en donde el sistema catalítico comprende además aluminóxano como componente (D).
- (23) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (22), en donde el sistema catalítico se prepara preliminarmente en presencia de los componentes (A), (B), (C) y (D), y el dieno conjugado.
- 10 (24) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (23), en donde la relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderal (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn) está en el intervalo de 1,6 a 3,5.
- (25) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (24), que comprende 80 a 100 por ciento en masa de unidad monomérica de 1,3-butadieno y 20 a 0 por ciento en masa de otra unidad monomérica copolimerizable con 1,3-butadieno.
- 15 (26) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (25), que consiste en la unidad monomérica de 1,3-butadieno.
- (27) El polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (26), en donde el peso molecular medio numérico (Mn) está en el intervalo de 100.000 a 500.000.
- (28) El polímero de dieno conjugado modificado según el Aspecto (27), en donde el peso molecular medio numérico (Mn) está en el intervalo de 150.000 a 300.000.
- 20 (29) Una composición de caucho que comprende el polímero de dieno conjugado modificado según uno cualquiera de los Aspectos (1) a (28) en una cantidad de al menos 10 por ciento en masa del componente de caucho entero.
- (30) La composición de caucho según el Aspecto (29), que comprende además una carga en una cantidad de al menos 10 partes en masa en base a 100 partes en masa de componente de caucho.
- (31) La composición de caucho según el Aspecto (29) o (30), que es reticulable con azufre.
- 25 (32) Un neumático que comprende la composición de caucho según uno cualquiera de los Aspectos (29) a (31).

Breve descripción del dibujo

La Fig. 1 es un gráfico de una curva de calibración para determinar la eficacia de modificación terminal en una realización acorde con la presente invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 30 El polímero de dieno conjugado modificado acorde con la presente invención es obtenible por modificación de un polímero que tiene un sitio organometálico activo con un modificador. El polímero que tiene el sitio organometálico activo se prepara por polimerización de un monómero de dieno conjugado en un disolvente orgánico usando un catalizador que contiene un compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras, más específicamente, un catalizador que contiene un compuesto de tierra rara específico, un compuesto de aluminio orgánico y un compuesto halogenado, en un entorno de baja temperatura. En este polímero modificado, la eficacia de modificación terminal no debe ser menor que 15%, y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado determinado por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier debe satisfacer la siguiente relación (I):
- 35

$$\text{contenido de enlaces cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I)$$

- 40 en donde el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se obtiene midiendo el espectro de transmitancia FT-IR de la disolución del polímero de dieno conjugado en disulfuro de carbono (5 mg/ml), con una celda de blanco de disulfuro de carbono, siendo el contenido de enlaces cis-1,4, el contenido de trans-1,4 y el contenido de enlaces vinilo determinados a partir de las siguientes relaciones (XV), (XVI) y (XVII):

$$(\text{contenido de enlaces cis-1,4}) = e/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XV)$$

- 45
- $$(\text{contenido de trans-1,4}) = f/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XVI)$$

$$(\text{contenido de enlaces vinilo}) = g/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XVII)$$

en donde a es un máximo cercano a 1130 cm^{-1} , b es un mínimo cercano a 967 cm^{-1} , c es un mínimo cercano a 911 cm^{-1} , y d es un mínimo cercano a 736 cm^{-1} , en el espectro, y e, f y g se derivan de la siguiente matriz (XIV):

[Ecuación 1]

$$\begin{bmatrix} 1,7455 & 0 & -0,0151 \\ -0,0454 & 0,4292 & -0,0129 \\ -0,007 & 0 & 0,3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \dots (XIV)$$

5 La eficacia de modificación terminal del polímero de dieno conjugado modificado de la presente invención, que está en base al número molar de los grupos modificados interactivos con negro de humo, sílice y otras cargas inorgánicas al número molar de las moléculas de polímero, no es menor que 15%, preferiblemente no menor que 40%, y más preferiblemente no menor que 80%. La medida de la eficacia de modificación terminal se describirá más adelante.

El contenido de enlaces cis-1,4 representado por la relación (I) del polímero no es menor que 98,0%, y preferiblemente no menor que 99%.

10 Preferiblemente, el polímero de dieno conjugado modificado satisface simultáneamente la relación (I) y la siguiente relación (III) sobre el contenido de enlaces vinilo:

$$\text{contenido de enlaces vinilo} \leq 0,75 \times (\text{contenido de enlaces cis-1,4}) - 73,25 (\%) \dots (III)$$

Más preferiblemente, el polímero satisface simultáneamente la siguiente relación (IV) sobre el contenido de enlaces vinilo:

15
$$\text{contenido de enlaces vinilo} \leq 0,35 \dots (IV)$$

El polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de enlaces vinilo que excede de 1,7% exhibe una baja cristalinidad de elongación, y contribuye menos a la mejora en la resistencia a la abrasión, resistencia a la rotura, y resistencia al ozono de las composiciones de caucho. Se cree que los segmentos vinílicos, que son más voluminosos que los segmentos trans, alteran más significativamente la estructura cristalina por segmento.

20 El polímero de dieno conjugado modificado que tiene una eficacia de modificación no menor que 15%, un alto contenido de enlaces cis-1,4 y un bajo contenido de enlaces vinilo, y que exhibe una cristalinidad de elongación significativamente alta da una composición de caucho y un neumático que exhiben baja acumulación de calor, bajas características de fallo, alta resistencia a la rotura y alta resistencia a la abrasión.

25 Alternativamente, la eficacia de modificación terminal del polímero de dieno conjugado modificado de la invención no debe ser menor que 75%, y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado determinado por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier debe satisfacer la siguiente relación (II):

$$94,00 (\%) \leq \text{contenido de enlaces cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II),$$

30 en donde el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se obtiene midiendo el espectro de transmitancia FT-IR de la disolución del polímero de dieno conjugado en disulfuro de carbono (5 mg/ml), con una celda de blanco de disulfuro de carbono, siendo el contenido de enlaces cis-1,4, el contenido de trans-1,4, y el contenido de enlaces vinilo determinados a partir de las siguientes relaciones (XV), (XVI) y (XVII):

$$(\text{contenido de enlaces cis-1,4}) = e/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XV)$$

$$(\text{contenido de trans-1,4}) = f/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XVI)$$

35
$$(\text{contenido de enlaces vinilo}) = g/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XVII)$$

en donde a es un máximo cercano a 1130 cm⁻¹, b es un mínimo cercano a 967 cm⁻¹, c es un mínimo cercano a 911 cm⁻¹ y d es un mínimo cercano a 736 cm⁻¹, en el espectro, y e, f y g se derivan de la siguiente matriz (XIV):

[Ecuación 1]

$$\begin{bmatrix} 1,7455 & 0 & -0,0151 \\ -0,0454 & 0,4292 & -0,0129 \\ -0,007 & 0 & 0,3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \dots (XIV)$$

5 El polímero de dieno conjugado modificado de la invención que tiene una eficacia de modificación no menor que 75% y preferiblemente no menor que 90%, y un contenido de enlaces cis-1,4 dentro del intervalo de la relación (II) también da una composición de caucho y un neumático que exhibe bajas características de fallo, alta resistencia a la abrasión, y particularmente una baja acumulación de calor.

El contenido de enlaces cis-1,4 y el contenido de enlaces vinilo que especifican al polímero de dieno conjugado de la presente invención se determinan por espectroscopía FT-IR, como sigue:

[Análisis de la microestructura por FT-IR]

10 El espectro de transmitancia de FT-IR de la disolución del polímero de dieno conjugado en disulfuro de carbono (5 mg/ml) se mide con una celda de blanco de disulfuro de carbono, siendo el contenido de enlaces cis-1,4, el contenido de trans-1,4 y el contenido de enlaces vinilo determinados a partir de las siguientes relaciones (XV), (XVI) y (XVII):

$$\text{(contenido de enlaces cis-1,4)} = e/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XV)$$

$$\text{(contenido de trans-1,4)} = f/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XVI)$$

15
$$\text{(contenido de enlaces vinilo)} = g/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XVII)$$

donde a es un máximo cercano a 1130 cm⁻¹, b es un mínimo cercano a 967 cm⁻¹, c es un mínimo cercano a 911 cm⁻¹, y d es un mínimo cercano a 736 cm⁻¹, en el espectro, y e, f y g se derivan de la siguiente matriz (XIV):

[Ecuación 1]

$$\begin{bmatrix} 1,7455 & 0 & -0,0151 \\ -0,0454 & 0,4292 & -0,0129 \\ -0,007 & 0 & 0,3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \dots (XIV)$$

20 En el espectro, el máximo a cercano a 1130 cm⁻¹ representa la línea de base, el mínimo b cercano a 967 cm⁻¹ representa el enlace trans-1,4, el mínimo c cercano a 911 cm⁻¹ representa el enlace vinilo y el mínimo d cercano a 736 cm⁻¹ representa el enlace cis-1,4.

25 En el análisis tradicional de la microestructura de las unidades monoméricas en el polímero de dieno conjugado modificado, el contenido de enlaces cis-1,4, el contenido de trans-1,4 y el contenido de enlaces vinilo han sido determinados por ¹H-NMR y ¹³C-NMR. La espectroscopía ¹³C-NMR subestima el contenido de enlaces vinilo comparado con el contenido real. Dado que el polímero de dieno conjugado de la invención se caracteriza por un contenido de enlaces cis-1,4 significativamente alto y un contenido de enlaces vinilo extremadamente bajo, el contenido de enlaces vinilo se determina por espectroscopía FT-IR, que permite la determinación con alta precisión del contenido de enlaces vinilo.

30 [Eficacia de modificación terminal]

La eficacia de modificación terminal se describe en detalle con referencia a la Fig. 1.

El eje vertical indica la relación UV/RI determinada por cromatografía de permeación sobre gel (GPC), donde UV representa un área de pico debida a la absorción UV por el modificador que reacciona con el polímero, y RI representa un área de pico debida al índice de refracción diferencial causado por el propio polímero.

35 El eje horizontal indica (1/Mn) x 10³, donde Mn representa el peso molecular medio numérico. En la Fig. 1, se prepara un BR (caucho de butadieno, por sus siglas en inglés) de bajo cis por polimerización aniónica con un catalizador de Li y se modifica con un modificador, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (en lo sucesivo, denominado

DEAB). Están representadas gráficamente tres relaciones UV/RI que tienen diferentes pesos moleculares medios numéricos M_n , y pueden ser aproximadas por una línea recta. Dado que un polímero polimerizado aniónicamente puede ser modificado completamente (100%), la relación UV/RI del BR de bajo cis es representada por A (100%) como sigue:

$$5 \quad UV(\text{Li-Br})/RI(\text{Li-Br}) = A$$

Además, están representados gráficamente cinco BR de alto cis que tienen diferentes pesos moleculares medios numéricos M_n , que se preparan mediante polimerización por coordinación usando un catalizador que contiene un compuesto de un metal lantánido de las tierras raras (Nd) y son modificados con DEAB, y pueden ser aproximados por una línea recta. Dado que las características vivas se pierden parcialmente durante la polimerización por coordinación, el polímero no puede ser modificado completamente. La modificación terminal en la presente invención se define como sigue:

$$Eficacia \text{ de modificación terminal} = B/A \times 100 (\%)$$

donde B es la relación UV/RI de este BR de alto cis representada por la siguiente relación:

$$UV(\text{Nd-Br})/RI(\text{Nd-Br}) = B$$

15 La eficacia de modificación terminal de la presente invención se puede calcular a partir de los valores A y B, que se determinan usando un BR de bajo cis que tiene el mismo peso molecular medio numérico que el del BR de alto cis.

La relación UV/RI verdadera se calcula restando un valor en la línea del polímero no modificado tratado con alcohol isopropílico mostrada en la Fig. 1, en la que la eficacia de modificación terminal de este polímero se fija a 0%. Los valores A y B se muestran en la Fig. 1.

20 Las tres líneas rectas mostradas en la Fig. 1 se pueden usar como curvas de calibración. Por ejemplo, si se conoce el peso molecular medio numérico M_n de un BR de alto cis, se puede calcular la eficacia de modificación terminal según la presente invención.

La Fig. 1 muestra que la eficacia de modificación terminal disminuye según aumenta el peso molecular medio numérico M_n , indicando menos modificación por parte del modificador.

25 Estas curvas de calibración se deben preparar para cada modificador.

[Modificador]

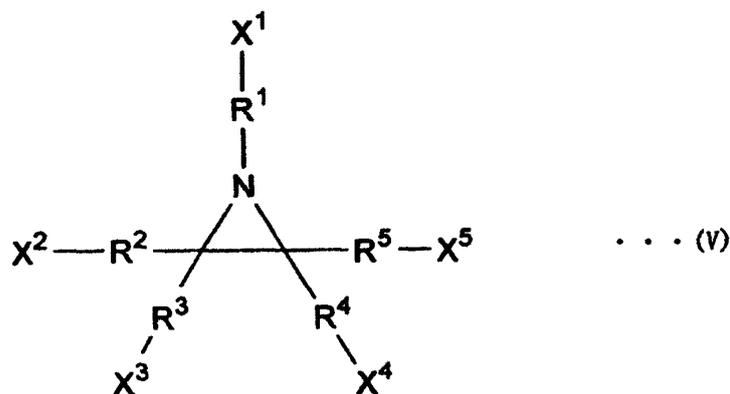
El modificador usado en la invención tiene un grupo funcional capaz de hacer una reacción de sustitución o una reacción de adición con el sitio organometálico activo del polímero, y no contiene un protón activo que desactive el sitio organometálico activo. El grupo funcional es incorporado en el polímero por la reacción con el modificador, o el peso molecular del polímero es aumentado por acoplamiento.

30 Preferiblemente, un modificador típico contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo azaciclopropano, grupos cetona, grupos carboxilo, grupos tiocarboxilo, carbonatos, anhídridos carboxílicos, sales metálicas de ácidos carboxílicos, haluros de ácido, grupos urea, grupos tiourea, grupos amido, grupos tioamido, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos haloisociano, grupos epoxi, grupos tioepoxi, grupos imino, y enlaces M-Z (donde M es Sn, Si, Ge o P, y Z es un átomo de halógeno), pero no contiene un protón activo ni una sal de onio que desactive el sitio organometálico activo.

Los componentes modificadores (a) a (j) usados en la presente invención se describen ahora en detalle.

El componente (a) dejado reaccionar con el sitio organometálico activo del polímero en la invención es un modificador representado por la fórmula general (V):

40 [Fórmula química 9]



En la fórmula (V), cada uno de X^1 a X^5 son un grupo funcional monovalente que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno o halógeno, grupos carbonilo, grupos tiocarbonilo, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos epoxi, grupos tioepoxi, grupos halosililo, grupos hidrocarbiloisililo, y grupos sulfoniloxi y que no contienen un protón activo o sal de onio; X^1 a X^5 pueden ser los mismos o diferentes, a condición de que al menos uno de ellos no sea un átomo de hidrógeno.

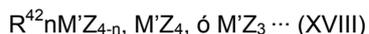
Cada uno de R^1 a R^5 representan independientemente un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente que tiene 1 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado divalente incluyen grupos alquileo C1 a C18, grupos alqueno C2 a C18, grupos arileno C6 a C18 y grupos aralquileo C7 a C18. Entre ellos se prefieren los grupos alquileo C1 a C18, y particularmente grupos alquileo C1 a C10. Los grupos alquileo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. En particular, se prefieren grupos lineales. Los ejemplos de grupos alquileo lineales incluyen un grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo hexametileno, grupo octametileno y grupo decametileno.

Alternativamente, puede estar unida una pluralidad de anillos de aziridina por medio de cualquiera de X^1 a X^5 y R^1 a R^5 .

Se prefiere que el modificador no satisfaga simultáneamente X^1 = átomo de hidrógeno y R^1 = enlace simple en la fórmula general (V).

Los ejemplos del modificador representados por la fórmula general (V) incluyen, pero no se limitan a, 1-acetilaziridina, 1-propionilaziridina, 1-butililaziridina, isovalerilaziridina, 1-pivaloilaziridina, 1-acetil-2-metilaziridina, 2-metil-1-propionilaziridina, 1-butilil-2-metilaziridina, 2-metil-1-isobutililaziridina, 2-metil-1-valerilaziridina, 1-isovaleril-2-metilaziridina, 2-metil-1-pivaloilaziridina, 3-(1-aziridinil)propionato de etilo, 3-(1-aziridinil)propionato de propilo, 3-(1-aziridinil)propionato de butilo, bis[3-(1-aziridinil)propionato] de etilenglicol, tris[3-(1-aziridinil)propionato] de trimetilolpropano, 3-(2-metil-1-aziridinil)propionato de etilo, 3-(2-metil-1-aziridinil)propionato de propilo, 3-(2-metil-1-aziridinil)propionato de butilo, bis[3-(2-metil-1-aziridinil)propionato] de etilenglicol, tris[3-(2-metil-1-aziridinil)propionato] de trimetilolpropano, bis[3-(1-aziridinil)propionato] de neopentilglicol, di(1-aziridinilcarbonil)metano, 1,2-di(1-aziridinilcarbonil)etano, 1,3-di(1-aziridinilcarbonil)propano, 1,4-di(1-aziridinilcarbonil)butano, 1,5-di(1-aziridinilcarbonil)pentano, di(2-metil-1-aziridinilcarbonil)metano, 1,2-di(2-metil-1-aziridinilcarbonil)etano, 1,3-di(2-metil-1-aziridinilcarbonil)propano, y 1,4-di(2-metil-1-aziridinilcarbonil)butano.

El componente modificador (b) que reacciona con el sitio organometálico activo unido al polímero en la presente invención es un compuesto organometálico halogenado o un compuesto de haluro metálico representado por la fórmula (XVIII):



donde R^{42} es un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono; M' es un átomo de estaño, átomo de silicio, átomo de germanio o átomo de fósforo; Z es un átomo de halógeno; n es un número entero de 0 a 3. Cuando M' es un átomo de estaño en la fórmula (XVIII), los ejemplos del componente (b) incluyen cloruro de trifenilestaño, cloruro de tributilestaño, cloruro de triisopropilestaño, cloruro de trihexilestaño, cloruro de trioctilestaño, dicloruro de difenilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dihexilestaño, dicloruro de dioctilestaño, tricloruro de fenilestaño, tricloruro de butilestaño, tricloruro de octilestaño y tetracloruro de estaño.

Cuando M' es un átomo de silicio en la fórmula (XVIII), los ejemplos del componente (b) incluyen trifenilclorosilano, trihexilclorosilano, trioctilclorosilano, tributilclorosilano, trimetilclorosilano, difenildiclorosilano, dihexildiclorosilano, dioctildiclorosilano, dibutildiclorosilano, dimetildiclorosilano, metildiclorosilano, fenilclorosilano, hexiltridiclorosilano, octiltridiclorosilano, butiltridiclorosilano, metiltridiclorosilano y tetracloruro de silicio.

Cuando M' es un átomo de germanio en la fórmula (XVIII), los ejemplos del componente (b) incluyen cloruro de trifenilgermanio, dicloruro de dibutilgermanio, dicloruro de difenilgermanio, tricloruro de butilgermanio y tetracloruro

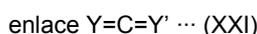
de germanio. Cuando M' es un átomo de fósforo en la fórmula (V), los ejemplos del componente (b) incluyen tricloruro de fósforo.

En la presente invención, el componente modificador (b) puede ser un compuesto organometálico que contiene un grupo éster representado por la siguiente fórmula (XIX) o un grupo carbonilo representado por la siguiente fórmula (XX) en la molécula:



donde R⁴³ a R⁴⁴ pueden ser los mismos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono; R⁴⁵ es un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono y puede contener un grupo carbonilo o éster en la cadena lateral; M' es un átomo de estaño, silicio, germanio o fósforo; n es un número entero de 0 a 3. Estos compuestos se pueden usar en combinación en cualquier proporción en el componente (b).

En la presente invención, el componente (c) modificador reactivo con el sitio organometálico activo unido al polímero es un compuesto de heterocumuleno representado por la siguiente fórmula (XXI):

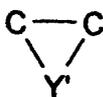


donde Y es un átomo de carbono, átomo de oxígeno, átomo de nitrógeno o átomo de azufre, Y' es un átomo de oxígeno, átomo de nitrógeno o átomo de azufre. Cuando Y es un átomo de carbono y cuando Y' es un átomo de oxígeno, el componente (c) es un compuesto de cetena. Cuando Y es un átomo de carbono y cuando Y' es un átomo de azufre, el componente (c) es un compuesto de tioacetona. Cuando Y es un átomo de nitrógeno y cuando Y' es un átomo de oxígeno, el componente (c) es un compuesto de isocianato. Cuando Y es un átomo de nitrógeno y cuando Y' es un átomo de azufre, el componente (c) es un compuesto de tioisocianato. Cuando tanto Y como Y' son átomos de nitrógeno, el componente (c) es un compuesto de carbodiimida. Cuando tanto Y como Y' son átomos de oxígeno, el componente (c) es dióxido de carbono. Cuando Y es un átomo de oxígeno y cuando Y' es un átomo de azufre, el componente (c) es sulfuro de carbonilo. Cuando tanto Y como Y' son átomos de azufre, el componente (c) es disulfuro de carbono. El componente (c), sin embargo, no debe ser limitado a estas combinaciones.

Los ejemplos de los compuestos de cetena incluyen etilcetena, butilcetena, fenilcetena, y toliacetona. Los ejemplos de los compuestos de tioacetona incluyen etiltioacetona, butiltioacetona, feniltioacetona y toliacetona. Los ejemplos de los compuestos de isocianato incluyen isocianato de fenilo, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de difenilmetano de tipo polimérico, y diisocianato de hexametileno. Los ejemplos de los compuestos de tioisocianato incluyen tioisocianato de fenilo, ditioisocianato de 2,4-tolileno y ditioisocianato de hexametileno. Los ejemplos de los compuestos de carbodiimida incluyen N,N'-difenilcarbodiimida y N,N'-etilcarbodiimida.

En la presente invención, el componente modificador (d) reactivo con el sitio organometálico activo unido al polímero es un compuesto heterotricíclico representado por la siguiente fórmula (VI):

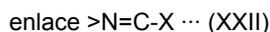
[Fórmula química 10]



• • • (VI)

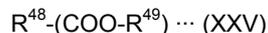
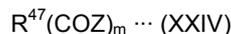
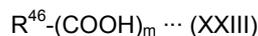
donde Y' es un átomo de oxígeno o átomo de azufre. Cuando Y' es un átomo de oxígeno, el componente (d) es un compuesto de epoxi. Cuando Y' es un átomo de azufre, el componente (d) es un compuesto de tiirano. Los ejemplos del compuesto de epoxi incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, aceite de soja epoxidado, y caucho natural epoxidado. Los ejemplos del compuesto de tiirano incluyen tiirano, metiltiirano y feniltiirano.

En la presente invención, el componente modificador (e) reactivo con el sitio organometálico activo unido al polímero es un compuesto de isociano halogenado que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (XXII):

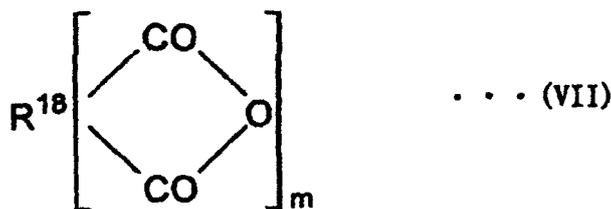


donde X es un átomo de halógeno. Los ejemplos de los compuestos de isociano halogenado, como componente (e), incluyen 2-amino-6-cloropiridina, 2,5-dibromopiridina, 4-cloro-2-fenilquinazolina, 2,4,5-tribromoimidazol, 3,6-dicloro-4-metilpiridazina, 3,4,5-tricloropiridazina, 4-amino-6-cloro-2-mercaptopirimidina, 2-amino-4-cloro-6-metilpirimidina, 2-amino-4,6-dicloropirimidina, 6-cloro-2,4-dimetoxi-pirimidina, 2-cloropirimidina, 2,4-dicloro-6-metilpirimidina, 4,6-dicloro-2-(metiltio)pirimidina, 2,4,5,6-tetracloropirimidina, 2,4,6-tricloropirimidina, 2-amino-6-cloropirazina, 2,6-dicloropirazina, 2,4-bis(metiltio)-6-cloro-1,3,5-triazina, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, 2-bromo-5-nitrotiazol, 2-clorobenzotiazol, y 2-clorobenzooxazol.

En la presente invención, el componente modificador (f) reactivo con el sitio organometálico activo unido al polímero incluye ácidos carboxílicos, haluros de ácido, compuestos de éster, compuestos de éster carbónico, y anhídridos de ácido que tienen las estructuras representadas por la siguientes fórmulas (XXIII) a (XXVII) y (VII), respectivamente:



[Fórmula química 11]



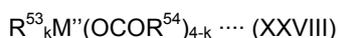
10 donde R^{46} a R^{53} pueden ser los mismos o diferentes, y son cada uno un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 50 átomos de carbono; Z es un átomo de halógeno; y m es un número entero de 1 a 5. Los ejemplos del ácido carboxílico representado por la fórmula (XXIII) del componente (f) incluyen ácido acético, ácido esteárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido benzoico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido melítico, y productos de hidrólisis completa o parcial de compuestos de éster polimetacrílico o compuestos de ácido poliacrílico.

Los ejemplos de haluros de ácido representados por la fórmula (XXIV) incluyen cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butanoilo, cloruro de isobutanoilo, cloruro de octanoilo, cloruro de acrílo, cloruro de benzoilo, cloruro de estearoilo, cloruro de ftaloilo, cloruro de maloilo, cloruro de oxaloilo, yoduro de acetilo, yoduro de benzoilo, fluoruro de acetilo y fluoruro de benzoilo.

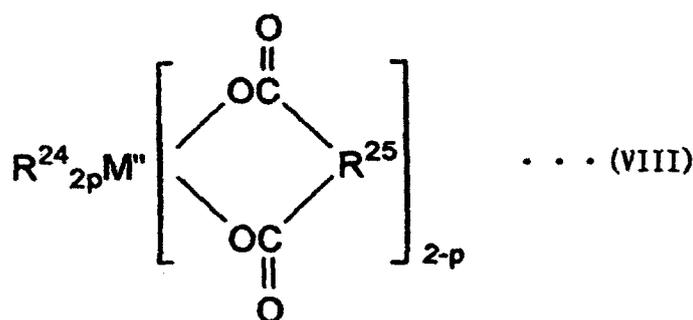
20 Los ejemplos de compuestos de éster representados por la fórmula (XXV) incluyen acetato de etilo, estearato de etilo, adipato de etilo, maleato de dietilo, benzoato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, ftalato de dietilo, tereftalato de dimetilo, trimelitato de tributilo, piromelitato de tetraoctilo, melitato de hexaetilo, acetato de fenilo, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), y poli(acrilato de isobutilo). Los ejemplos de compuestos de éster carbónico representados por la fórmula (XXVI) incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dihexilo y carbonato de difenilo. Los ejemplos de los anhídridos de ácido incluyen anhídridos de ácido intermoleculares representados por la fórmula (XXVIII), tales como anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido valérico, anhídrido heptanoico, anhídrido benzoico y anhídrido cinámico; y anhídridos de ácido intramoleculares representados por la fórmula (III), tales como anhídrido succínico, anhídrido metilsuccínico, anhídrido maleico, anhídrido glutárico, anhídrido citracónico, anhídrido ftálico y copolímeros de estireno-anhídrido maleico.

Los compuestos del componente (f) pueden contener grupos polares apróticos, tales como un grupo éter y grupo amino terciario en la molécula de agente de acoplamiento dentro del alcance de la presente invención. Los componentes (f) se pueden usar solos o en combinación de dos o más. El componente (f) puede contener compuestos que tienen un grupo hidroxilo libre o grupo fenol como impurezas. Los componentes (f) se pueden usar solos o en combinación de dos o más. El componente (f) puede contener compuestos que tienen un grupo hidroxilo libre o grupo fenol como impurezas.

En la presente invención, el componente modificador (g) reactivo con el sitio organometálico activo unido al polímero incluye sales metálicas de ácidos carboxílicos que tienen las estructuras representadas por las fórmulas (XXVIII) a (XXIX) y (VIII):



[Fórmula química 12]



donde R^{53} a R^{57} pueden ser los mismos o diferentes, y son cada uno un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono; M'' es un átomo de estaño, silicio o germanio; y k es un número entero de 0 a 3.

Los ejemplos de los compuestos representados por la fórmula (XXVIII) del componente (g) incluyen laurato de trifenilestaño, 2-etilhexanoato de trifenilestaño, naftenato de trifenilestaño, acetato de trifenilestaño, acrilato de trifenilestaño, laurato de tri-n-butilestaño, 2-etilhexanoato de tri-n-butilestaño, naftenato de tri-n-butilestaño, acetato de tri-n-butilestaño, acrilato de tri-n-butilestaño, laurato de tri-t-butilestaño, 2-etilhexanoato de tri-t-butilestaño, naftenato de tri-t-butilestaño, acetato de tri-t-butilestaño, acrilato de tri-t-butilestaño, laurato de triisobutilestaño, 2-etilhexanoato de triisobutilestaño, naftenato de triisobutilestaño, acetato de triisobutilestaño, acrilato de triisobutilestaño, laurato de triisopropilestaño, 2-etilhexanoato de triisopropilestaño, naftenato de triisopropilestaño, acetato de triisopropilestaño, acrilato de triisopropilestaño, laurato de trihexilestaño, 2-etilhexanoato de trihexilestaño, naftenato de trihexilestaño, acetato de trihexilestaño, acrilato de trihexilestaño, laurato de trioctilestaño, 2-etilhexanoato de trioctilestaño, naftenato de trioctilestaño, acetato de trioctilestaño, acrilato de trioctilestaño, laurato de tri(2-etilhexil)estaño, 2-etilhexanoato de tri(2-etilhexil)estaño, naftenato de tri(2-etilhexil)estaño, acetato de tri(2-etilhexil)estaño, acrilato de tri(2-etilhexil)estaño, laurato de triestearilestaño, 2-etilhexanoato de triestearilestaño, naftenato de triestearilestaño, acetato de triestearilestaño, acrilato de triestearilestaño, laurato de tribencilestaño, 2-etilhexanoato de tribencilestaño, naftenato de tribencilestaño, acetato de tribencilestaño, acrilato de tribencilestaño, dilaurato de difenilestaño, di-2-etilhexanoato de difenilestaño, diestearato de difenilestaño, dinaftenato de difenilestaño, diacetato de difenilestaño, diacrilato de difenilestaño, dilaurato de di-n-butilestaño, di-2-etilhexanoato de di-n-butilestaño, diestearato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, diacrilato de di-n-butilestaño, dilaurato de di-t-butilestaño, di-2-etilhexanoato de di-t-butilestaño, diestearato de di-t-butilestaño, dinaftenato de di-t-butilestaño, diacetato de di-t-butilestaño, diacrilato de di-t-butilestaño, dilaurato de diisobutilestaño, di-2-etilhexanoato de diisobutilestaño, diestearato de diisobutilestaño, dinaftenato de diisobutilestaño, diacetato de diisobutilestaño, diacrilato de diisobutilestaño, dilaurato de diisopropilestaño, di-2-etilhexanoato de diisopropilestaño, diestearato de diisopropilestaño, dinaftenato de diisopropilestaño, diacetato de diisopropilestaño, diacrilato de diisopropilestaño, dilaurato de dihexilestaño, di-2-etilhexanoato de dihexilestaño, diestearato de dihexilestaño, dinaftenato de dihexilestaño, diacetato de dihexilestaño, diacrilato de dihexilestaño, dilaurato de di(2-etilhexil)estaño, di-2-etilhexanoato de di(2-etilhexil)estaño, diestearato de di(2-etilhexil)estaño, dinaftenato de di(2-etilhexil)estaño, diacetato de di(2-etilhexil)estaño, diacrilato de di(2-etilhexil)estaño, dilaurato de dioctilestaño, di-2-etilhexanoato de dioctilestaño, diestearato de dioctilestaño, dinaftenato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño, diacrilato de dioctilestaño, dilaurato de diestearilestaño, di-2-etilhexanoato de diestearilestaño, diestearato de diestearilestaño, dinaftenato de diestearilestaño, diacetato de diestearilestaño, diacrilato de diestearilestaño, trilaurato de fenilestaño, tri-2-etilhexanoato de fenilestaño, trinaftenato de fenilestaño, triacetato de fenilestaño, triacrilato de n-butilestaño, trilaurato de n-butilestaño, tri-2-etilhexanoato de n-butilestaño, trinaftenato de n-butilestaño, triacetato de n-butilestaño, triacrilato de n-butilestaño, trilaurato de t-butilestaño, tri-2-etilhexanoato de t-butilestaño, trinaftenato de t-butilestaño, triacetato de t-butilestaño, triacrilato de t-butilestaño, trilaurato de isobutilestaño, tri-2-etilhexanoato de isobutilestaño, trinaftenato de isobutilestaño, triacetato de isobutilestaño, triacrilato de isobutilestaño, trilaurato de isopropilestaño, tri-2-etilhexanoato de isopropilestaño, trinaftenato de isopropilestaño, triacetato de isopropilestaño, triacrilato de isopropilestaño, trilaurato de hexilestaño, tri-2-etilhexanoato de hexilestaño, trinaftenato de hexilestaño, triacetato de hexilestaño, triacrilato de hexilestaño, trilaurato de octilestaño, tri-2-etilhexanoato de octilestaño, trinaftenato de octilestaño, triacetato de octilestaño, triacrilato de bencilestaño, trilaurato de 2-etilhexilestaño, tri-2-etilhexanoato de 2-etilhexilestaño, trinaftenato de 2-etilhexilestaño, triacetato de 2-etilhexilestaño, triacrilato de 2-etilhexilestaño, bis-2-etilhexanoato de dioctilestaño, bisoctilmalato de dioctilestaño, bisbencilmalato de dioctilestaño, bismetilmalato de diestearilestaño, bis-2-etilhexanoato de diestearilestaño, bisoctilmalato de diestearilestaño, bisbencilmalato de diestearilestaño, bismetilmalato de dibencilestaño, bis-2-etilhexanoato de dibencilestaño, bisoctilmalato de dibencilestaño, bisbencilmalato de dibencilestaño, bismetiladipato de difenilestaño, bis-2-etilhexanoato de difenilestaño, bisoctiladipato de difenilestaño, bisbenciladipato de difenilestaño, bismetiladipato de di-n-butilestaño, bis-2-etilhexanoato de di-n-butilestaño, bisoctiladipato de di-n-butilestaño, bisbenciladipato de di-n-butilestaño, bismetiladipato de di-t-butilestaño, bis-2-etilhexanoato de di-t-butilestaño, bisoctiladipato de di-t-butilestaño, bisbenciladipato de di-t-butilestaño, bismetiladipato de diisobutilestaño, bis-2-etilhexanoato de diisobutilestaño, bisoctiladipato de diisobutilestaño, bisbenciladipato de diisobutilestaño, bismetiladipato de diisopropilestaño, bis-2-etilhexanoato de diisopropilestaño, bisoctiladipato de diisopropilestaño, bisbenciladipato de diisopropilestaño,

bismetiladipato de dihexilestaño, bisbenciladipato de dihexilestaño, bismetiladipato de di-2-etilhexilestaño, bis-2-etilhexanoato de di-2-etilhexilestaño, bisocetiladipato de di-2-etilhexilestaño, bisbenciladipato de di-2-etilhexilestaño, bismetiladipato de dioctilestaño, bis-2-etilhexanoato de dioctilestaño, bisocetiladipato de dioctilestaño, bisbenciladipato de dioctilestaño, bismetiladipato de diestearilestaño, bis-2-etilhexanoato de diestearilestaño, bisocetiladipato de diestearilestaño, bisbenciladipato de diestearilestaño, bismetiladipato de dibencilestaño, bis-2-etilhexanoato de dibencilestaño, bisocetiladipato de dibencilestaño, y bisbenciladiato de dibencilestaño.

Los ejemplos de los compuestos representados por la fórmula (VIII) incluyen malato de difenilestaño, malato de di-n-butilestaño, malato de di-t-butilestaño, malato de diisobutilestaño, malato de diisopropilestaño, malato de dihexilestaño, malato de di-2-etilhexilestaño, malato de dioctilestaño, malato de diestearilestaño, malato de dibencilestaño, adipato de difenilestaño, adipato de di-n-butilestaño, adipato de di-t-butilestaño, adipato de diisobutilestaño, adipato de diisopropilestaño, adipato de dihexilestaño, adipato de di-2-etilhexilestaño, adipato de dioctilestaño, adipato de diestearilestaño, y adipato de dibencilestaño.

En la presente invención, el componente modificador (h) reactivo con el sitio organometálico activo unido al polímero incluye aminocetonas N-sustituidas, aminotiocetonas N-sustituidas, aminoaldehídos N-sustituidos, aminotioaldehídos N-sustituidos, y un compuesto de un enlace $-C(=M)-N<$ (M representa un átomo de oxígeno o azufre) en su molécula.

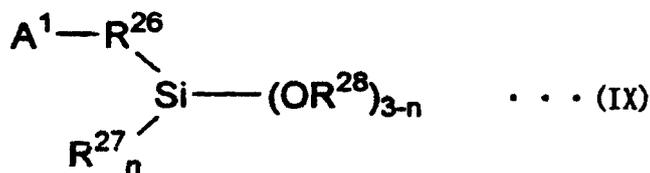
Los ejemplos del componente (h) incluyen aminocetonas N-sustituidas y N-aminotiocetonas correspondientes, tales como 4-dimetilaminoacetofenona, 4-dietilaminoacetofenona, 1,3-bis(difenilamino)-2-propanona, 1,7-bis(metiletilamino)-4-heptanona, 4-dimetilaminobenzofenona, 4-di-t-butilaminobenzofenona, 4-difenilaminobenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y 4,4'-bis(difenilamino)benzofenona; aminoaldehídos N-sustituidos y aminotioaldehídos N-sustituidos correspondientes, tales como 4-(dimetilamino)benzaldehído, 4-difenilaminobenzaldehído, y 4-divinilaminobenzaldehído; compuestos que tienen un enlace $-C(=M)-N<$ (M representa un átomo de oxígeno o azufre) en sus moléculas, tales como lactamas N-sustituidas y tiolactamas N-sustituidas correspondientes, p.ej. N-metil- β -propiolactama, N-fenil- β -propiolactama, N-metil-2-pirrolidona, N-fenil-2-pirrolidona, N-t-butil-2-pirrolidona, N-fenil-5-metil-2-pirrolidona, N-metil-2-piperidona, N-fenil-2-piperidona, N-metil- ϵ -caprolactama, N-fenil- ϵ -caprolactama, N-metil- ω -caprolactama, N-fenil- ω -caprolactama, N-metil- ω -laurilolactama, y ω -laurilolactama; y ureas cíclicas N-sustituidas y tioureas cíclicas N-sustituidas correspondientes, tales como 1,3-dimetiletilenurea, 1,3-diviniletilenurea, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, 1-metil-3-etil-2-imidazolidinona, y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona.

Estos componentes modificadores (a) a (h) se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Se describe el componente modificador (i) reactivo con el sitio organometálico activo unido al polímero en la presente invención.

En el polímero usado en la modificación primaria de la presente invención, preferiblemente, al menos el 15% de las cadenas del polímero exhibe características vivas. En esta modificación primaria, los compuestos de hidrocarbiloxilano como componente (i) usados en la reacción con el sitio organometálico activo unido al polímero incluyen compuestos de hidrocarbiloxilano representados por la fórmula general (IX):

[Fórmula química 13]



(donde A^1 es un grupo monovalente que tiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (tio)epoxis, (tio)isocianatos, (tio)cetonas, (tio)aldehídos, iminas, amidas, triésteres de ácido isocianúrico, ésteres de hidrocarbilo de ácidos (tio)carboxílicos, sales metálicas de ácidos (tio)carboxílicos, anhídridos carboxílicos, haluros carboxílicos, y ésteres de hidrocarbilo de ácidos carbónicos; R^{26} es un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente inactivo; R^{27} y R^{28} representan independientemente un grupo hidrocarbonado alifático monovalente que tiene 1 a 20 carbonos o un grupo hidrocarbonado aromático monovalente que tiene 6 a 18 carbonos; n es un número entero de 0 a 2; si una pluralidad de OR^{28} están presentes, los OR^{28} pueden ser los mismos o diferentes; y no está contenido en la molécula ningún protón activo ni sal de onio) y/o condensados parciales de los mismos.

En los grupos funcionales de A^1 en la fórmula (IX), las iminas incluyen cetiminas, aldiminas y amidinas, y los ésteres de ácidos (tio)carboxílicos incluyen ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilatos y metacrilatos. Los ejemplos de metales de las sales metálicas de ácidos (tio)carboxílicos incluyen metales alcalinos, metales alcalinotérreos, Al, Sn y Zn.

Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado divalente inactivo de R^{26} es un grupo alquileo que tiene 1 a 20 átomos de

carbono. El grupo alquileo puede ser lineal, ramificado o cíclico, y preferiblemente lineal. Los ejemplos de los grupos alquileo lineales incluyen un grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo hexametileno, grupo octametileno, grupo decametileno y grupo dodecametileno.

5 Los ejemplos de R²⁷ y R²⁸ incluyen grupos alquilo C1 a C20, grupos alqueno C2 a C18, grupos arilo C6 a C18 y grupos aralquilo C7 a C18. Los grupos alquilo y grupos alqueno pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Los ejemplos de tales grupos incluyen un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo octilo, grupo decilo, grupo dodecilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo vinilo, grupo propenilo, grupo alilo, grupo hexenilo, grupo octenilo, grupo ciclopentenilo, y grupo ciclohexenilo.

10 Los grupos arilo pueden contener grupos sustituidos tales como grupos alquilo inferior en los anillos aromáticos. Los ejemplos de tales grupos sustituidos incluyen un grupo fenilo, grupo toliilo, grupo xililo y grupo naftilo. Los grupos aralquilo también pueden contener grupos sustituidos tales como grupos alquilo inferior en los anillos aromáticos. Los ejemplos de tales grupos sustituidos incluyen un grupo bencilo, grupo fenetilo y grupo neftilmetilo.

15 En la fórmula, n es un número entero de 0 a 2, y preferiblemente 0. Esta molécula no contiene un protón activo ni ión onio.

20 Los ejemplos de compuestos de hidrocarbiloisilano preferidos representados por la fórmula (IX) incluyen compuestos de hidrocarbiloisilano que contienen el grupo (tio)epoxi, p.ej., 2-glicidoxietiltrimetoxisilano, 2-glicidoxietiltriethoxisilano, (2-glicidoxietil)metildimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, (3-glicidoxipropil)metildimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil(metil)dimetoxisilano, y sustituciones derivadas de los mismos en las que el grupo epoxi es sustituido por un grupo tioepoxi. Entre ellos se prefiere particularmente el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y 2-(3,4-epoxiciclohexil)trimetoxisilano.

25 Los ejemplos de compuestos de hidrocarbiloisilano que contienen grupos imino preferidos incluyen N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(triethoxisilil)-1-propanamida, N-(1-metiletiliden)-3-(triethoxisilil)-1-propanamida, N-etiliden-3-(triethoxisilil)-1-propanamida, N-(1-metilpropiliden)-3-(triethoxisilil)-1-propanamida, N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-3-(triethoxisilil)-1-propanamida, N-(ciclohexiliden)-3-(triethoxisilil)-1-propanamida, y los compuestos de trimetoxisililo correspondientes de estos compuestos de triethoxisililo; compuestos de metildietoxisililo; compuestos de etildietoxisililo; compuestos de metildimetoxisililo; y compuestos de etildimetoxisililo. Entre ellos se prefieren particularmente N-(1-metilpropiliden)-3-(triethoxisilil)-1-propanamida y N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(triethoxisilil)-1-propanamida.

30 Otros compuestos de hidrocarbiloisilano son como sigue. Los ejemplos de los compuestos que contienen el grupo imino (ammidino) incluyen 1-[3-(triethoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol y 3-[10-(triethoxisilil)decil]-4-oxazolina. Entre ellos son grupos hidrocarbiloisilano particularmente preferidos el 3-(1-hexametilenimino)propil(trimetoxi)silano, (1-hexametilenimino)metil(trimetoxi)silano, 1-[3-(triethoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol y 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol. Ejemplos adicionales incluyen N-[3-(triethoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, N-(3-isopropoxisilil)propil-4,5-dihidroimidazol y N-(3-metildietoxisilil)propil-4,5-dihidroimidazol. Entre ellos se prefiere el N-[3-(triethoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol.

35 Los ejemplos de los compuestos que contienen el grupo éster de ácido carboxílico incluyen 3-metacrililoiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropilmetildietoxisilano y 3-metacrililoiloxipropiltriisopropoxisilano. Entre ellos se prefiere el 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano. Los ejemplos de los compuestos que contienen el grupo isocianato incluyen 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropilmetildietoxisilano y 3-isocianatopropiltriisopropoxisilano. Entre ellos se prefiere el 3-isocianatopropiltriethoxisilano. Los ejemplos de los compuestos que contienen anhídrido carboxílico incluyen anhídrido 3-triethoxisililpropilsuccínico, anhídrido 3-trimetoxisililpropilsuccínico y anhídrido 3-metildietoxisililpropilsuccínico. Entre ellos se prefiere el anhídrido 3-triethoxisililpropilsuccínico.

40 Estos compuestos de hidrocarbiloisilano se pueden usar solos o en combinación de dos o más. También, se pueden usar condensados parciales de los compuestos de hidrocarbiloisilano.

45 En la modificación primaria, el extremo activo del polímero reacciona primero con el compuesto de hidrocarbiloisilano. El grupo activo introducido se deja reaccionar con (1) éster parcial de ácido carboxílico de un alcohol multivalente para estabilización, o (2) el compuesto de hidrocarbiloisilano residual o añadido posteriormente en presencia de un promotor de condensación. El último proceso (2) se clasifica en las siguientes tres variaciones (2-1) a (2-3):

(2-1) Después de la modificación primaria, el compuesto de hidrocarbiloisilano adicional y el promotor de condensación se añaden para modificación secundaria;

55 (2-2) Después de la modificación primaria, se añade el promotor de condensación para acelerar la condensación del grupo terminal residual del compuesto de hidrocarbiloisilano con el compuesto de hidrocarbiloisilano sin reaccionar; y

(2-3) Después de las variaciones (2-1) y (2-2), el producto se deja reaccionar posteriormente con el éster parcial de ácido carboxílico de un alcohol multivalente para estabilización.

El término “éster parcial de ácido carboxílico de un alcohol multivalente” significa un éster que tiene al menos un grupo hidroxilo de un alcohol multivalente y un ácido carboxílico. Preferiblemente, se usan ésteres de sacáridos o sacáridos modificados que tienen cuatro o más carbonos y ácidos grasos. Los ejemplos de ésteres preferidos incluyen [1] ésteres parciales de ácidos carboxílicos y alcoholes multivalentes, en particular, ésteres parciales (que incluyen monoésteres, diésteres, triésteres) de ácidos carboxílicos superiores C10 a C20 saturados o insaturados y alcoholes multivalentes, y [2] compuestos éster en los que una a tres moléculas de un éster parcial de un ácido carboxílico multivalente y un alcohol superior están unidas a un alcohol multivalente. Los ejemplos preferidos de los alcoholes polihidroxilados usados como materiales inferiores para los ésteres parciales incluyen sacáridos C5 o C6 que tienen al menos tres grupos hidroxilo (pueden estar hidrogenados o no), glicoles y compuestos polihidroxilados. Los ejemplos preferidos de ácidos grasos usados como materiales inferiores incluyen ácidos grasos saturados o insaturados C10 a C20, tales como ácido esteárico, ácido láurico y ácido palmítico.

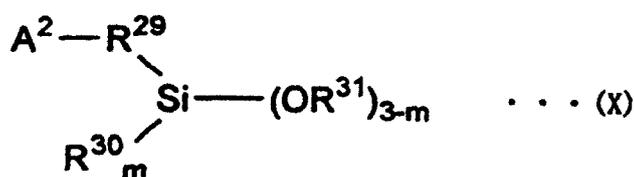
Entre los ésteres parciales de ácidos grasos de alcoholes multivalentes se prefieren los ésteres de ácidos grasos de sorbitán, por ejemplo, éster de ácido monoláurico de sorbitán, éster de ácido monopalmitico de sorbitán, éster de ácido monoesteárico de sorbitán, éster de ácido triesteárico de sorbitán, éster de ácido monooleico de sorbitán y éster de ácido trioleico de sorbitán.

Los productos disponibles en el mercado incluyen SPAN60 (éster de ácido esteárico de sorbitán), SPAN80 (éster de ácido monooleico de sorbitán) y SPAN85 (éster de ácido trioleico de sorbitán), que son nombres registrados por ICI.

Preferiblemente, el éster parcial se añade en una cantidad de 0,2 a 10 moles, y en particular 1 a 10 moles en base a 1 mol de grupo hidrocarbiloisililo introducido en el polímero.

Además de los compuestos representados por la fórmula (IX), los compuestos de hidrocarbiloisilano representados por la fórmula (X):

[Fórmula química 14]



(donde A^2 es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de aminas terciarias cíclicas, aminas terciarias acíclicas, piridina, sulfuros, multisulfuros y nitrilos; R^{29} es un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente inactivo; R^{30} y R^{31} representan independientemente un grupo hidrocarbonado alifático monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono; m es un número entero de 0 a 2; si una pluralidad de OR^{31} están presentes, los OR^{31} pueden ser los mismos o diferentes; ningún protón activo o sal de onio está contenido en la molécula) y/o sus condensados parciales, se pueden usar con los compuestos de hidrocarbiloisilano representados por la fórmula (IX) y/o sus condensados parciales.

El término “condensado parcial” significa que SiOR del compuesto de hidrocarbiloisilano está parcialmente (no completamente) convertido en enlaces SiOSi mediante condensación.

El compuesto de hidrocarbiloisilano representado por la fórmula (X) y/o su condensado parcial no reacciona sustancialmente con el extremo activo directamente, y por tanto permanece en el sistema de reacción. Tal compuesto no reaccionado es consumido en la condensación con el grupo residual del compuesto de hidrocarbiloisilano introducido en los extremos reactivos.

En la fórmula (X), las aminas terciarias acíclicas de A^2 pueden incluir aminas aromáticas N,N-(disustituidas) tales como anilinas N,N-(disustituidas), y las aminas terciarias cíclicas pueden incluir (tio)éteres como parte del anillo. Los grupos hidrocarbonados inactivos de R^4 , R^{30} y R^{31} son los mismos que los de la descripción para R^{26} , R^{27} y R^{28} en la fórmula (IX). Esta molécula no tiene un protón activo o sal de onio.

Los ejemplos de los compuestos de hidrocarbiloisilano representados por la fórmula (X) incluyen compuestos de hidrocarbiloisilano que contienen grupos amina terciaria acíclica, tales como 3-dimetilaminopropil(trietoxi)silano, 3-dimetilaminopropil(trimetoxi)silano, 3-dietilaminopropil(trietoxi)silano, 3-dietilaminopropil(trimetoxi)silano, 2-dimetilaminoetil(trietoxi)silano, 2-dimetilaminoetil(trimetoxi)silano, 3-dimetilaminopropil(dietoxi)metilsilano y 3-dibutilaminopropil(trietoxi)silano. Entre ellos se prefieren el 3-dietilaminopropil(trietoxi)silano y 3-dimetilaminopropil(trimetoxi)silano.

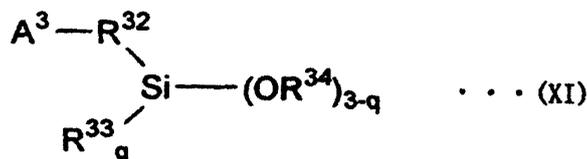
Los ejemplos de compuestos de hidrocarbiloxisilano preferidos que contienen grupos amina terciaria cíclica incluyen 3-(1-hexametilenimino)propil(trietoxi)silano, 3-(1-hexametilenimino)propil(trimetoxi)silano, (1-hexametilenimino)metil(trimetoxi)silano, (1-hexametilenimino)metil(trietoxi)silano, 2-(1-hexametilenimino)etil(trimetoxi)silano, 2-(1-hexametilenimino)etil(trimetoxi)silano, 3-(1-pirrolidinil)propil(trimetoxi)silano, 3-(1-pirrolidinil)propil(trimetoxi)silano, 3-(1-heptametilenimino)propil(trimetoxi)silano, 3-(1-dodecametilenimino)propil(trimetoxi)silano, 3-(1-hexametilenimino)propil(dietoxi)metilsilano y 3-(1-hexametilenimino)propil(dietoxi)etilsilano. En particular, el más preferido es el 3-(1-hexametilenimino)propil(trimetoxi)silano.

Otros ejemplos de los compuestos de hidrocarbiloxisilano incluyen 2-(trimetoxisililetil)piridina, 2-(trietoxisililetil)piridina y 4-etilpiridina.

Estos compuestos de hidrocarbiloxisilano se pueden usar solos o en combinación de dos o más. También, se pueden usar condensados parciales de estos compuestos de hidrocarbiloxisilano.

En la variación (2-1), los compuestos de hidrocarbiloxisilano II a ser condensados con el residuo de los compuestos de hidrocarbiloxisilano I introducidos en el extremo activo del polímero incluyen al menos uno de los compuestos de hidrocarbiloxisilano representados por la fórmula (IX) y sus condensados parciales, compuestos de hidrocarbiloxisilano representados por la fórmula (X) y sus condensados parciales, y compuestos de hidrocarbiloxisilano representados por la fórmula (XI):

[Fórmula química 15]



[donde A^3 es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, tioles, aminas primarias o sales de onio de las mismas, aminas secundarias cíclicas o sales de onio de las mismas, aminas secundarias acíclicas o sales de onio de las mismas, sales de onio de aminas terciarias cíclicas, sales de onio de aminas terciarias acíclicas, grupos que tienen enlaces S_n de arilo o bencilo, sulfonilo, sulfínico y nitrilo; R^{32} es un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente inactivo; R^{33} y R^{34} son independientemente cada uno un grupo hidrocarbonado alifático monovalente C1 a C20 o un grupo hidrocarbonado aromático monovalente C6 a C18; q es un número entero de 0 a 2; y si una pluralidad de OR^{34} están presentes, los OR^{34} pueden ser los mismos o diferentes] y sus condensados parciales.

Las aminas primarias de A^3 en la fórmula (XI) incluyen aminas aromáticas tales como anilina, las aminas secundarias acíclicas incluyen aminas aromáticas N-(monosustituidas) tales como anilinas N-(monosustituidas). Las sales de onio de las aminas terciarias acíclicas incluyen sales de onio de aminas aromáticas N,N-(disustituidas) tales como anilinas N,N-(disustituidas). Las aminas secundarias cíclicas y aminas terciarias cíclicas pueden incluir (tio)éteres como partes del anillo. Los grupos hidrocarbonados divalentes inactivos de R^{32} , R^{33} y R^{34} se describen anteriormente en la explicación para R^{26} , R^{27} y R^{28} en la fórmula (IX).

Los ejemplos de los compuestos de hidrocarbiloxisilano representados por la fórmula (XI) incluyen 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, hidroximetiltrimetoxisilano, hidroximetiltrietoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptometiltrietoxisilano, aminofeniltrimetoxisilano, aminofeniltrietoxisilano, 3-(N-metilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N-metilamino)propiltriethoxisilano, cloruro de octadecildimetil(3-trimetilsililpropil)amonio, cloruro de octadecildimetil(3-trietilsililpropil)amonio, cianometiltrimetoxisilano, cianometiltrietoxisilano, sulfonilmetiltrimetoxisilano, sulfonilmetiltrietoxisilano, sulfínilmetiltrimetoxisilano y sulfonilmetiltrietoxisilano.

Estos compuestos de hidrocarbiloxisilano II se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

En el procedimiento (2), en el que el compuesto de hidrocarbiloxisilano residual o adicional se deja reaccionar en presencia de un promotor de condensación, el polímero que tiene extremos activos reacciona primero con una cantidad sustancialmente estequiométrica de hidrocarbiloxisilano I añadido al sistema de reacción, de tal modo que los grupos hidrocarbiloxisililo son introducidos en todos los extremos (modificación primaria). Después, los grupos hidrocarbiloxisililo introducidos se dejan reaccionar con un compuesto que contiene un grupo hidrocarbiloxisililo, de tal modo que los residuos del compuesto de hidrocarbiloxisilano son introducidos en el extremo activo en una cantidad mayor que la equivalente. Como resultado, se mejora adicionalmente la baja acumulación de calor y procesabilidad. Por tanto, el procedimiento (2) se prefiere al procedimiento (1).

Cuando el compuesto de hidrocarbiloxisilano es un compuesto de alcoxisililo en la invención, se prefiere que la condensación del grupo alcoxisililo en el procedimiento (2) se produzca entre alcoxisilano libre (remanente o nuevamente añadido) y el grupo alcoxisililo del extremo del polímero, o el grupo alcoxisililo en el extremo del

polímero dependiendo de las circunstancias. La reacción entre las moléculas de alcoxisilano libre es innecesaria.

En el caso de añadir nuevamente el compuesto de alcoxisilano, preferiblemente la hidrolizabilidad del grupo alcoxisililo no es superior a la del grupo alcoxisililo en los extremos del polímero a la vista de la eficacia. Por ejemplo, se prefiere una combinación de un compuesto que contiene un grupo trimetoxisililo fácilmente hidrolizable como alcoxisilano I y un compuesto que contiene un grupo alcoxisililo menos hidrolizable (por ejemplo, grupo trietoxisililo) como el alcoxisilano II nuevamente añadido. En contraste, no se prefiere una combinación de alcoxisilano I que contiene un grupo trietoxisililo y un alcoxisilano II que contiene un grupo trimetoxisililo, a la vista de la eficacia de reacción, aunque esta combinación está dentro del alcance de la invención.

La reacción de modificación en la presente invención puede ser una reacción en fase líquida o bien en fase sólida. Se prefiere la reacción en fase líquida (se puede usar una disolución que contiene monómero sin reaccionar usado en la polimerización). Se puede emplear cualquier tipo de reacción de modificación sin limitación. Por ejemplo, se pueden usar reactores discontinuos o reactores continuos tales como reactores continuos multietapas y mezcladores en línea. La reacción de modificación después de la reacción de polimerización se debe llevar a cabo antes de procedimientos necesarios tales como retirada del disolvente, tratamiento acuoso, tratamiento térmico y aislamiento del polímero.

La temperatura de la reacción de modificación puede ser la misma que la temperatura de polimerización del polímero de dieno conjugado. El intervalo de temperaturas preferido es de 20°C a 100°C. Una temperatura por debajo de este intervalo causa que aumente la viscosidad del polímero, mientras que una temperatura por encima de este intervalo acelera la desactivación indeseable de los extremos activos del polímero.

La modificación secundaria se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un promotor de condensación. Un ejemplo preferido del promotor de condensación es una combinación de compuestos metálicos conocidos generalmente como catalizadores de endurecimiento para silicona vulcanizable a temperatura ambiente de tipo endurecimiento de condensación de alcoxi y agua. Por ejemplo, se prefiere una combinación de carboxilato de estaño y/o alcóxido de titanio y agua.

La alimentación de agua como promotor de condensación en el sistema de reacción no está limitada. Puede ser una disolución con alcohol miscible con el agua. Alternativamente, el agua se puede inyectar, dispersar o disolver directamente mediante diversos métodos de ingeniería química.

Preferiblemente, tal promotor de condensación comprende agua y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los siguientes compuestos metálicos (1) A (3):

(1) sales de carboxilato C3-C30 de estaño(II)



donde cada uno de los R⁵⁸ son un grupo orgánico que tiene 2 a 19 carbonos y pueden ser los mismos o diferentes;

(2) compuestos de estaño(IV) que satisfacen la siguiente fórmula general:



donde r es un número entero de 1 a 3; t es un número entero de 1 o 2; t+r es un número entero de 3 o 4; R⁵⁹ es un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 1 a 30 átomos de carbono; B¹ es un grupo hidroxilo o átomo de halógeno; A⁴ es un grupo seleccionado de [1] un grupo carbonilo que tiene 2 a 30 átomos de carbono, [2] un grupo α,γ-dionilo que tiene 5 a 30 átomos de carbono, [3] un grupo hidrocarbiloxi que tiene 3 a 30 átomos de carbono, y [4] un grupo siloxi trisustituido por un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 20 carbonos y/o un grupo hidrocarbiloxi que tiene 1 a 20 carbonos en total (pueden ser los mismos o diferentes); y si una pluralidad de A⁴ están presentes, estos pueden ser los mismos o diferentes.

(3) compuestos de titanio(IV) que satisfacen la siguiente fórmula general:



donde x es un número entero de 2 o 4; los A⁵ son cada uno [1] un grupo alcoxi que tiene 3 a 30 átomos de carbono, [2] un grupo siloxi trisustituido por un grupo alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono y/o un grupo alcoxi que tiene 1 a 20 átomos de carbono en total; los A⁵ pueden ser los mismos o diferentes; B² es un grupo α,γ-dionilo que tiene 5 a 30 átomos de carbono.

Los ejemplos de las sales de carboxilato de estaño incluyen (1) sales de dicarboxilato de estaño(II) (preferiblemente, sales de carboxilato que tienen 8 a 20 átomos de carbono), (2) sales de carboxilato de dihidrocarbiloestaño(IV) [que incluyen sales de bishidrocarbildicarboxilato], bis(α,γ-dicetonatos), alcoxihaluros, hidróxidos de sales de monocarboxilato, alcoxi(trihidrocarbilsilóxidos), alcoxi(dihidrocarbilsilóxidos), bis(trihidrocarbilsilóxidos) y bis(dihidrocarbilsilóxidos). El grupo hidrocarbilo directamente unido al estaño tiene preferiblemente al menos cuatro átomos de carbono y más preferiblemente cuatro a ocho átomos de carbono.

Los ejemplos de los compuestos de titanio incluyen tetraalcóxidos, dialcoxilbis(α,γ -dicetonatos) y tetrakis(trihidrocarbiloisilóxidos) de titanio(IV). Se usan preferiblemente tetraalcóxidos. Los ejemplos del agua preferiblemente usada incluyen agua sólo, una solución en alcohol u otros disolventes, micela dispersada en un disolvente hidrocarbonado. También, se puede usar eficazmente si fuera necesario agua contenida en compuestos que puedan liberar el agua durante la reacción, tal como agua adsorbida en una superficie sólida y agua de sustancias hidratadas.

Estos dos materiales para formar un promotor de condensación pueden ser alimentados por separado o como una mezcla inmediatamente antes del uso en un sistema de reacción. La conservación a largo plazo de la mezcla, sin embargo, no se recomienda porque el compuesto metálico se descompone.

Con la cantidad del promotor de condensación a ser usado, las cantidades del componente de metal en el compuesto metálico y agua que contribuyen a la reacción la cantidad total de los grupos hidrocarbiloisililo son cada una preferiblemente 0,1 o más en base molar. Se prefiere que el agua efectiva esté presente en una relación molar de aproximadamente 0,5 a 3 a la cantidad total de los grupos hidrocarbiloisililo unidos a los extremos del polímero durante y antes del proceso de condensación, aunque el límite superior depende del objeto y condiciones de reacción. La relación molar del componente de metal de los compuestos metálicos al agua está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1/0,5-1/20, aunque depende de las condiciones de reacción requeridas.

En la presente invención, después de que el compuesto de hidrocarbiloisilano se deja reaccionar con el extremo activo del polímero, se puede dejar reaccionar con un promotor de condensación y después con uno de los compuestos de éster de ácido carboxílico de los alcoholes polihidroxilados.

La cantidad del modificador usada al componente (A) del catalizador de polimerización descrito más adelante está en el intervalo de 0,1 a 100 y preferiblemente 1,0 a 50 en base molar, aunque la cantidad depende de la eficacia de modificación terminal del polímero modificado resultante. Tal intervalo en la cantidad del modificador promueve la reacción de modificación que puede producir un polímero que no contiene un componente insoluble en tolueno (gel) y que exhibe baja acumulación de calor y alta resistencia a la abrasión.

Esta reacción de modificación se lleva a cabo típicamente con agitación a entre temperatura ambiente y 100°C durante 0,5 minutos a 2 horas y preferiblemente 3 minutos a 1 hora. Un polímero de dieno conjugado que tiene una alta eficacia de modificación terminal se puede preparar por polimerización usando un catalizador bajo condiciones de polimerización para conseguir una alta tasa viva terminal seguido de reacción de modificación terminal.

Se describe el componente modificador (j) reactivo con el sitio organometálico activo unido al polímero.

El componente modificador (j) usado es al menos uno seleccionado de los compuestos representados por la fórmula general (XII) y (XIII):

[Fórmula química 16]



(XII)

(XIII)

donde Z es un sustituyente para reaccionar o interactuar con una carga orgánica o inorgánica; R^{37} es un enlace simple o un grupo orgánico divalente; R^{38} es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R^{39} o R^{40} ; R^{39} es un enlace simple, un grupo orgánico divalente o un grupo orgánico trivalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R^{38} , R^{40} o R^{41} ; R^{40} es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R^{38} , R^{39} o R^{41} ; R^{41} es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R^{38} , R^{39} o R^{40} , a condición de que cada grupo unido al carbono del imino esté unido por medio de un átomo de carbono y R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} y Z sean cada uno un sustituyente que no contenga un protón activo que desactive el sitio organometálico activo. En la fórmula (XII), al menos uno de R^{40} y R^{41} está unido al carbono del imino por medio de un átomo de carbono, y el R^{39} en la fórmula (XIII) está unido al carbono del imino por medio de un átomo de carbono.

En la fórmula, Z es un grupo aminofenilo N,N-disustituido, grupo imino o grupo amino cíclico.

Los ejemplos del componente modificador (j) incluyen dimetilaminobencilidenanilina, dimetilaminobenciliden-n-butilanilina, dimetilaminobencilidendodecilanilina, dimetilaminobencilidenmetoxianilina,

dimetilaminobencilidendimetilaminoanilina, bis(dimetilaminofenil)metilidenbutilamina, bis(dimetilaminofenil)metiliden-n-octilamina, bis(dietilaminofenil)metilidenbutilamina, bis(dietilaminofenil)metiliden-n-octilamina, bencilidendimetilaminoanilina, metoxibencilidendimetilaminoanilina, 1-metil-4-penten-2-il-metilidendimetilanilina, 1,3-dimetilbutilidendimetilanilina, y mezclas de los mismos; fenilenbis(dimetilaminobencilidenamina); y benciliden(1-hexametilenimino)anilina, benciliden(1-pirrolidino)anilina, dimetilaminobenciliden(1-hexametilenimino)anilina, dimetilaminobenciliden(1-pirrolidino)anilina, (1-hexametilenimino)bencilidenanilina, (1-pirrolidino)bencilidenanilina, benciliden((4-n-butil-1-piperazino)metil)anilina, benciliden((3-(1-metil)pirrolidino)metil)anilina, ((4-n-butil-1-piperazino)metil)bencilidenanilina, ((3-(1-metil)pirrolidino)metil)bencilidenanilina, y mezclas de los mismos.

[Sistema catalítico]

10 Se describe el sistema catalítico usado para la polimerización del polímero activo terminal.

Preferiblemente, el compuesto de dieno conjugado se polimeriza usando un sistema catalítico que comprende:

componente (A): un compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras de número atómico 57 a 71 en la tabla periódica o un producto de reacción del mismo con una base de Lewis,

componente (B): un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general (XXX):

15
$$\text{AlR}^{60}\text{R}^{61}\text{R}^{62} \dots (\text{XXX})$$

donde R^{60} y R^{61} pueden ser los mismos o diferentes, y son cada uno un grupo hidrocarbonado C1-C10 o un átomo de hidrógeno; R^{62} es un grupo hidrocarbonado C1-C10; y R^{62} puede ser el mismo o diferente de R^{60} o R^{61} , y

componente (C): al menos uno de un ácido de Lewis, un complejo de un haluro metálico con una base de Lewis, y un compuesto orgánico que contiene halógeno activo.

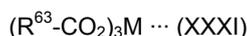
20 El sistema catalítico puede comprender además el componente (D): aluminoxano. Se prefiere que el sistema catalítico se prepare preliminarmente en presencia de los componentes (A), (B), (C) y (D) y monómero de dieno conjugado.

25 En la presente invención, el componente (A) en el sistema catalítico usado en la polimerización del polímero activo terminal es un compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras de número atómico 57 a 71 en la tabla periódica o un producto de reacción del mismo con una base de Lewis. Entre los compuestos de elementos lantánidos de las tierras raras de número atómico 57 a 71 preferidos están el neodimio, praseodimio, cerio, lantano, gadolinio, y mezclas de los mismos, y el más preferido es el neodimio.

30 Los compuestos de elementos lantánidos de las tierras raras preferibles están en la forma de sales solubles en disolventes hidrocarbonados. Los ejemplos de tales sales incluyen sales de ácidos carboxílicos, alcóxidos, complejos de β -dicetonas, fosfatos y fosfitos de los elementos metálicos de tierras raras. Entre ellos se prefieren las sales de ácidos carboxílicos y las sales de fosfato, y las más preferidas son las sales de ácidos carboxílicos.

35 Los ejemplos de los disolventes hidrocarbonados incluyen hidrocarburos alifáticos saturados C4 a C10, tales como butano, pentano, hexano y heptano; hidrocarburos alicíclicos saturados C5 a C20, tales como ciclopentano y ciclohexano; monoolefinas, tales como 1-buteno y 2-buteno; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno; e hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno y clorotoluenos.

Las sales de ácidos carboxílicos de los elementos de tierras raras se representan por la fórmula general (XXXI):



40 donde R^{63} es un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 20 átomos de carbono; M es un elemento lantánido de las tierras raras de número atómico 57 a 71 en la tabla periódica. R^{29} puede ser saturado o insaturado, es preferiblemente un grupo alquilo o alqueno, y puede ser lineal, ramificado o cíclico. El grupo carboxilo está unido a un átomo de carbono primario, secundario o terciario. Los ejemplos de las sales de ácidos carboxílicos incluyen sales de ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido oleico, ácido neodecanoico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido nafténico y ácido Versático (nombre comercial de Shell Chemical Company: ácido carboxílico del cual un grupo carboxilo está unido a un átomo de carbono terciario). Entre ellos se prefieren las sales de ácido 2-etilhexanoico, ácido neodecanoico, ácido nafténico y ácido Versático.

Los alcóxidos de los elementos de las tierras raras se representan por la fórmula general (XXXII):



50 donde R^{64} es un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 20 átomos de carbono; M es un elemento lantánido de las tierras raras de número atómico 57 a 71 en la tabla periódica. Los ejemplos de grupos alcoxi representados por R^{64}O incluyen grupo 2-etil-hexilalcoxi, grupo oleilalcoxi, grupo estearilalcoxi, grupo fenoxi y grupo bencilalcoxi. Entre ellos

se prefieren el grupo 2-etil-hexilalcoxi y el grupo bencilalcoxi.

Los ejemplos de los complejos de β -dicetona de los elementos de tierras raras incluyen complejos de acetilacetona, complejos de benzoilacetona, complejos de propionitriloacetona, complejos de valerilacetona y complejos de etilacetilacetona de los elementos de tierras raras. Entre ellos se prefieren los complejos de acetilacetona y complejos de etilacetilacetona.

Los ejemplos de los fosfatos y fosfitos de los elementos de tierras raras incluyen sales de los elementos de tierras raras con bis(2-etilhexil)fosfato, bis(2-metilheptil)fosfato, bis(p-nonilfenil)fosfato, bis(polietilenglicol-p-nonilfenil)fosfato, bis(1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfato, bis(2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfato, mono-2-etilhexil-2-etilhexilfosfonato, mono-p-nonilfenil-2-etilhexilfosfonato, ácido bis(2-etilhexil)fosfínico, ácido bis(1-metilheptil)fosfínico, ácido bis(p-nonilfenil)fosfínico, ácido bis(1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfínico y ácido bis(2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfínico. Entre ellos se prefieren las sales de los elementos de tierras raras con bis(2-etilhexil)fosfato, bis(1-metilheptil)fosfato, mono-2-etilhexil-2-etilhexilfosfonato y ácido bis(2-etilhexil)fosfínico.

Entre estos compuestos que contienen elementos de tierras raras se prefieren particularmente las sales de fosfato y sales de ácidos carboxílicos de neodimio. Las más preferidas son sales de ácidos carboxílicos ramificados de 2-etilhexanoato de neodimio, neodecanoato de neodimio y Versatato de neodimio.

El componente (A) puede ser un producto de reacción del compuesto que contiene el elemento de las tierras raras con una base de Lewis. Este producto de reacción exhibe una solubilidad mejorada del compuesto que contiene el elemento de las tierras raras en disolventes debido a la base de Lewis, y puede ser conservado en un estado estable durante un largo plazo. La base de Lewis, usada para mejorar la solubilidad del compuesto que contiene el elemento de las tierras raras en disolventes y asegurar la estabilidad de almacenamiento durante un largo plazo, se usa en una cantidad de 0 a 30 moles, preferiblemente 1 a 10 moles con respecto a 1 mol de elemento de las tierras raras en la forma de una mezcla o producto de reacción del mismo. Los ejemplos de las bases de Lewis incluyen acetilacetona, tetrahidrofurano, piridina, N,N-dimetilformamida, tiofeno, éter difenílico, trietilamina, compuestos orgánicos de fósforo y alcohol monovalente o divalente.

Estos compuestos que contienen elementos de tierras raras o productos de reacción de estos compuestos con las bases de Lewis como componente (A) se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

El componente (B) en el sistema catalítico usado para polimerización del polímero activo terminal en la presente invención es un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general (XXVII):



donde R^{60} y R^{61} pueden ser los mismos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 10 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; R^{62} es un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 10 átomos de carbono; y R^{62} puede ser el mismo o diferente de R^{60} o R^{61} . Los ejemplos de los compuestos orgánicos de aluminio representados por la fórmula (XXX) incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-t-butilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, triciclohexilaluminio y trioctilaluminio; hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de dihexilaluminio, hidruro de diisohexilaluminio, hidruro de dioctilaluminio e hidruro de disoctilaluminio; dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, y dihidruro de isobutilaluminio. Entre ellos se prefieren el trietilaluminio, triisobutilaluminio, hidruro de dietilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio. Estos compuestos orgánicos de aluminio como componente (B) se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

En la presente invención, el componente (C) en el sistema catalítico usado para la polimerización del polímero activo terminal es al menos un haluro seleccionado del grupo que consiste en ácidos de Lewis, complejos de haluros metálicos y bases de Lewis, y compuestos orgánicos que contienen halógenos activos.

El ácido de Lewis es ácido y soluble en hidrocarburos. Los ejemplos de tales compuestos incluyen dibromuro de metilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de butilaluminio, dicloruro de butilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dibutilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquibromuro de metilaluminio, seskicloruro de etilaluminio, sesquibromuro de etilaluminio, dicloruro de dibutilestaño, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, tetracloruro de estaño y tetracloruro de silicio. Entre ellos se prefieren el cloruro de dietilaluminio, sesquibromuro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, bromuro de dietilaluminio, seskicloruro de etilaluminio y dibromuro de etilaluminio.

También, se pueden usar productos de reacción de alquilaluminio y halógenos, tal como trietilaluminio y bromo.

Los ejemplos de los haluros metálicos contenidos en los complejos de los haluros metálicos y bases de Lewis incluyen cloruro de berilio, bromuro de berilio, yoduro de berilio, cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, yoduro de calcio, cloruro de bario, bromuro de bario, yoduro de bario, cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, cloruro de cadmio, bromuro de cadmio, yoduro de cadmio,

cloruro de mercurio, bromuro de mercurio, yoduro de mercurio, cloruro de manganeso, bromuro de manganeso, yoduro de manganeso, cloruro de renio, bromuro de renio, yoduro de renio, cloruro de cobre, bromuro de cobre, yoduro de cobre, cloruro de plata, bromuro de plata, yoduro de plata, cloruro de oro, yoduro de oro y bromuro de oro. Entre ellos se prefieren el cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de bario, cloruro de manganeso, cloruro de cinc y cloruro de cobre, y se prefieren particularmente el cloruro de magnesio, cloruro de manganeso, cloruro de cinc y cloruro de cobre.

Los ejemplos preferidos de las bases de Lewis para formar complejos con los haluros metálicos incluyen compuestos de fósforo, compuestos de carbonilo, compuestos de nitrógeno, compuestos de éter y alcoholes. Los ejemplos de tales compuestos preferidos incluyen fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, trietilfosfina, tributilfosfina, trifenilfosfina, dietilfosfinoetano, difenilfosfinoetano, acetilacetona, benzoiacetona, propionitriloacetona, valerilacetona, etilacetilacetona, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de fenilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de difenilo, ácido acético, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido nafténico, ácido Versático, trietilamina, N,N-dimetilacetamida, tetrahidrofurano, éter difenílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol oleílico, alcohol estearílico, fenol, alcohol bencílico, 1-decanol y alcohol laurílico. Entre ellos se prefieren más el fosfato de tri(2-etilhexilo), fosfato de tricresilo, acetilacetona, ácido 2-etilhexanoico, ácido Versático, alcohol 2-etilhexílico, 1-decanol y alcohol laurílico.

La base de Lewis se deja reaccionar en una cantidad de 0,01 a 30 moles, preferiblemente 0,5 a 10 moles por 1 mol de haluro metálico. El uso del producto de reacción con la base de Lewis puede reducir el metal residual que permanece en el polímero.

Los ejemplos de los compuestos orgánicos que contienen halógenos activos incluyen cloruro de bencilo.

En la presente invención, preferiblemente, el sistema catalítico usado en la polimerización del polímero activo terminal contiene un compuesto orgánico de aluminoxi, llamado aluminoxano, como componente (D), además de los componentes (A) a (C). Los ejemplos de aluminoxanos incluyen metilaluminoxano, etilaluminoxano, propilaluminoxano, butilaluminoxano y cloroaluminoxano. La adición de aluminoxano como componente (D) consigue una distribución de pesos moleculares estrecha y potencia la actividad catalítica.

La cantidad y proporción de cada componente en el sistema catalítico usado en la presente invención se puede determinar dependiendo del propósito y necesidad. Preferiblemente, el componente (A) se usa en una cantidad de 0,00001 a 1,0 mM (mM = milimoles), más preferiblemente 0,0001 a 0,5 mM por 100 g de compuesto de dieno conjugado. La cantidad del componente (A) dentro de este intervalo asegura la actividad de polimerización y no requiere ningún procedimiento de eliminación de cenizas.

La relación molar del componente (A) al componente (B) es 1:1 a 1:700 y preferiblemente 1:3 a 1:500.

La relación molar de halógeno en el componente (A) a la que hay en el componente (C) es 1:0,1 a 1:30, preferiblemente 1:0,2 a 1:15, y más preferiblemente 1:2,0 a 1:5,0.

La relación molar de aluminio en el componente (D) al componente (A) es 1:1 a 700:1, preferiblemente 3:1 a 500:1. Estos intervalos en las cantidades y proporciones de los componentes de la catálisis potencian sumamente la actividad del catalizador y no requieren ningún procedimiento para retirar el residuo catalítico.

Además de los componentes (A) a (C), la polimerización se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno gaseoso a fin de regular el peso molecular del polímero.

Además de los componentes (A), (B), (C), se pueden añadir compuestos de dieno conjugado tales como 1,3-butadieno en una pequeña cantidad, más específicamente, 0 a 1000 moles por 1 mol de componente (A) como componente catalítico adicional, si fuera necesario. Aunque los compuestos de dieno conjugado tales como 1,3-butadieno no son componentes esenciales para el catalizador, el uso de estos componentes potencia adicionalmente la actividad catalítica.

El catalizador se prepara, por ejemplo, disolviendo los componentes (A) a (C) en un disolvente, y opcionalmente dejando reaccionar con compuestos de dieno conjugado tales como 1,3-butadieno, si fuera necesario.

El orden de la adición de estos componentes no está limitado. Además, se puede añadir aluminoxano como componente (D). En vista de una alta actividad de polimerización y un tiempo corto de inducción de la polimerización, se prefiere que estos componentes sean mezclados preliminarmente, se dejen reaccionar y se envejezcan. La temperatura de envejecimiento es típicamente aproximadamente 0 a 100°C, y preferiblemente 20 a 80°C. Por debajo de 0°C, el envejecimiento puede ser insuficiente. Por encima de 100°C, la actividad catalítica puede disminuir y la distribución de pesos moleculares puede llegar a ensancharse.

El tiempo de envejecimiento no está limitado, y se puede llevar a cabo por contacto en la tubería antes de la alimentación a un reactor de polimerización. En general, el envejecimiento se puede conseguir durante al menos 0,5 minutos, y el catalizador resultante es estable durante varios días.

[Preparación de polímero que tiene sitio organometálico activo]

En la preparación del polímero que tiene el sitio organometálico activo, el compuesto de dieno conjugado se polimeriza preferiblemente en disolución usando el sistema catalítico que contiene un compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras en un disolvente orgánico. En la polimerización en disolución, el disolvente usado es un disolvente orgánico inactivo. Los ejemplos de los disolventes orgánicos inactivos incluyen hidrocarburos alifáticos saturados que tienen 4 a 10 átomos de carbono, tales como butano, pentano, hexano y heptano; hidrocarburos alicíclicos saturados que tienen 5 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopentano y ciclohexano; monoolefinas tales como 1-buteno y 2-buteno; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno y clorotolueno. Entre ellos se prefieren hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos alicíclicos que tienen 5 a 6 átomos de carbono. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Los ejemplos de los monómeros usados en la polimerización incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno. Se prefieren el 1,3-butadieno y el isopreno, y se prefiere particularmente el 1,3-butadieno. Estos se pueden usar solos o en combinación.

La concentración del monómero en el disolvente es preferiblemente 5 a 50 por ciento en masa, y más preferiblemente 10 a 30 por ciento en masa.

El polímero que tiene el sitio organometálico activo se debe preparar a una temperatura de 25°C o menos, y preferiblemente en el intervalo de 10 a -78°C. A una temperatura por encima de 25°C, la reacción de polimerización no se puede controlar adecuadamente, dando como resultado una disminución en el contenido de enlaces cis-1,4 y un aumento en el contenido de enlaces vinilo en el polímero de dieno conjugado. A una temperatura por debajo de -78°C, que está por debajo de la temperatura de solidificación del disolvente, la polimerización no se puede llevar a cabo.

El polímero que tiene el sitio organometálico activo se puede preparar mediante un procedimiento discontinuo o bien continuo. Para impedir la desactivación del catalizador de elemento de tierras raras y del polímero durante la preparación del polímero de dieno conjugado, la contaminación del sistema de reacción de polimerización por compuestos desactivadores tales como oxígeno, agua y dióxido de carbono debe ser suprimida tanto como sea posible.

En la presente invención, el polímero resultante que tiene el sitio organometálico activo se deja reaccionar con los componentes modificadores (a) a (j) en una cantidad estequiométrica o una cantidad en exceso con respecto al sitio organometálico activo del polímero, para que el terminal activo unido al polímero reaccione con los componentes modificadores.

En la presente invención, después de la modificación, se puede añadir cualquier antioxidante conocido y alcohol para terminar la polimerización, si fuera necesario.

El procedimiento de modificación sigue post-procedimientos conocidos, tales como retirada del disolvente, para recuperar el polímero de dieno conjugado modificado pretendido.

[Polímero de dieno conjugado modificado]

En el polímero de dieno conjugado modificado de la presente invención, la eficacia de modificación no es menor que 40%, y la microestructura del resto de butadieno determinada por la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier debe satisfacer la relación (I):

$$\text{contenido de enlaces cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I)$$

Además, el polímero de dieno conjugado modificado tiene preferiblemente una relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderal (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn), en otras palabras, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) en el intervalo de 1,6 a 3,5, y más preferiblemente 1,6 a 2,7.

El peso molecular medio ponderal (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn) se determinan usando una curva de calibración de poliestireno por cromatografía de permeación sobre gel (GPC).

Controlar la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del polímero de dieno conjugado modificado dentro del intervalo facilita el amasado de una composición de caucho que contiene este polímero de dieno conjugado modificado con una alta procesabilidad, dando como resultado excelentes características mecánicas de la composición de caucho.

El peso molecular medio numérico (Mn) del polímero de dieno conjugado modificado de la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 100.000 a 500.000, y más preferiblemente 150.000 a 300.000. Controlar el peso molecular medio numérico del polímero de dieno conjugado modificado dentro de este intervalo asegura una alta resistencia a la abrasión del caucho vulcanizado sin una disminución significativa en el módulo elástico y un

aumento significativo en pérdida por histéresis. Además, una composición de caucho que contiene el polímero de dieno conjugado modificado exhibe una excelente procesabilidad de amasado. Un peso molecular medio numérico que exceda de 500.000 no puede satisfacer el requerimiento esencial de la presente invención, esto es, una eficacia de modificación terminal del polímero de dieno conjugado modificado no menor que 40%, en algunos casos.

- 5 Preferiblemente, el polímero de dieno conjugado modificado de la presente invención contiene 80 a 100 por ciento en masa de unidad monomérica de 1,3-butadieno y 20 a 0 por ciento en masa de otra unidad monomérica copolimerizable con 1,3-butadieno.

Más preferiblemente, el polímero de dieno conjugado modificado de la presente invención consiste en unidad monomérica de 1,3-butadieno solamente, esto es, el polímero de dieno es caucho de polibutadieno (BR).

- 10 Los ejemplos de los otros monómeros copolimerizables con 1,3-butadieno incluyen compuestos de dieno conjugado que tienen 5 a 8 átomos de carbono y compuestos aromáticos de vinilo. Entre ellos, se prefieren particularmente los compuestos de dieno conjugado que tienen 5 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de los compuestos de dieno conjugado que tienen 5 a 8 átomos de carbono incluyen 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. Los ejemplos de los compuestos aromáticos de vinilo incluyen estireno, p-metilestireno, α -metilestireno y vinilnaftaleno.

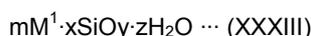
[Composición de caucho]

- La composición de caucho de la presente invención debe contener 10 por ciento en masa o más del polímero de dieno conjugado modificado en el componente de caucho entero. A un contenido del polímero de dieno conjugado modificado de 10 por ciento en masa o más en el componente de caucho entero, la composición exhibe una interacción satisfactoria con las cargas. El contenido del polímero de dieno conjugado modificado en el componente de caucho entero está preferiblemente en el intervalo de 30 a 100 por ciento en masa, y más preferiblemente 40 a 100 por ciento en masa.

- 25 Los polímeros de dieno conjugado modificado se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos diferentes. Los componentes de caucho usados junto con el polímero de dieno conjugado modificado, si fuera necesario, son caucho natural y cauchos de dieno sintéticos. Los ejemplos de los cauchos de dieno sintéticos incluyen copolímeros de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), caucho de butilo (IIR), copolímeros de etileno-propileno y mezclas de los mismos. Estos cauchos pueden contener una estructura parcialmente ramificada que es introducida por modificadores multifuncionales, tales como tetracloruro de estaño.

- 30 La composición de caucho de la presente invención puede contener negro de humo o una combinación de negro de humo y cargas inorgánicas como cargas reforzantes. Se puede usar sin restricción cualquier negro de humo usado convencionalmente como agente reforzante para caucho. Los ejemplos del negro de humo incluyen FEF, SRF, HAF, ISAF y SAF. Preferiblemente, el negro de humo tiene un número de adsorción de yodo (IA) no menor que 80 ml/100 g. El uso de tal negro de humo mejora significativamente las características mecánicas. En particular, se prefieren el HAF, ISAF y SAF, que exhiben una alta resistencia a la abrasión.

- 35 Las cargas inorgánicas usadas en la invención son sílice y/o compuestos representados por la fórmula general (XXXIII):



- 40 En la fórmula (XXXIII), M^1 es al menos uno seleccionado de un metal seleccionado de aluminio, magnesio, titanio, calcio y circonio, óxidos e hidróxidos de los mismos, hidratos de los mismos y carbonatos de los mismos; y m, x, y y z son cada uno un número entero de 1 a 5, un número entero de 0 a 10, un número entero de 2 a 5, y un número entero de 0 a 10, respectivamente. En la fórmula, si tanto x como z son igual a 0, el compuesto inorgánico es al menos uno de los metales seleccionados de aluminio, magnesio, titanio, calcio y circonio, óxidos de los mismos e hidróxidos de los mismos.

- 45 Los ejemplos de las cargas inorgánicas representadas por la fórmula (XXXIII) incluyen alúmina (Al_2O_3), p.ej., γ -alúmina, α -alúmina; monohidrato de alúmina ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), p.ej. boehmita y diáspora; hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$], p.ej. gibbsita y bayerita; carbonato de aluminio [$Al_2(CO_3)_2$], hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$], óxido de magnesio (MgO), carbonato de magnesio ($MgCO_3$), talco [$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$], atapulgita ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$], óxido de magnesio y aluminio ($MgO \cdot Al_2O_3$), arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), bentonita ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$), silicato de aluminio (p.ej. Al_2SiO_5 y $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$), silicato de magnesio (p.ej. Mg_2SiO_4 y $MgSiO_3$), silicato de calcio (p.ej. Ca_2SiO_4) silicato de calcio y aluminio (p.ej. $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$), silicato de calcio y magnesio ($CaMgSiO_4$), carbonato de calcio ($CaCO_3$), óxido de circonio (ZrO_2), hidróxido de circonio [$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$], carbonato de circonio [$Zr(CO_3)_2$], y aluminosilicatos cristalinos que contienen cargas correctoras de hidrógeno, metales alcalinos o metales alcalinotérreos, p.ej. diversas zeolitas. Preferiblemente, M^1 en la fórmula (XXXIII) es al menos uno seleccionado de aluminio metal, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, hidratos de los mismos y carbonato de aluminio.

Los compuestos inorgánicos representados por la fórmula (XXXIII) se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Estos compuestos se pueden usar junto con sílice.

La carga inorgánica más preferida es la sílice en la presente invención. El tipo de la sílice no está limitado, y se puede usar cualquier tipo de sílice usada convencionalmente como carga reforzante para caucho.

- 5 Los ejemplos de sílice incluyen sílice húmeda (ácido silícico acuoso), sílice seca (anhídrido de silicio), silicato de calcio y silicato de aluminio. Entre ellos la más preferida es la sílice húmeda, que exhibe una compatibilidad significativa entre características de fallo y agarre en húmedo.

En el caso de uso combinado de negro de humo y cargas inorgánicas en la presente invención, la relación de pesos es preferiblemente 95:5 a 5:95 a la vista del rendimiento.

- 10 Preferiblemente, la carga reforzante está compuesta en una cantidad de 10 a 100 partes en masa a 100 partes en masa de componentes de caucho. Una cantidad de la carga reforzante de 10 partes en masa o más a los componentes de caucho asegura altas características reforzantes y otras características mecánicas. Una cantidad de 100 partes en masa o menos asegura una alta procesabilidad. Una cantidad en el intervalo de 20 a 80 partes en masa es particularmente preferida a la vista de las características reforzantes y otras características mecánicas y procesabilidad.

En el caso de uso de la sílice como carga reforzante en la composición de caucho de la presente invención, se puede componer cualquier agente de acoplamiento de silano a fin de mejorar adicionalmente las características reforzantes. Los ejemplos de los agentes de acoplamiento de silano incluyen tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), trisulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trietoxisililetilo), tetrasulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trimetoxisililetilo), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltriethoxisilano, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-N-N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-N-N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililetil-N-N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazol, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropilbenzotiazol, monosulfuro de 3-trietoxisililpropilmetacrilato, monosulfuro de 3-trimetoxisililpropilmetacrilato, tetrasulfuro de bis(3-dietoximetilsililpropilo), 3-mercaptopropildimetoximetilsilano, tetrasulfuro de dimetoximetilsililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, y tetrasulfuro de dimetoximetilsililpropilbenzotiazol. Entre estos se prefieren el tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) y tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazol en vista de las características reforzantes. Estos agentes de acoplamiento de silano se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

- 30 La cantidad preferida del agente de acoplamiento de silano compuesto en la composición de caucho de la presente invención se determina dentro del intervalo de 1 a 20 por ciento en masa, aunque depende del tipo del agente de acoplamiento de silano. El control dentro de este intervalo asegura el efecto del agente de acoplamiento sin gelificación del componente de caucho. La cantidad más preferida del agente de acoplamiento de silano está en el intervalo de 5 a 15 por ciento en masa en vista del efecto más significativo del agente de acoplamiento sin gelificación.

La composición de caucho de la presente invención puede contener además diversos aditivos usados generalmente en las industrias del caucho, tales como agentes de vulcanización, aceleradores de vulcanización, aceites de proceso, antioxidantes, agentes antiquemado, óxido de cinc y ácido esteárico dentro del alcance de la presente invención.

- 40 La composición de caucho de la presente invención es generalmente reticulable con azufre. Se usa preferiblemente azufre como agente de vulcanización. La cantidad en base al azufre elemental del agente de vulcanización usado es preferiblemente 0,1 a 10,0 partes en masa, y más preferiblemente 1,0 a 5,0 partes en masa a 100 partes en masa de componente de caucho. A 0,1 partes en masa o más, el caucho vulcanizado exhibe alta resistencia a la rotura, alta resistencia a la abrasión y baja acumulación de calor. A 10,0 partes en masa o menos, la elasticidad del caucho es satisfactoria.

Los ejemplos de los aceleradores de vulcanización usados en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tiazoles, tales como M (2-mercaptobenzotiazol), DM (disulfuro de dibenzotiazilo) y CZ (N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida); y guanidinas, tales como DPG (difetilguanidina). Los agentes de vulcanización se componen en una cantidad de preferiblemente 0,1 a 5,0 partes en masa y más preferiblemente 0,2 a 3,0 partes en masa a 100 partes en masa.

Los ejemplos de aceites de proceso que se pueden componer en la composición de caucho de la presente invención incluyen aceites parafínicos, aceites nafténicos y aceites aromáticos. Los aceites preferidos son aceites aromáticos para aplicaciones que requieren una alta resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión, o aceites nafténicos o parafínicos para aplicaciones que requieren baja pérdida por histéresis y excelentes características a baja temperatura. La cantidad de aceite de proceso está preferiblemente en el intervalo de 0 a 100 partes en masa a 100 partes en masa. A una cantidad de 100 partes en masa o menos, el caucho vulcanizado puede mantener alta resistencia a la tracción y baja acumulación de calor.

5 Los ejemplos de los antioxidantes que se pueden componer en la composición de caucho de la presente invención incluyen 3C (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina), 6C [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina], AW (6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina) y condensado de alta temperatura de difenilamina y acetona. La cantidad del antioxidante es preferiblemente 0,1 a 5,0 partes en masa y más preferiblemente 0,3 a 3,0 partes en masa para 100 partes en masa.

10 La composición de caucho de la presente invención se prepara amasando materias primas con un amasador tal como un rodillo o un mezclador interno según las formulaciones de composición descritas anteriormente, construyendo un neumático verde, y vulcanizándolo. La composición de caucho se puede aplicar a los componentes de los neumáticos, tales como la banda de rodadura, el fondo de la banda de rodadura, la pared lateral, el caucho de revestimiento de la carcasa, el caucho de revestimiento del cinturón, el relleno del talón, el chafer y el caucho de revestimiento del talón; y productos industriales tales como aislantes de vibración de caucho, cinturones y mangueras. En particular, la composición se puede usar preferiblemente como caucho para bandas de rodadura de neumáticos.

[Neumático]

15 El neumático de la presente invención se produce mediante cualquier procedimiento convencional usando la composición de caucho de la presente invención. En detalle, una composición de caucho vulcanizado que contiene diversos aditivos acordes con la presente invención se procesa hasta diversos componentes de caucho. Estos componentes se montan en un tambor constructor de neumáticos de cualquier manera convencional hasta un neumático verde. El neumático verde es vulcanizado aplicando calor y presión en un molde de vulcanización hasta un producto de caucho vulcanizado.

20 El neumático resultante de la presente invención exhibe un consumo de combustible significativamente bajo, características de rotura satisfactorias y alta resistencia a la abrasión. Además, dado que esta composición de caucho tiene una alta procesabilidad, el neumático se puede producir con alta productividad.

[Ejemplos]

25 La presente invención se describe en más detalle mediante ejemplos, pero no debe ser limitada por estos ejemplos.

Las propiedades de los polímeros se determinaron según los siguientes métodos.

<<Propiedades del polímero>>

<Análisis de la microestructura por FT-IR>

El análisis se llevó a cabo según el método descrito anteriormente.

30 <Determinación del peso molecular medio numérico (Mn), peso molecular medio ponderal (Mw) y distribución de pesos moleculares (Mw/Mn)>

35 Estos fueron determinados con un GPC [fabricado por Tosoh Corporation. HLC-8020] provisto de un refractómetro como detector a partir de una curva de calibración obtenida a partir de muestras patrón de poliestireno de monodispersión. La columna usada fue GMHXL [fabricada por Tosoh Corporation], y el disolvente de elución fue tetrahidrofurano.

<Eficacia de modificación terminal>

La eficacia de modificación terminal se determinó según el método descrito anteriormente.

La característica de baja pérdida del caucho vulcanizado se determinó como sigue:

<<Propiedades mecánicas>>

40 <Característica de baja pérdida>

Usando un instrumento medidor de la viscoelasticidad (fabricado por Rheometric Scientific Inc.), se midió el $\tan \delta$ (50°C) a una temperatura de 50°C, una tensión de 5 %, y una frecuencia de 15 Hz. El número recíproco de $\tan \delta$ (50°C) se calculó e indexó por el valor (100) del Ejemplo Comparativo. Un índice más grande indica una característica de acumulación de calor más baja.

45 <Resistencia a la abrasión>

La pérdida por abrasión se midió usando un medidor de abrasión Lambourn a temperatura ambiente. El número recíproco de la pérdida por abrasión se calculó e indexó por el valor (100) del Ejemplo Comparativo. Un índice más grande indica una pérdida por abrasión más baja, esto es, alta resistencia a la abrasión.

<Resistencia a la rotura>

La resistencia a la rotura de muestras de composiciones de caucho vulcanizado se midió a 40°C según JIS K6260. Los resultados fueron indexados por el valor (100) del Ejemplo Comparativo. Un índice más grande indica una resistencia a la rotura más alta.

Ejemplo de Producción 1 <Preparación del Catalizador A>

- 5 En un recipiente de vidrio seco de 100 ml purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno (7,11 g, 15,2 por ciento en masa) en ciclohexano, una disolución de 0,59 ml de neodecanoato de neodimio (0,56 mol/l) en ciclohexano, una disolución (10,32 ml) de metilaluminoxano, MAO, en tolueno (PMAO, fabricado por Tosh Akzo Co., Ltd.) (concentración de aluminio: 3,23 mol), y una disolución (7,77 ml) de hidruro de diisobutilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en hexano (0,90 mol/l), en este orden. Después de que la muestra fue envejecida a temperatura ambiente durante 2 minutos, se añadió una disolución (1,45 ml) de cloruro de dietilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en hexano (0,95 mol/l), seguido de envejecimiento con agitación ocasional a temperatura ambiente durante 15 minutos. La concentración de neodimio en la disolución de catalizador resultante fue 0,011 mol/l.

Ejemplo de Producción 2 <Preparación del Catalizador B>

- 15 En un recipiente de vidrio seco de 100 ml purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno (7,11 g, 15,2 por ciento en masa) en ciclohexano, una disolución (0,59 ml) de neodecanoato de neodimio (0,56 mol/l) en ciclohexano, una disolución (10,32 ml) de metilaluminoxano, MAO, en tolueno (PMAO, fabricado por Tosh Akzo Co., Ltd.) (concentración de aluminio: 3,23 mol), y una disolución (7,77 ml) de hidruro de diisobutilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en hexano (0,90 mol/l), en este orden. Después de que la muestra fue envejecida a temperatura ambiente durante 4 minutos, se añadió una disolución (2,36 ml) de cloruro de dietilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en hexano (0,95 mol/l), seguido de envejecimiento con agitación ocasional a temperatura ambiente durante 15 minutos. La concentración de neodimio en la disolución de catalizador resultante fue 0,011 mol/l.

Ejemplo de Producción 3 <Preparación del Catalizador C>

- 25 En un recipiente de vidrio seco de 100 ml purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno (7,11 g, 15,2 por ciento en masa) en ciclohexano, una disolución (0,59 ml) de neodecanoato de neodimio (0,56 mol/l) en ciclohexano, una disolución (10,32 ml) de metilaluminoxano, MAO, en tolueno (PMAO, fabricado por Tosh Akzo Co., Ltd.) (concentración de aluminio: 3,23 mol), y una disolución (7,77 ml) de hidruro de diisobutilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en hexano (0,90 mol/l), en este orden. Después de que la muestra fue envejecida a temperatura ambiente durante 2 minutos, se añadió una disolución (0,73 ml) de cloruro de dietilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en hexano (0,95 mol/l), seguido de envejecimiento con agitación ocasional a temperatura ambiente durante 15 minutos. La concentración de neodimio en la disolución de catalizador resultante fue 0,011 mol/l.

Ejemplo de Producción 4 <Preparación del Catalizador D>

- 35 En un recipiente de vidrio seco de 100 ml purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución (40,00 ml) de hidruro de diisobutilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en hexano (0,93 M (M = Molar)), y después se añadieron gota a gota 1,48 ml de una disolución de neodecanoato de neodimio (0,73 M) en ciclohexano. La mezcla se dejó reaccionar a temperatura ambiente hasta que la solución se hizo homogénea. Se añadió tributilfosfina (5,4 mM) seguido de envejecimiento durante varios minutos.

40 Ejemplo de Producción 5 <Preparación del Catalizador E>

- En un recipiente de vidrio seco de 100 ml purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución en ciclohexano de 7,11 g de butadieno (15,2 por ciento en peso), una disolución (0,59 ml) de neodecanoato de neodimio (0,56 M) en ciclohexano, una disolución (10,32 ml) de metilaluminoxano, MAO, en tolueno (PMAO, fabricado por Tosh Akzo Co., Ltd.) (concentración de aluminio: 3,23 M), y 7,77 ml de una disolución en hexano de hidruro de diisobutilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) (0,90 M), en este orden. Después de que la muestra fue envejecida a temperatura ambiente durante 2 minutos, se añadió una disolución (0,54 ml) de cloruro de dietilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en hexano (0,95 mol/l), seguido de envejecimiento con agitación ocasional a temperatura ambiente durante 15 minutos. La concentración de neodimio en la disolución de catalizador resultante fue 0,011 M (mol/l).

50 Ejemplo de Producción 6 <Preparación del Polímero A>

- En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que contenían 12,0 por ciento en masa de butadieno.

- 55 Después, se alimentaron 1,56 ml (contenido de neodimio: 0,017 mM) de catalizador A preparado de antemano, y el monómero se polimerizó en un baño de agua a 50°C durante 1,5 horas. A fin de terminar la reacción de

polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante 2,2'-metilen-bis-(4-etil-6-t-butilfenol) (en lo sucesivo, denominado NS-5) en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero A a un rendimiento de sustancialmente 100%.

5 Ejemplo de Producción 7 <Preparación del Polímero B>

En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que contenían 5,0 por ciento en masa de butadieno.

10 Después, se alimentaron 1,56 ml (contenido de neodimio: 0,017 mM) de catalizador A preparado de antemano, y el monómero se polimerizó en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero B a un rendimiento de sustancialmente 100%.

Ejemplo de Producción 8 <Preparación del Polímero C>

15 En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que contenían 5,0 por ciento en masa de butadieno.

20 Después, se alimentaron 1,56 ml (contenido de neodimio: 0,017 mM) de catalizador B preparado de antemano, y el monómero se polimerizó en un baño de agua a 10°C durante 4 horas. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero C a un rendimiento de sustancialmente 100%.

Ejemplo de Producción 9 <Preparación del Polímero D>

25 Después de la polimerización en un baño de agua a 50°C durante 1,5 horas según el método para el polímero A, se añadieron 25 Eq de 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (en lo sucesivo, denominado DEAB) en base al neodimio, seguido de reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. Se preparó un polímero D como en el polímero A.

Ejemplo de Producción 10 <Preparación del Polímero E>

30 Después de la polimerización en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas según el método para el polímero B, se añadieron 25 Eq de DEAB en base al neodimio, seguido de calentamiento gradual para reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. Se preparó un polímero E como en el polímero A.

Ejemplo de Producción 11 <Preparación del Polímero F>

Después de la polimerización en un baño de agua a 10°C durante 4,0 horas según el método para el polímero C, se añadieron 25 Eq de DEAB en base al neodimio, seguido de calentamiento gradual para reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. Se preparó un polímero F como en el polímero A.

35 Ejemplo de Producción 12 <Preparación del Polímero G>

Después de la polimerización en un baño de agua a 10°C durante 4,0 horas según el método para el polímero C, se añadieron 0,5 Eq de DEAB en base al neodimio, seguido de calentamiento gradual para reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. Se preparó un polímero G como en el polímero A.

Ejemplo de Producción 13 <Preparación del Polímero H>

40 En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que contenían 15,0 por ciento en masa de butadieno.

45 Después, se alimentaron 1,58 ml (contenido de neodimio: 0,017 mM) de catalizador C preparado de antemano, y el monómero se polimerizó en un baño de agua a 65°C durante 1 hora. Después de que se alimentaron gradualmente 0,425 mM de DEAB y se enfrió gradualmente hasta 50°C para reacción durante 1 hora, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico para terminar la reacción de polimerización. El polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero H a un rendimiento de sustancialmente 100%.

Ejemplo de Producción 14 <Preparación del Polímero I>

50 Después de la polimerización en un baño de agua a 50°C durante 1,5 horas según el método para el polímero A, se

añadió una disolución (0,2 mol/l) de bisoctilmalato de dioctilestaño (1 Eq en base al neodimio, en lo sucesivo denominado DOTBOM), seguido de reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. Se preparó un polímero I como en el polímero A.

Ejemplo de Producción 15 <Preparación del Polímero J>

- 5 Después de la polimerización en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas según el método para el polímero B, se añadió una disolución de DOTBOM (0,2 mol/l, 1 Eq en base al neodimio) seguido de calentamiento gradual para reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. Se preparó un polímero J como en el polímero B.

Ejemplo de Producción 16 <Preparación del Polímero K>

- 10 Después de la polimerización en un baño de agua a 10°C durante 4,0 horas según el método para el polímero C, se añadió una disolución de DOTBOM (0,2 mol/l, 0,75 Eq en base al neodimio) seguido de calentamiento gradual para reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. Se preparó un polímero K como en el polímero C.

Ejemplo de Producción 17 <Preparación del Polímero L>

- 15 Después de la polimerización en un baño de agua a 10°C durante 4,0 horas según el método para el polímero C, se añadió una disolución de DOTBOM (0,2 mol/l, 0,25 Eq en base al neodimio) seguido de calentamiento gradual para reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. Se preparó un polímero L como en el polímero C.

Ejemplo de Producción 18 <Polímero M>

En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que contenían 12 por ciento en masa de butadieno.

- 20 Después, se alimentaron 1,56 ml (contenido de neodimio: 0,017 mM) de catalizador A preparado de antemano, y el monómero se polimerizó en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante 2,2'-metilen-bis-(4-
25 etil-6-t-butilfenol) (en lo sucesivo, denominado NS-5) en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero M a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la
Tabla 4.

Ejemplo de Producción 19 <Polímero N>

- 30 La polimerización se llevó a cabo en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas como en el polímero A, excepto que se usaron 400 g de disolución de butadieno de 5,0 por ciento en masa. Después, se añadieron 0,425 mM de 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y se calentó gradualmente para reacción en un baño de agua a 50°C durante 7 minutos. A 50°C, se añadió una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico para terminar la polimerización. El polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero N a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 2.

- 35 Ejemplo de Producción 20 <Polímero O>

- 40 La polimerización se llevó a cabo en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas como en el polímero A, excepto que se usaron 400 g de disolución de butadieno de 5,0 por ciento en masa. Después, se añadieron 0,425 mM de 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (en lo sucesivo denominada DEAB) y se calentó gradualmente para reacción en un baño de agua a 50°C durante 10 minutos. A 50°C, se añadió una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico para terminar la polimerización. El polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero O a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de Producción 21 <Polímero P>

- 45 La polimerización se llevó a cabo en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas como en el polímero A, excepto que se usaron 400 g de disolución de butadieno de 5,0 por ciento en masa. Después, se añadieron 0,425 mM de 1-butirilaziridina (Azi) y se calentó gradualmente para reacción en un baño de agua a 50°C durante 10 minutos. A 50°C, se añadió una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico para terminar la polimerización. El polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de
50 NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero P a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de Producción 22 <Polímero Q>

La polimerización se llevó a cabo en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas como en el polímero A, excepto que se usaron 400 g de disolución de butadieno de 5,0 por ciento en masa. Después, se añadieron 0,425 mM de dicloronaftoquinona (DCNQ) y se calentó gradualmente para reacción en un baño de agua a 50°C durante 10 minutos. A 50°C, se añadió una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico para terminar la polimerización. El polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero Q a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de Producción 23 <Polímero R>

La polimerización se llevó a cabo en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas como en el polímero A, excepto que se usaron 400 g de disolución de butadieno de 5,0 por ciento en masa. Después, se añadieron 0,425 mM de DEAB y se calentó gradualmente para reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. A 50°C, se añadió una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico para terminar la polimerización. El polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero R a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de Producción 24 <Polímero S>

En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que contenían 5,0 por ciento en masa de butadieno.

Después, se alimentaron 1,56 ml (contenido de neodimio: 0,017 mM) de catalizador B preparado de antemano, y el monómero se polimerizó en un baño de agua a 10°C durante 4 horas. Después, se añadieron 0,425 mM de DEAB y se calentó gradualmente para reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero S a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de Producción 25 <Polímero T>

En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que contenían 12 por ciento en masa de butadieno.

Después, se alimentaron 1,56 ml (contenido de neodimio: 0,017 mM) de catalizador A preparado de antemano, y el monómero se polimerizó en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas. Después, se añadieron 0,425 mM de DEAB y se calentó gradualmente para reacción en un baño de agua a 50°C durante 10 minutos. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero T a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de Producción 26 <Polímero U>

La polimerización se llevó a cabo en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas como en el polímero A, excepto que se usaron 400 g de disolución de butadieno de 5,0 por ciento en masa. Después, se añadió una disolución (2 ml) de bisoctilmalato de dioctilestaño (1,1 Eq en base al neodimio, en lo sucesivo, denominado DOTBOM) seguido de reacción en un baño de agua a 50°C durante 5 minutos. A 50°C, se añadió una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico para terminar la polimerización. El polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero U a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo de Producción 27 <Polímero V>

La polimerización se llevó a cabo en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas como en el polímero A, excepto que se usaron 400 g de disolución de butadieno de 5,0 por ciento en masa. Después, se añadió una disolución (2 ml) de DOTBOM (1,1 Eq en base al neodimio) seguido de reacción en un baño de agua a 50°C durante 10 minutos. A 50°C, se añadió una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico para terminar la polimerización. El polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero V a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo de Producción 28 <Polímero W>

La polimerización se llevó a cabo en un baño de agua a 10°C durante 3,5 horas como en el polímero A, excepto que se usaron 400 g de disolución de butadieno de 5,0 por ciento en masa. Después, se añadió una disolución (2 mol/l) de DOTBOM (1,1 Eq en base al neodimio) seguido de reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. A 50°C, se añadió una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante NS-5 en alcohol isopropílico para terminar la polimerización. El polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero W a un rendimiento de sustancialmente 100%. Los resultados analíticos del polímero se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo de Producción 29 <Ejemplo Comparativo 7>

En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que tenían cada una las concentraciones mostradas en la Tabla 1. Después, se alimentó el catalizador D preparado de antemano y se agitó. Se añadió una disolución (0,18 ml) de cloruro de dietilaluminio (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.) en hexano (0,95 M). Después de la alimentación de un modificador, la disolución se calentó gradualmente y se agitó en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante 2,2'-metilen-bis(4-etil-t-butilfenol) (NS-5) en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero a un rendimiento de sustancialmente 100%.

Ejemplo de Producción 30 <Ejemplo 26 y Ejemplo Comparativo 19>

En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que tenían una concentración predeterminada. Después, se alimentó una disolución catalítica preparada de antemano para iniciar la polimerización en un baño de agua. Después de la alimentación de un modificador 1, la disolución se calentó gradualmente y se agitó en un baño de agua a 50°C durante 30 minutos. Se alimentó una disolución (1,20 ml) de bis(acetilacetato) de dibutoxititanio, como promotor de condensación, en ciclohexano (1,01 M) y agua desionizada (22 µl), seguido de reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante 2,2'-metilen-bis(4-etil-t-butilfenol) (NS-5) en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero a un rendimiento de sustancialmente 100%.

Ejemplo de Producción 31 <Ejemplo 27 y Ejemplo Comparativo 20>

En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentó una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco, de tal modo que se pusieron 400 g de disolución en ciclohexano que tenían una concentración predeterminada. Después, se alimentó una disolución catalítica preparada de antemano para iniciar la polimerización en un baño de agua. Después de la alimentación de un modificador 1, la disolución se calentó gradualmente y se agitó en un baño de agua a 50°C durante 30 minutos. Después de la alimentación de una disolución de un modificador 2 en hexano, la disolución se agitó a 50°C durante 30 minutos. Se alimentó una disolución (1,20 ml) de bis(2-etilhexanoato) de estaño (1,01 M), como promotor de condensación, en ciclohexano y agua desionizada (22 µl), seguido de reacción en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) de 5 por ciento en masa del antioxidante 2,2'-metilen-bis(4-etil-t-butilfenol) (NS-5) en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero a un rendimiento de sustancialmente 100%.

Ejemplo de Producción 32 <Ejemplo Comparativo 22>

En un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma, se alimentaron 139 g de tolueno, una disolución de metilaluminóxano, MAO (PMAO fabricado por Tosoh Akzo Co., Ltd.) en tolueno (concentración de aluminio: 33,5 M), y 2-metoxietilciclopentadieniltriclorotitanio (0,0335 mM) en este orden. Después de un envejecimiento a temperatura ambiente durante 10 minutos, la mezcla fue mantenida a -25°C (catalizador F). Se añadió una disolución (60 g) de butadieno purificado seco (25% en peso) en ciclohexano a la disolución del catalizador F, seguido de polimerización a temperatura ambiente durante 30 minutos. Después de la adición de un modificador, la disolución se calentó gradualmente y se agitó en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) del antioxidante al 5 por ciento 2,2'-metileno-bis(4-etil-6-t-butilfenol) (NS-5) en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. El producto se secó en un tambor secador para recuperar un polímero a un rendimiento de sustancialmente 100%.

Ejemplo de Producción 33 <Otros polímeros>

Según el tipo y cantidad (ml) del catalizador, la concentración de la disolución del monómero (tanto por ciento en masa), la temperatura de polimerización (grados C), el tiempo de polimerización (h) y el tipo y la cantidad (mM) del

modificador descrito en las Tablas 4, 5 y 7, se alimentaron una disolución de butadieno purificado seco en ciclohexano y ciclohexano seco en un recipiente de vidrio seco de 1 L purgado con nitrógeno con un tapón de goma de tal modo que se pusieron 400 g de disolución de ciclohexano que tenía una concentración predeterminada. Después, se alimentó un catalizador preparado de antemano seguido de polimerización en un baño de agua. Después de la alimentación de un modificador, la disolución se calentó gradualmente y se agitó en un baño de agua a 50°C durante 1 hora. A fin de terminar la reacción de polimerización, se alimentó a 50°C una disolución (2 ml) del antioxidante al 5 por ciento 2-2'-metileno-bis(4-etil-6-t-butilfenol) (NS-5) en alcohol isopropílico, y el polímero fue precipitado en alcohol isopropílico conteniendo una pequeña cantidad de NS-5. Cada producto fue secado en un tambor secador para recuperar un polímero a un rendimiento de sustancialmente 100%.

5

10 Ejemplos 1 a 3 y Ejemplos Comparativos 1 a 7

Usando los polímeros A a H preparados mediante los Ejemplos de Producción 6 a 13, caucho de polibutadieno de alto cis 150L fabricado por Ube Industries, Ltd., y el polímero preparado mediante el Ejemplo de Producción 29, se prepararon composiciones de caucho según la formulación de la Composición 1 mostrada en la Tabla 1, y se vulcanizaron a 160°C durante 15 minutos para medir las propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión de cada caucho vulcanizado. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

15

[Tabla 1]

Tabla 1 (Composición 1)

Primera etapa [Partes en masa]	Polímero de dieno polibutadieno (BR)	80,0
	Caucho de poliisopreno (IR)	20,0
	Negro de humo (HAF)	50,0
	Ácido esteárico	2,0
	Ablandador	10,0
	Antioxidante (Suntight A)	2,0
Segunda etapa [Partes en masa]	Antioxidante (6C)	1,0
	Óxido de cinc	2,5
	Acelerador de vulcanización (D-G)	0,5
	Acelerador de vulcanización (DM-G)	0,3
	Acelerador de vulcanización (NS-G)	0,5
	Azufre	1,5

[Notas]

Polibutadieno (BR): Polímero de dieno conjugado de cada Ejemplo de Producción de la invención

20 Caucho de poliisopreno (IR): IR2200 fabricado por JSR Corporation

Negro de humo: SEAST® 3 (HAF) fabricado por Tokai Carbon Co. Ltd.

Antioxidante Suntight S: Cera microcristalina fabricada por Seiko Chemical Co. Ltd.

Antioxidante 6C: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina

Ablandador: Fukol AROMA #3 fabricado por Fujikoson Co. Ltd.

25 Acelerador de vulcanización D-G: difenilguanidina

Acelerador de vulcanización DM-P: disulfuro de dibenzotiazilo

Acelerador de vulcanización NS-P: N-t-butil-2-benzotiazilosulfenoamina

[Tabla 2]

Tabla 2

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7
Polímero	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero G	Polímero E	Polímero F	Polímero H	150 L	
Modificador	(iPrOH)	(iPrOH)	(iPrOH)	DEAB	DEAB	DEAB	DEAB	DEAB	-	DEAB
Contenido de cis %	95,7	98,4	99,02	95,74	98,9	98,51	99,02	92,1	97,43	97,12
Contenido de vinilo %	0,47	0,18	0,14	0,48	0,25	0,25	0,13	1,2	1,5	1,32
Eficacia de modificación terminal	0	0	0	70	40	95	95	40	0	72
Mw/Mn	1,76	2,28	2,3	1,79	2,29	2,35	2,35	1,98	2,19	3,82
Catalizador (cantidad alimentada ml)	A (3,75)	A (1,56)	B (1,56)	A (3,75)	B (1,56)	B (1,56)	B (1,56)	C (3,75)	-	D (2,53)
Concentración de la disolución de monómero (% en peso)	12	5	5	12	5	5	5	15	-	20
Temperatura de polimerización (°C)	50	10	10	50	10	10	10	65	-	60
Tiempo de polimerización (h)	1,5	3,5	4	1,5	4	3,5	4	1	-	1
Modificador (mM)	0	0	0	0,425	0,008	0,425	0,425	0,425	-	0,425
Índice de resistencia al desgaste	111	118	124	119	131	128	131	94	100	103
Índice de baja pérdida	99	103	105	130	119	139	141	115	100	126

[Notas]

DEAB: 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona

iPrOH: alcohol isopropílico (Terminador: eficacia de modificación terminal 0%)

150L: caucho de polibutadieno de alto cis fabricado por Ube Industries, Ltd.

5 La Tabla 2 muestra los siguientes resultados.

Las composiciones de caucho (Ejemplos 1 a 3) de la presente invención, que tienen un alto contenido de enlaces cis-1,4 no menor que 98%, un bajo contenido de enlaces vinilo de 0,3%, y una eficacia de modificación terminal no menor que 40%, exhiben una resistencia a la abrasión más alta y características de baja pérdida superiores comparado con los polímeros no modificados (Ejemplos Comparativos 1 a 3). Entre estos, el Ejemplo 3, en el que un polímero base (Ejemplo Comparativo 3) con un contenido de enlaces cis-1,4 de 98,90% está modificado, es de resistencia a la abrasión más alta y características de baja pérdida superiores comparado con el Ejemplo Comparativo 3, a pesar de una baja eficacia de modificación terminal de 40%.

Ejemplos 4 a 6 y Ejemplo Comparativo 8

15 Usando los polímeros I a L preparados mediante los Ejemplos de Producción 14 a 17, se prepararon composiciones de caucho según la Formulación mostrada en la Tabla 3, y se vulcanizaron a 160°C durante 15 minutos para medir las propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión de cada caucho vulcanizado. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 3]

Tabla 3 (Composición 2)

Primera etapa [Partes en masa]	Polímero de dieno polibutadieno (BR)	50,0
	Caucho natural (NR)	50,0
	Negro de humo (HAF)	50,0
	Ácido esteárico	2,0
	Antioxidante (Suntight A)	2,0
	Antioxidante (6C)	1,0
Segunda etapa [Partes en masa]	Óxido de cinc	2,5
	Acelerador de vulcanización (D-G)	0,2
	Acelerador de vulcanización (DM-G)	0,2
	Acelerador de vulcanización (NS-G)	0,5
	Azufre	1,3

20 [Tabla 4]

Tabla 4

	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Polímero	Polímero I	Polímero J	Polímero K	Polímero L
Contenido de cis %	95,75	98,39	99,02	98,91
Contenido de vinilo %	0,47	0,21	0,12	0,23
Eficacia de modificación terminal	70	72	74	40
Mw/Mn	1,76	2,28	2,3	2,31
Catalizador (Cantidad alimentada ml)	A (3,75)	A (1,56)	B (1,56)	B (1,56)
Concentración de la disolución de monómero (% en peso)	12	5	5	5
Temperatura de polimerización (°C)	30	10	10	10
Tiempo de polimerización (h)	3,5	3,5	4	4
[DOTBOM] / [Nd]	1,12	1,12	1,12	0,64
Índice de resistencia al desgaste	100	108	119	110

[Notas]

DOTBOM: bisoctilmalato de dioctilestaño

La Tabla 4 muestra los siguiente resultados.

5 El polímero del Ejemplo 6, que contiene DOTBOM como modificador, y tiene un contenido de enlaces cis-1,4 no menor que 98% y una eficacia de modificación terminal de 40%, exhibe una resistencia a la abrasión más alta que la del Ejemplo Comparativo 8, que contiene el mismo modificador, y tiene un contenido de enlaces cis-1,4 de 95,75% y una eficacia de modificación terminal de 70%.

10 Además, en la comparación del Ejemplo Comparativo 8 y los Ejemplos 4 y 5, que tienen sustancialmente la misma eficacia de modificación terminal (70 a 74%), la resistencia a la abrasión es mejorada según aumenta el contenido de enlaces cis-1,4.

Ejemplos 7 a 12 y Ejemplo Comparativo 9

15 Se prepararon composiciones de caucho usando los polímeros B a H, que fueron preparados mediante los Ejemplos de Producción 19 a 25, según la formulación de la Composición 1 mostrada en la Tabla 1. Cada composición de caucho se vulcanizó a 160°C durante 15 minutos para medir las propiedades mecánicas, resistencia a la abrasión e índice de baja pérdida del caucho vulcanizado. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

[Tabla 5]

Tabla 5

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo Comparativo 9
Polímero	Polímero N	Polímero O	Polímero P	Polímero Q	Polímero R	Polímero S	Polímero T
Modificador	DEAB	DEAB	Azi	DCNQ	DEAB	DEAB	DEAB
Contenido de cis %	98,50	98,48	98,46	98,53	98,51	99,02	97,12
Contenido de vinilo %	0,21	0,19	0,18	0,20	0,21	0,13	0,42
Eficacia de modificación terminal (%)	70	75	75	75	95	95	69
Mn x 10 ³	221	235	232	229	232	241	440
Mw/Mn	2,29	2,30	2,31	2,28	2,30	2,35	3,82
Índice de resistencia al desgaste	109	123	122	123	132	143	100
Índice de baja pérdida	102	118	118	114	131	134	100

[Notas]

DEAB: 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona

Azi: 1-butirilaziridina

DCNQ: dicloronaftoquinona

La Tabla 5 muestra los siguientes resultados.

Las composiciones de caucho (Ejemplos 7 a 12) de la presente invención, que tienen cada una una eficacia de modificación terminal no menor que 75%, exhiben superior resistencia a la abrasión e índice de baja pérdida al Ejemplo Comparativo 9 (eficacia de modificación terminal: 69%), incluso cuando se usa cualquier modificador.

5 Ejemplos 13 a 15 y Ejemplo Comparativo 10

Se prepararon composiciones de caucho usando los polímeros M y U a W, que fueron preparados mediante los Ejemplos de Producción 18 y 26 a 28, según la formulación de la Composición 2 mostrada en la Tabla 2. Cada composición de caucho se vulcanizó a 160°C durante 15 minutos para medir la resistencia a la abrasión y el índice de baja pérdida como propiedades físicas del caucho vulcanizado. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

10

[Tabla 6]

Tabla 6

	Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Polímero	Polímero M	Polímero U	Polímero V	Polímero W
Modificador	(iPrOH)	DOTBOM	DOTBOM	DOTBOM
Contenido de cis %	98,51	98,42	98,40	98,51
Contenido de vinilo %	0,20	0,19	0,18	0,20
Eficacia de modificación terminal (%)	-	65	75	90
DOTBOM / Nd	-	1,1	1,1	1,2
Mn x 10 ³	201	217	221	225
Mw/Mn	2,27	2,26	2,30	2,31
Índice de resistencia al desgaste	100	108	116	121

La Tabla 6 muestra los siguientes resultados.

5 La resistencia a la abrasión de las composiciones de caucho de la presente invención, que contienen DOTBOM como modificador y tienen una eficacia de modificación terminal de 65% (Ejemplo 13), 75% (Ejemplo 14), ó 90% (Ejemplo 15), mejora según aumenta la eficacia de modificación terminal, comparado con el Ejemplo Comparativo 10 no modificado.

Ejemplos 16 a 22 y Ejemplos Comparativos 11 a 15

10 Se prepararon composiciones de caucho usando polímeros de los Ejemplos 16 a 22 y Ejemplos Comparativos 11 a 14 y 15, que fueron preparados mediante el Ejemplo de Producción 33, según la formulación de la Composición 3 mostrada en la Tabla 7. Cada composición de caucho se vulcanizó a 160°C durante 15 minutos para medir la resistencia a la abrasión y el índice de baja pérdida como propiedades físicas del caucho vulcanizado. Los resultados se muestran en la Tabla 8. El modificador usado fue tris[3-(1-aziridinil)propionato] de trimetilolpropano (Azip), excepto para el Ejemplo Comparativo 15.

[Tabla 7]

Tabla 7 (Composición 3)

Primera etapa [Partes en masa]	Polímero de dieno polibutadieno (BR)	60,0
	Caucho natural (NR)	40,0
	Negro de humo (FEF)	50,0
	Ácido esteárico	2,0
	Antioxidante (6C)	3,5
	Aceite aromático	5,0
Segunda etapa [Partes en masa]	Óxido de cinc	3,0
	Antioxidante NOCRAC 224	1,0
	Acelerador de vulcanización (CZ-G)	0,4
	Acelerador de vulcanización (DM-P)	0,2
	Azufre	1,4

[Tabla 8]

Tabla 8

	Ejemplo Comparativo 11	Ejemplo Comparativo 12	Ejemplo Comparativo 13	Ejemplo Comparativo 14	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ej. Comp. 15
Modificador	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	DEAB
Contenido de cis %	96,05	95,80	98,06	98,12	98,10	98,10	98,22	99,00	99,05	97,56	95,75	97,12
Contenido de vinilo %	0,39	0,45	0,26	0,31	0,24	0,29	0,26	0,15	0,18	0,28	0,4	1,32
Eficacia de modificación terminal Mw/Mn	0 1,78	70 1,8	0 2,21	7 2,19	17 2,2	40 2,19	95 2,22	17 2,3	95 2,25	80 2,3	76 2,26	72 3,82
Catalizador (cantidad alimentada ml)	A (3,75)	A (3,75)	A (1,56)	A (1,56)	A (1,56)	A (1,56)	A (1,56)	B (1,56)	B (1,56)	A (3,75)	A (3,75)	D (2,53)
Concentración de la disolución de monómero (% en peso)	12	12	5	5	5	5	5	5	5	12	12	20
Temperatura de polimerización (°C)	50	50	10	10	10	10	10	10	10	10	50	60
Tiempo de polimerización (h)	1,5	1,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	4	4	4	1	1
Modificador (mM)	0	0,425	0	0,002	0,004	0,008	0,425	0,004	0,425	0,425	0,425	0,425
Índice de resistencia al desgaste	100	98	206	208	212	205	216	241	239	173	99	108
Índice de baja pérdida	100	122	102	104	110	118	135	111	136	131	129	122
Azip: Tris[3-(1-aziridinil)propionato] de trimetilpropano												

La Tabla 8 muestra los siguientes resultados.

Los polímeros de los Ejemplos 16 a 22 exhiben superior índice de resistencia a la rotura e índice de baja pérdida a los polímeros de los Ejemplos Comparativos 11 a 14. El polímero del Ejemplo Comparativo 12, que tiene una alta eficacia de modificación de 70%, exhibe baja resistencia a la rotura a pesar del excelente índice de baja pérdida.

5 Ejemplos 23 a 25 y Ejemplos Comparativos 16 a 18

Se prepararon composiciones de caucho usando polímeros de los Ejemplos 23 a 25 y Ejemplos Comparativos 16 a 18, que fueron preparados mediante el Ejemplo de Producción 33, según la formulación de la Composición 1 mostrada en la Tabla 1. Cada composición de caucho se vulcanizó a 160°C durante 15 minutos para medir la resistencia a la abrasión y el índice de baja pérdida como propiedades mecánicas del caucho vulcanizado. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

10

[Tabla 9]

Tabla 9

	Ejemplo Comparativo 16	Ejemplo 23	Ejemplo Comparativo 17	Ejemplo 24	Ejemplo Comparativo 18	Ejemplo 25
Modificador	DCNQ	DCNQ	BEABA	BEABA	c-MDI	c-MDI
Contenido de cis %	96,88	98,11	95,03	98,12	95,09	98,07
Contenido de vinilo %	1,26	0,18	1,33	0,22	1,35	0,25
Eficacia de modificación terminal	23	75	26	75	26	75
Mw/Mn	2,71	2,16	2,21	2,21	2,24	2,09
Catalizador (Cantidad alimentada ml)	E (3,75)	A (1,56)	E (3,75)	A (1,56)	E (3,75)	A (1,56)
Concentración de la disolución de monómero (% en peso)	12	5	12	5	12	5
Temperatura de polimerización (°C)	60	10	70	10	70	10
Tiempo de polimerización (h)	1	3,5	1	3,5	1	3,5
Modificador (mM)	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425
Índice de resistencia a la rotura	100	195	94	201	101	205
Índice de baja pérdida	100	130	95	118	105	132

[Notas]

BEABA: dietilaminobenzaldehído

c-MDI: "Millionate MR-400" fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd.

La Tabla 9 muestra los siguientes resultados.

- 5 Los Ejemplos 23 a 25, que tienen un alto contenido de cis de 98% o más y una alta eficacia de modificación de 75%, tienen superior resistencia a la rotura e índice de baja pérdida comparado con los correspondientes Ejemplos Comparativos.

Ejemplos 26 y 27 y Ejemplos Comparativos 19 a 21

- 10 Se prepararon composiciones de caucho usando polímeros de los Ejemplos 26 a 27 y Ejemplos Comparativos 16 a 18, que fueron preparados mediante el Ejemplo de Producción 33, según la formulación de la Composición 4 (sílice) mostrada en la Tabla 10. Cada composición de caucho se vulcanizó a 160°C durante 15 minutos para medir la resistencia a la abrasión y el índice de baja pérdida como propiedades mecánicas del caucho vulcanizado. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

[Tabla 10]

15

Tabla 10 (Composición 4)

Primera etapa [Partes en masa]	Polímero de dieno polibutadieno (BR)	50,0
	Caucho natural (NR)	50,0
	Sílice	55,0
	Ácido esteárico	2,0
	Agente de acoplamiento	5,5
	Aceite aromático	10,0
	Antioxidante (6C)	1,0
Segunda etapa [Partes en masa]	Óxido de cinc	3,0
	Acelerador de vulcanización (DPG)	1,0
	Acelerador de vulcanización (DM-P)	1,0
	Acelerador de vulcanización (NS)	1,0
	Azufre	1,5

[Notas]

Sílice: sílice AQ fabricada por Tosoh Corporation

Agente de acoplamiento de silano: "Si69" fabricado por Degussa

[Tabla 11]

Tabla 11

	Ejemplo Comparativo 19	Ejemplo 26	Ejemplo Comparativo 20	Ejemplo 27	Ejemplo Comparativo 21
Modificador 1	GPMOS	GPMOS	GPMOS	GPMOS	DEAB
Modificador 2			TEOSI	TEOSI	
Contenido de cis %	93,49	98,01	93,01	98,09	97,12
Contenido de vinilo %	1,16	0,31	1,23	0,26	1,32
Eficacia de modificación terminal	65	75	65	75	72
Mw/Mn	1,81	2,20	1,85	2,18	3,82
Catalizador (Cantidad alimentada ml)	A (3,75)	A (1,56)	A (3,75)	A (1,56)	D (2,53)
Concentración de la disolución de monómero (% en peso)	12	5	12	5	20
Temperatura de polimerización (°C)	50	10	50	10	60
Tiempo de polimerización (h)	1,5	3,5	1,5	3,5	1
Modificador 1 (mmol)	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425
Modificador 2 (mmol)		0,425	0,425	0,425	
Índice de resistencia a la rotura	100	221	98	218	165
Índice de baja pérdida	100	110	105	116	102

[Notas]

GPMOS: 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano

TEOSI: N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol

La Tabla 11 muestra los siguientes resultados.

- 5 Los Ejemplos 26 y 27, que tienen un alto contenido de cis de 98% o más y una alta eficacia de modificación de 75%, tienen superior resistencia a la rotura e índice de baja pérdida comparado con los correspondientes Ejemplos Comparativos.

10 En el polímero preparado por la modificación secundaria y condensación del Ejemplo 26, el exceso de aumento en la Viscosidad Mooney del polímero puede ser suprimido, dando como resultado una mejora significativa en la procesabilidad de la composición de caucho no vulcanizada, aunque no se describe ningún dato. Tanto la composición de caucho que contiene sílice como la composición de caucho que contiene negro de humo exhiben una alta interacción con la sílice y el negro de humo, respectivamente, y las correspondientes composiciones de caucho vulcanizado exhiben una compatibilidad satisfactoria entre características de rotura, alta resistencia a la abrasión y baja acumulación de calor. Además, la resistencia al flujo frío del copolímero de dieno también es mejorada.

Ejemplos 28 y 29 y Ejemplo Comparativo 22

20 Se prepararon composiciones de caucho usando polímeros de los Ejemplos 28 y 29 y Ejemplo Comparativo 22, que fueron preparados mediante los Ejemplos de Producción 32 y 33, según la formulación de la Composición 5 mostrada en la Tabla 12. Cada composición de caucho se vulcanizó a 160°C durante 15 minutos para medir la resistencia a la abrasión y el índice de baja pérdida como propiedades mecánicas del caucho vulcanizado. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

[Tabla 12]

Tabla 12 (Composición 5)

Primera etapa [Partes en masa]	Polímero de dieno polibutadieno (BR)	50,0
	Caucho natural (NR)	50,0
	Negro de humo SAF	55,0
	Ácido esteárico	2,0
	Antioxidante Suntight A	2,0
	Antioxidante (6C)	1,0
Segunda etapa [Partes en masa]	Óxido de cinc	2,5
	Acelerador de vulcanización (D-G)	0,2
	Acelerador de vulcanización (DM-P)	0,2
	Acelerador de vulcanización (NS-P)	0,5
	Azufre	1,3

[Notas]

- 25 Negro de humo SAF: SEAST 9H, fabricado por Tokai Carbon Co. Ltd.

[Tabla 13]

Tabla 13

	Ejemplo Comparativo 22	Ejemplo 28	Ejemplo 29
Modificador	DEAB	DEAB	DEAB
Contenido de cis %	93,1	98,04	95,72
Contenido de vinilo %	5,41	0,21	0,42
Eficacia de modificación terminal	95	95	77
Mw/Mn	1,08	2,28	2,28
Catalizador (Cantidad alimentada ml)	D	A (1,56)	A (3,75)
Concentración de la disolución de monómero (% en peso)	25	5	12
Temperatura de polimerización (°C)	30	10	30
Tiempo de polimerización (h)	0,5	3,5	2,8
Modificador (mM)	0,425	0,425	0,425
Índice de resistencia a la rotura	100	133	117

La Tabla 13 muestra los siguientes resultados.

5 Los Ejemplos 28 y 29, que tienen un alto contenido de cis y un bajo contenido de vinilo, exhiben una resistencia a la rotura mejorada comparado con el Ejemplo Comparativo.

[Aplicabilidad industrial]

10 Dado que el polímero de dieno conjugado modificado de la presente invención es un polímero que está modificado por un compuesto altamente interactivo con negro de humo, sílice y otras cargas inorgánicas y tiene un contenido de enlaces cis-1,4 significativamente alto o un polímero que tiene una eficacia de modificación significativamente alta, proporciona una composición de caucho adecuada para neumáticos que exhibe una baja acumulación de calor, características de rotura satisfactorias, y alta resistencia a la abrasión, y un neumático que comprende esta composición de caucho y que tiene estas características.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de dieno conjugado modificado que es obtenible por polimerización de un compuesto de dieno conjugado usando un catalizador que contiene un compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras en un disolvente orgánico y modificando después el polímero resultante que tiene un sitio organometálico activo con un modificador, en donde la eficacia de modificación no es menor que 15% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado satisface la relación (I):

$$\text{contenido de enlaces cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I)$$

o la eficacia de modificación no es menor que 75% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface la relación (II):

$$94,00 (\%) \leq \text{contenido de enlaces cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II),$$

en donde el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier se obtiene midiendo el espectro de transmitancia FT-IR de la disolución del polímero de dieno conjugado en disulfuro de carbono (5 mg/ml) con una celda de blanco de disulfuro de carbono, siendo el contenido de enlaces cis-1,4, el contenido de trans-1,4, y el contenido de enlaces vinilo determinados a partir de las siguientes relaciones (XV), (XVI) y (XVII):

$$(\text{contenido de enlaces cis-1,4}) = e/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XV)$$

$$(\text{contenido de trans-1,4}) = f/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XVI)$$

$$(\text{contenido de enlaces vinilo}) = g/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XVII)$$

en donde a es un máximo cercano a 1130 cm⁻¹, b es un mínimo cercano a 967 cm⁻¹, c es un mínimo cercano a 911 cm⁻¹, y d es un mínimo cercano a 736 cm⁻¹, en el espectro, y e, f y g se derivan de la siguiente matriz (XIV):

[Ecuación 1]

$$\begin{bmatrix} 1,7455 & 0 & -0,0151 \\ -0,0454 & 0,4282 & -0,0129 \\ -0,007 & 0 & 0,3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \dots (XIV)$$

2. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 1, en donde en el polímero modificado preparado por modificación del polímero que tiene el sitio organometálico activo, la eficacia de modificación no es menor que 40% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface la relación (I):

$$\text{contenido de enlaces cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I)$$

o la eficacia de modificación no es menor que 75% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface la relación (II):

$$94,00 (\%) \leq \text{contenido de enlaces cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II).$$

3. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el polímero modificado preparado por modificación del polímero que tiene el sitio organometálico activo, la eficacia de modificación no es menor que 40% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface las relaciones (I) y (III):

$$\text{contenido de enlaces cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I),$$

$$\text{contenido de enlaces vinilo} \leq 0,75 \times (\text{contenido de enlaces cis-1,4}) - 73,25 (\%) \dots (III),$$

o la eficacia de modificación no es menor que 75% y el contenido de enlaces cis-1,4 en el resto de dieno conjugado medido por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface la relación (II):

$$94,00 (\%) \leq \text{contenido de enlaces cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II).$$

4. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la microestructura medida por la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier satisface las relaciones (I) y

(IV):

contenido de enlaces cis-1,4 $\geq 98,00$ (%) ... (I),

contenido de enlaces vinilo $\leq 0,35$... (IV).

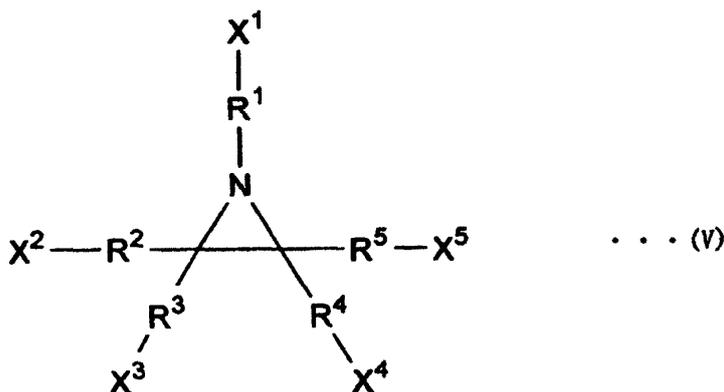
5 El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero que tiene el sitio organometálico activo es un polímero activo terminalmente.

10 6. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero que tiene el sitio organometálico activo se deja reaccionar con un compuesto (modificador) que tiene un grupo funcional capaz de hacer una reacción de sustitución o adición con el sitio organometálico activo y que no contiene un protón activo que desactive el sitio organometálico activo, de este modo el grupo funcional es incorporado o el peso molecular es aumentado por acoplamiento.

15 7. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 6, en donde el modificador tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo azaciclopropano, grupos cetona, grupos carboxilo, grupos tiocarboxilo, carbonatos, anhídridos carboxílicos, sales metálicas de ácidos carboxílicos, haluros de ácido, grupos urea, grupos tiourea, grupos amido, grupos tioamido, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos haloisociano, grupos epoxi, grupos tioepoxi, grupos imino, y un enlace M-Z (donde M es Sn, Si, Ge o P, y Z es un átomo de halógeno) y no contiene ningún protón activo ni sal de onio que desactive el sitio organometálico activo.

8. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 6 o 7, en donde el modificador es al menos un compuesto (a) representado por la fórmula general (V):

[Fórmula química 1]



20 donde X^1 a X^5 representan cada uno un grupo funcional monovalente que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno o halógeno, grupos carbonilo, grupos tiocarbonilo, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos epoxi, grupos tioepoxi, grupos halosililo, grupos hidrocarbiloxisililo, y grupos sulfoniloxi, y que no contiene ningún protón activo ni sal de onio; X^1 a X^5 pueden ser los mismos o diferentes, a condición de que al menos uno de X^1 a X^5 no sea un átomo de hidrógeno; R^1 a R^5 representan independientemente un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente que tiene 1 a 18 átomos de carbono; y una pluralidad de anillos de aziridina pueden estar unidos por medio de cualquiera de X^1 a X^5 y R^1 a R^5 .

25 9. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 8, en donde el compuesto (a) no satisface simultáneamente $X^1 =$ átomo de hidrógeno y $R^1 =$ enlace simple en la fórmula general (V).

30 10. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el modificador es al menos uno seleccionado de los siguientes compuestos (b) a (h):

35 compuesto (b): un compuesto organometálico halogenado, compuesto de haluro metálico, o compuesto organometálico representado por $R^6_n M' Z_{4-n}$, $M' Z_4$, $M' Z_3$, $R^7_n M' (-R^8 - COOR^9)_{4-n}$, o $R^7_n M' (-R^8 - COR^9)_{4-n}$, donde R^6 a R^8 pueden ser los mismos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono; R^9 es un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono y que contiene opcionalmente un grupo carbonilo o éster en una cadena lateral; M' es un átomo de estaño, silicio, germanio o fósforo; Z es un átomo de halógeno; y n es un número entero de 0 a 3;

compuesto (c): un compuesto de heterocumuleno que contiene un enlace $Y=C=Y'$ (donde Y es un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno o azufre; y Y' es un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre) en la molécula;

compuesto (d): un compuesto heterocíclico que tiene un enlace representado por la fórmula general (VI):

[Fórmula química 2]

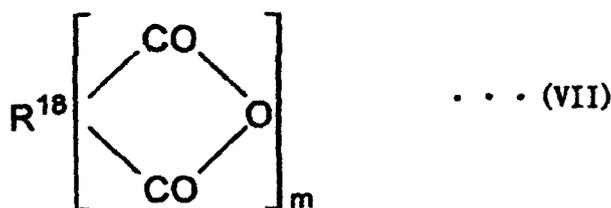


(donde Y' es un átomo de oxígeno o azufre) en la molécula;

compuesto (e): un compuesto de haloisociano;

- 5 compuesto (f): un ácido carboxílico, haluro de ácido, éster, éster carbónico, o anhídrido de ácido representado por $R^{10}-(COOH)_m$, $R^{11}(COZ)_m$, $R^{12}-(COO-R^{13})_m$, $R^{14}-OCOO-R^{15}$, $R^{16}-(COOCO-R^{17})_m$, o la fórmula general (VII):

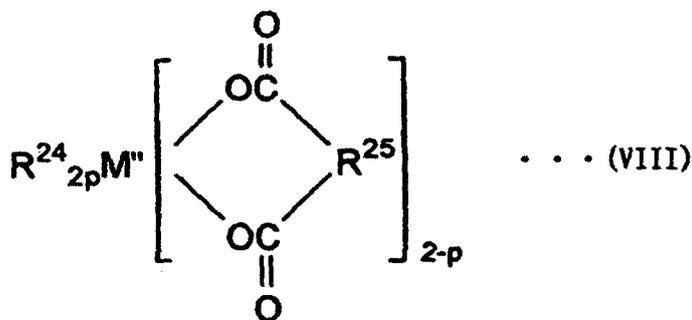
[Fórmula química 3]



- 10 (donde R^{10} a R^{18} pueden ser los mismos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 50 átomos de carbono; Z es un átomo de halógeno; y m es un número entero de 1 a 5;

compuesto (g): una sal metálica de ácido carboxílico representada por $R^{19}_k M''(OCOR^{20})_{4-k}$, $R^{21}_k M''(OCO-R^{22}-COOR^{23})_{4-k}$, o la fórmula general (VIII):

[Fórmula química 4]

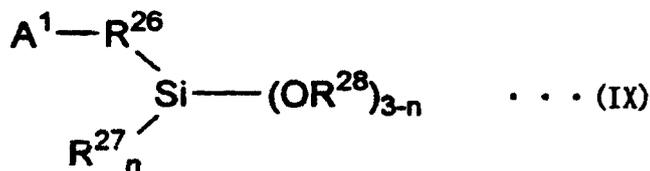


- 15 (donde R^{19} a R^{25} pueden ser los mismos o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado que contiene 1 a 20 átomos de carbono; M'' es un átomo de estaño, silicio o germanio; y k es un número entero de 0 a 3); y

compuesto (h): una aminocetona N-sustituida, una aminotiocetona N-sustituida, un aminoaldehído N-sustituido, un aminotioaldehído N-sustituido, o un compuesto que tiene un enlace $-C(=M)-N<$ (M representa un átomo de oxígeno o azufre) en la molécula.

- 20 11. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el modificador (i) es al menos uno seleccionado de compuestos de hidrocarbiloxisilano representados por la fórmula general (IX):

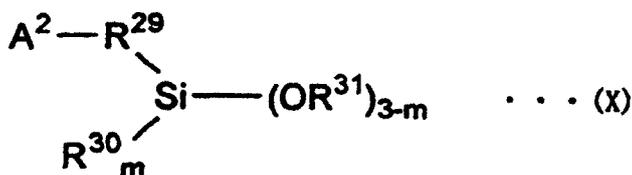
[Fórmula química 5]



[donde A¹ es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en (tio)epoxis, (tio)isocianatos, (tio)cetonas, (tio)aldehídos, iminas, amidas, ésteres de isocianurato de trihidrocarbilo, ésteres (tio)carboxílicos, sales de metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo de ésteres (tio)carboxílicos, anhídridos carboxílicos, haluros carboxílicos, y ésteres de carbonato de dihidrocarbilo; R²⁶ es un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente inactivo; R²⁷ y R²⁸ representan independientemente un grupo hidrocarbonado alifático monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono; n es un número entero de 0 a 2; si una pluralidad de OR²⁸ están presentes, los OR²⁸ pueden ser los mismos o diferentes; y un protón activo o sal de onio no está contenido en la molécula] y condensados parciales de los mismos.

- 10 12. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 11, donde el modificador (i) comprende un compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por la fórmula general (IX) y un compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por la fórmula general (X):

[Fórmula química 6]

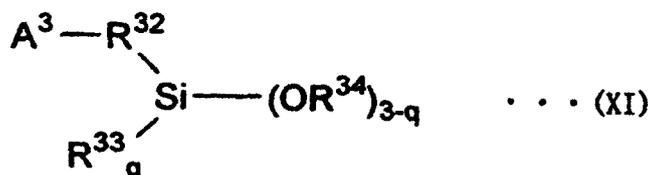


- 15 [donde A² es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de aminas terciarias cíclicas, aminas terciarias acíclicas, piridina, sulfuros, multisulfuros y nitrilos; R²⁹ es un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente inactivo; R³⁰ y R³¹ representan independientemente un grupo hidrocarbonado alifático monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono; m es un número entero de 0 a 2; si una pluralidad de OR³¹ están presentes, los OR³¹ pueden ser los mismos o diferentes; y un protón activo o sal de onio no está contenido en la molécula] y/o un condensado parcial del mismo.

- 20 13. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 11 o 12, preparado añadiendo un promotor de condensación durante y/o después de la primera reacción de modificación con el compuesto de hidrocarbiloxisilano del modificador (i).

- 25 14. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde después de la primera modificación del extremo activo con el compuesto de hidrocarbiloxisilano I representado por la fórmula general (IX), el polímero de dieno se deja reaccionar además con otro compuesto de hidrocarbiloxisilano II que comprende al menos uno seleccionado de un compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por la fórmula general (X) y/o un condensado parcial del mismo y un compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por la fórmula general (XI):

[Fórmula química 7]



- 35 [donde A³ es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, tioles, aminas primarias y sales de onio de las mismas, aminas secundarias cíclicas y sales de onio de las mismas, aminas secundarias acíclicas y sales de onio de las mismas, sales de onio de aminas terciarias cíclicas, sales de onio de aminas terciarias acíclicas, un grupo que tiene un enlace Sn de arilo o bencilo, sulfonilo, sulfinito y nitrilo; R³² es un enlace simple o un grupo hidrocarbonado divalente inactivo; R³³ y R³⁴ representan independientemente un grupo hidrocarbonado alifático monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono; q es un número entero de 0 a 2; y si una pluralidad de OR³⁴ están presentes, los OR³⁴ pueden ser los mismos o diferentes; y un protón activo o sal de onio no está contenido en la molécula] y/o un condensado parcial del mismo en presencia de un promotor de condensación.

- 40 15. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 14, en donde el promotor de condensación comprende agua y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos metálicos representados por los siguientes puntos (1) a (3):

- 45

(1) un carboxilato de estaño(II) que tiene 3 a 30 átomos de carbono



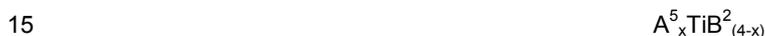
[donde cada uno de los R^{35} son un grupo orgánico que tiene 2 a 19 átomos de carbono y pueden ser los mismos o diferentes],

5 (2) un compuesto de estaño(IV) representado por la siguiente fórmula:



[donde r es un número entero de 1 a 3; t es un número entero de 1 o 2; t+r es un número entero de 3 o 4; R^{36} es un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 1 a 30 átomos de carbono, B^1 es un grupo hidroxilo o átomo de halógeno; A^4 es un grupo siloxi que está trisustituido en total por [1] un grupo carboxilo que tiene 2 a 30 átomos de carbono, [2] un grupo α,γ -dionilo que tiene 5 a 30 átomos de carbono, [3] un grupo hidrocarbiloxi que tiene 3 a 30 átomos de carbono, y [4] un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y/o un grupo hidrocarbiloxi que tiene 1 a 20 carbonos (pueden ser los mismos o diferentes); si una pluralidad de A^4 están presentes, los A^4 pueden ser los mismos o diferentes],

(3) un compuesto de titanio(IV) representado por la siguiente fórmula:



[donde x es un número entero de 2 o 4; A^5 es [1] un grupo hidrocarbiloxi que tiene 3 a 30 átomos de carbono, [2] un grupo siloxi que está trisustituido en total por un grupo alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono y/o un grupo hidrocarbiloxi que tiene 1 a 20 carbonos; si una pluralidad de A^5 están presentes, los A^5 pueden ser los mismos o diferentes; y B^2 es un grupo α,γ -dionilo que tiene 5 a 30 átomos de carbono].

20 16. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el modificador (j) es al menos uno seleccionado de los compuestos representados por la fórmula general (XII) o (XIII):

[Fórmula química 8]



(XII)

(XIII)

25 donde Z es un sustituyente para reaccionar o interactuar con una carga orgánica o inorgánica; R^{37} es un enlace simple o un grupo orgánico divalente; R^{38} es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R^{39} o R^{40} ; R^{39} es un enlace simple, un grupo orgánico divalente o un grupo orgánico trivalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R^{38} , R^{40} o R^{41} ; R^{40} es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R^{38} , R^{39} o R^{41} ; y R^{41} es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico junto con R^{38} , R^{39} o R^{40} , a condición de que cada grupo unido al carbono del imino esté unido por medio de un átomo de carbono y R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} y Z sea un sustituyente que no protone un polímero vivo.

30 17. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 16, en donde Z es un grupo aminofenilo N,N-disustituido, grupo imino, o grupo amino cíclico.

35 18. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 16 o 17, en donde el modificador (j) comprende dimetilaminobenciliden-etilamina o dietilaminobenciliden-butylamina; dimetilaminobenciliden-anilina, dimetilaminobenciliden-n-butylanilina, dimetilaminobenciliden-dodecilanilina, dimetilaminobenciliden-metoxianilina, dimetilaminobenciliden-dimetilaminoanilina, bis(dimetilaminofenil)metiliden-butylamina, bis(dimetilaminofenil)metiliden-n-octilamina, bis(dietilaminofenil)metiliden-butylamina, bis(dietilaminofenil)metiliden-n-octilamina, benciliden-dimetilaminoanilina, metoxibenciliden-dimetilaminoanilina, 1-metil-4-penten-2-il-metiliden-dimetilanilina, 1,3-dimetilbutiliden-dimetilanilina, o una mezcla de los mismos; o fenilen-bis(dimetilaminobencilidenamina); benciliden(1-hexametilenimino)anilina, benciliden(1-pirrolidino)anilina, dimetilaminobenciliden(1-hexametilenimino)anilina, dimetilaminobenciliden(1-pirrolidino)anilina, (1-hexametilenimino)benciliden-anilina, (1-pirrolidino)benciliden-anilina, benciliden((3-(1-metil-4-pirrolidino)metil)anilina, ((4-n-butyl-1-piperazino)metil)benciliden-anilina, ((3-(1-metil)pirrolidino)metil)benciliden-anilina, o una mezcla de los mismos.

19. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, preparado polimerizando un monómero que comprende un dieno conjugado a una temperatura de 25°C en presencia de un sistema catalítico que comprende:
- 5 componente (A): un compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras de número atómico 57 a 71 en la tabla periódica o un producto de reacción del mismo con una base de Lewis,
- componente (B): un compuesto orgánico de aluminio representado por $AlR^{42}R^{43}R^{44}$, donde R^{42} y R^{43} pueden ser los mismos o diferentes, y son cada uno un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 10 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; R^{44} es un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 10 átomos de carbono; y R^{42} puede ser el mismo o diferente de R^{43} y R^{44} , y
- 10 componente (C): al menos uno de un ácido de Lewis, un complejo de un haluro metálico con una base de Lewis, y un compuesto orgánico que contiene halógeno activo.
20. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 19, en donde el compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras en el componente (A) es una sal de neodimio soluble en un disolvente hidrocarbonado.
- 15 21. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 20, en donde el compuesto de un elemento lantánido de las tierras raras en el componente (A) es una sal de carboxilato ramificado de neodimio o un producto de reacción de la sal con una base de Lewis.
22. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en donde el sistema catalítico comprende además aluminóxano como componente (D).
- 20 23. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 22, en donde el sistema catalítico se prepara preliminarmente en presencia de los componentes (A), (B), (C) y (D), y el dieno conjugado.
24. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en donde la relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderal (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn) está en el intervalo de 1,6 a 3,5.
- 25 25. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, que comprende 80 a 100 por ciento en masa de unidad monomérica de 1,3-butadieno y 20 a 0 por ciento en masa de otra unidad monomérica copolimerizable con 1,3-ditadieno.
26. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 25, que consiste en la unidad monomérica de 1,3-butadieno.
- 30 27. El polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, en donde el peso molecular medio numérico (Mn) está en el intervalo de 100.000 a 500.000.
28. El polímero de dieno conjugado modificado según la reivindicación 27, en donde el peso molecular medio numérico (Mn) está en el intervalo de 150.000 a 300.000.
- 35 29. Una composición de caucho que comprende el polímero de dieno conjugado modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 en una cantidad de al menos 10 por ciento en masa del componente de caucho entero.
30. La composición de caucho según la reivindicación 29, que comprende además una carga en una cantidad de al menos 10 partes en masa en base a 100 partes en masa de componente de caucho.
31. La composición de caucho según la reivindicación 29 o 30, que es reticulable con azufre.
32. Un neumático que comprende la composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31.

Fig. 1

