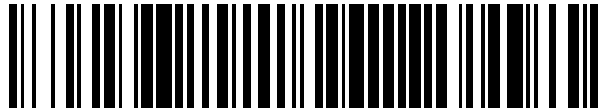


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 447**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2008 E 08867443 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2231720**

54 Título: **Polímero funcionalizado y métodos para su preparación y uso**

30 Prioridad:

28.12.2007 US 17481 P
14.04.2008 US 44769 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2013

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP

72 Inventor/es:

LUO, STEVEN;
OZAWA, YOICHI;
POULTON, JASON;
BRUMBAUGH, DENNIS R. y
HAYES, MICHAEL W.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 429 447 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímero funcionalizado y métodos para su preparación y uso

Información sobre los antecedentes

5 Los bienes de caucho tales como bandas de rodadura de neumáticos se preparan a menudo a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales reforzantes, tales como, por ejemplo, negro de humo y sílice en partículas; véase, p.ej., The Vanderbilt Rubber Handbook, 13ª ed. (1990), págs. 603-04.

10 Una buena tracción y resistencia a la abrasión son las principales consideraciones para las bandas de rodadura de neumáticos; sin embargo, el interés acerca de la eficacia del consumo de combustible de los vehículos a motor proporciona argumentos a favor de una minimización en su resistencia a la rodadura, que se correlaciona con una reducción en histéresis y acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Por desgracia, las bandas de rodadura preparadas a partir de composiciones diseñadas para proporcionar buena tracción en carretera exhiben típicamente una resistencia a la rodadura aumentada.

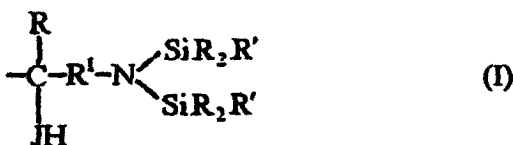
15 Se eligen típicamente carga(s), polímero(s) y aditivos para proporcionar un compromiso o equilibrio aceptable de estas propiedades. Asegurar que la(s) carga(s) reforzante(s) están bien dispersadas en todo el (los) material(es) elastomérico(s) tanto mejora la procesabilidad como actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de las cargas puede ser mejorada aumentando su interacción con el (los) elastómero(s). Ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen la mezcla a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, la oxidación superficial de los materiales componedores, el injerto superficial y la modificación química del polímero, típicamente en un término del mismo.

20 Se usan a menudo diversos materiales elastoméricos en la fabricación de vulcanizados, tales como, por ejemplo, componentes de neumáticos. Además del caucho natural, algunos de los más comúnmente empleados incluyen polidienos de alto cis, preparados a menudo mediante procedimientos que emplean catalizadores, e interpolímeros de estireno/butadieno, preparados a menudo mediante procedimientos que emplean iniciadores aniónicos. Las funcionalidades que pueden ser incorporadas en los polidienos de alto cis a menudo no pueden ser incorporadas en los interpolímeros de estireno/butadieno iniciados aniónicamente, y viceversa.

30 Los cis-1,4-polidienos producidos con catalizadores basados en lantánidos tienen a menudo una estructura lineal, que se cree que proporciona propiedades de tracción mejoradas, resistencia a la abrasión y la fatiga mejoradas, y reducciones en la pérdida por histéresis. Tales cis-1,4-polidienos, por tanto, son particularmente adecuados para el uso en componentes de neumáticos tales como paredes laterales y bandas de rodadura. La solicitud de patente europea EP 1 721 930 A1 describe un (co)polímero de dieno conjugado que incluye un grupo terminal que contiene tanto funcionalidades amina como alcoxisililo. El (co)polímero, que puede tener un peso molecular medio ponderal de hasta 90.000, se puede usar con un caucho de alto peso molecular en una composición cargada.

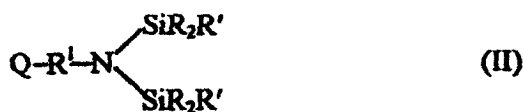
Compendio

35 La presente invención proporciona un polímero que comprende mero de dieno y un resto terminal que comprende un grupo disililamino, y el residuo de un grupo que contiene un heteroátomo, teniendo el resto terminal la fórmula



40 donde cada R es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente sustituido o no sustituido (p.ej., un hidrocarbilo); R¹ es un grupo orgánico divalente sustituido o no sustituido tal como, pero no limitado a, grupos hidrocarbilenos; J es O o S; y cada R' es independientemente R o ambos grupos R' forman juntos un grupo orgánico divalente sustituido o no sustituido que, junto con los dos átomos de Si y el átomo de N del grupo disililamino, constituyen una funcionalidad cíclica.

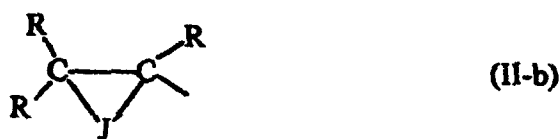
45 En otro aspecto, se proporciona un método para proporcionar un polímero funcionalizado, método que incluye hacer reaccionar un polímero terminalmente activo (p.ej., carbaniónico o pseudo-vivo) con un compuesto que incluye tanto un grupo disililamino como un grupo que puede reaccionar con polímeros terminalmente activos seleccionado de un grupo ceto, epoxi, tio o epitio. En ciertas realizaciones, el compuesto que reacciona con el polímero (también denominado en la presente memoria "compuesto reactivo") puede tener una estructura definida por la siguiente fórmula



donde R, R' y R¹ se definen como anteriormente y Q es un grupo que contiene un heteroátomo que puede reaccionar con polímeros terminalmente activos; en ciertas realizaciones, Q puede tener cualquiera de las siguientes fórmulas

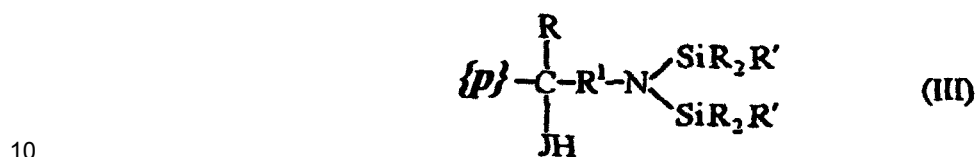


o



donde R y J se definen como anteriormente.

El polímero puede ser representado como una macromolécula definida por la siguiente fórmula



donde {p} representa una cadena de polímero y R, R', R¹ y J se definen como anteriormente.

Independientemente de cómo esté caracterizado, el polímero puede interactuar con cargas en partículas tal como, por ejemplo, negro de humo y sílice. El polímero se puede usar en composiciones que incluyen cargas en partículas. También se proporcionan vulcanizados que incluyen cargas en partículas y los polímeros de la invención. La presente invención proporciona además un artículo que comprende el vulcanizado.

En cualquiera o cada uno de estos aspectos, el polímero puede incluir grupos colgantes aromáticos enlazados directamente, puede ser sustancialmente lineal, y/o puede incluir insaturación dentro y/o colgante de la cadena polimérica. Esta insaturación puede resultar de la incorporación de unidades mero de polieno, y preferiblemente es sustancialmente aleatoria a lo largo de la cadena polimérica.

20 Otros aspectos de la invención serán evidentes para el experto habitual en la técnica a partir de la descripción de las realizaciones ilustrativas que sigue. Para ayudar a entender esa descripción, se proporcionan ciertas definiciones inmediatamente a continuación. Éstas están destinadas a aplicarse en todo el documento, a menos que el texto circundante indique explícitamente una intención contraria:

25 "polímero" significa el producto de polimerización de uno o más monómeros, e incluye homo-, co-, ter- y tetrapolímeros;

"macromolécula" significa un compuesto químico que incluye dentro de su estructura dos o más cadenas poliméricas;

"mero" o "unidad mero" significa la parte de un polímero derivada de una única molécula reaccionante (p.ej., el mero de etileno tiene la fórmula general -CH₂CH₂-);

30 "copolímero" significa un polímero que incluye unidades mero derivadas de dos reaccionantes, típicamente monómeros, e incluye copolímeros aleatorios, de bloques, segmentados y de injerto;

"interpolímero" significa un polímero que incluye unidades mero derivadas de al menos dos reaccionantes, típicamente monómeros, e incluye copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros;

"(tio)ceto" significa un ceto o tioceto;

35 "sustituido" significa que contiene un heteroátomo o funcionalidad (p.ej. grupo hidrocarbilo) que no interfiere con el

propósito pretendido del grupo en cuestión;

“enlazado directamente” significa unido covalentemente sin átomos o grupos intervinientes o interpuestos;

“polieno” significa una molécula con al menos dos dobles enlaces situados en la parte más larga o cadena de la misma, y específicamente incluye dienos y trienos;

5 “polidieno” significa un polímero que incluye unidades mero de uno o más dienos;

“phr” significa partes en peso (pp) por 100 pp de caucho;

“radical” significa la parte una molécula que queda después de reaccionar con otra molécula, independientemente de si se ganan o pierden cualesquiera átomos como resultado de la reacción;

10 “anión no coordinante” significa un anión estéricamente voluminoso que no forma enlaces coordinados con, por ejemplo, el centro activo de un sistema catalítico debido a impedimento estérico;

“precursor de anión no coordinante” significa un compuesto que es capaz de formar un anión no coordinante bajo condiciones de reacción;

“término” significa un extremo de una cadena polimérica; y

“resto terminal” significa un grupo o funcionalidad situado en un término.

15 En todo este documento, todos los valores dados en la forma de porcentajes son porcentajes en peso, a menos que el texto circundante indique explícitamente una intención contraria.

Descripción detallada

20 Los materiales macromoleculares funcionalizados resumidos anteriormente pueden ser proporcionados introduciendo al menos un compuesto que incluye al menos un grupo disililamino y un grupo capaz de reaccionar con polímeros terminalmente activos (en lo sucesivo “agente funcionalizador”). La relación molar de agente(s) funcionalizador(es) a cadenas poliméricas puede ser ajustada para controlar la cantidad de polímeros funcionalizados, aunque se emplea típicamente un exceso de agente(s) funcionalizador(es) para conseguir la completa o casi completa funcionalización.

25 El polímero puede ser elastomérico, e incluye unidades mero de dieno, y puede incluir insaturación derivada de otros polienos, tales como trienos. Los dienos ilustrativos incluyen dienos C_4 - C_{12} , particularmente dienos conjugados tales como, pero no limitados a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno.

30 Dependiendo del uso final pretendido, una o más de las cadenas poliméricas pueden incluir grupos aromáticos colgantes que pueden ser proporcionados, por ejemplo, mediante la incorporación de mero aromático de vinilo, particularmente aromáticos de vinilo C_6 - C_{20} tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se usan conjuntamente con uno o más dienos, las unidades mero con aromaticidad colgante pueden constituir de ~1 a ~50%, de ~10 a ~45%, o de ~20 a ~35%, basado en el contenido de mero total, de la cadena polimérica; la microestructura de tales interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades mero derivadas de cada tipo de monómero constituyente no forman bloques y, por el contrario, están incorporadas de una manera esencialmente no repetitiva. La microestructura aleatoria puede proporcionar un beneficio particular en algunas aplicaciones de uso final, tales como, p.ej., composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos.

Los elastómeros ilustrativos incluyen interpolímeros de uno o más dienos y estireno, tales como, p.ej., poli(estireno-co-butadieno), también conocido como SBR.

40 Los dienos se pueden incorporar en cadenas poliméricas en más que una manera. Especialmente para aplicaciones de bandas de rodadura de neumáticos, controlar esta manera de incorporación puede ser deseable. Una cadena polimérica con una microestructura 1,2- global, dada como un porcentaje numérico basado en el contenido de polieno total, de ~10 a ~80%, opcionalmente de ~25 a ~65%, puede ser deseable para ciertas aplicaciones de uso final. Un polímero que tiene una microestructura 1,2- global de no más que ~50%, preferiblemente no más que ~45%, más preferiblemente no más que ~40%, incluso más preferiblemente no más que ~35%, y lo más preferiblemente no más que ~30%, basado en el contenido de polieno total, se considera que es sustancialmente lineal. Para ciertas aplicaciones de uso final, mantener el contenido de enlaces 1,2- más bajo incluso, p.ej., hasta menos que 7%, menos que 5%, menos que 2%, o menos que 1%, puede ser deseable.

50 El peso molecular medio numérico (M_n) del polímero típicamente es tal que una muestra inactivada exhibe una viscosidad de goma Mooney ($ML_4/100^\circ C$) de ~2 a ~150, más comúnmente de ~2,5 a ~125, incluso más comúnmente de ~5 a ~100, y lo más comúnmente de ~10 a ~75.

Los tipos de polímeros precedentes se pueden preparar por polimerización en emulsión o polimerización en disolución, proporcionando esta última mayor control con respecto a propiedades tales como aleatoriedad y microestructura. Se llevan realizando polimerizaciones en disolución desde aproximadamente mediados del siglo XX, con lo que los aspectos generales de las mismas son conocidos por el experto habitual en la técnica; no obstante, se proporcionan aquí ciertos aspectos por conveniencia de referencia.

Dependiendo de la naturaleza del polímero deseado, las condiciones particulares de la polimerización en disolución pueden variar significativamente. En la discusión que sigue, se describen primero polimerizaciones iniciadas aniónicamente (vivas), seguido de una descripción de polimerizaciones con catalizadores de coordinación (pseudovivas). Después de estas descripciones, se discute la funcionalización y procesamiento de los polímeros así preparados.

La polimerización en disolución implica típicamente un iniciador. Los iniciadores ilustrativos incluyen compuestos de organolitio, particularmente compuestos de alquil-litio. Los ejemplos de iniciadores de organolitio incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestaño-litio; compuestos de dialquilaminolitio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio y dibutilaminolitio; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio; y aquellos compuestos de trialquilestannil-litio que implican grupos alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente C₁-C₄.

También se pueden usar iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más que un extremo vivo. Los ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, pero no se limitan a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitioanftaleno, 1,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitociclohexano, y 4,4'-dilitiobifenilo.

Además de los iniciadores de organolitio, también pueden ser útiles los llamados iniciadores funcionalizados. Estos llegan a incorporarse en la cadena polimérica, proporcionando así un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Los ejemplos de tales materiales incluyen ariltioacetales litiados (véase, p.ej., la patente de EE.UU. N° 7.153.919) y los productos de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N tales como aldiminas sustituidas, cetiminas y aminas secundarias, opcionalmente pre-reaccionadas con un compuesto tal como diisopropenilbenceno (véase, p.ej., las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.159 y 5.567.815).

Los disolventes de polimerización aniónica útiles incluyen diversos alcanos C₅-C₁₂ cíclicos y acíclicos, así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos, y mezclas de los mismos. El experto habitual en la técnica conoce otras opciones y combinaciones útiles.

En las polimerizaciones en disolución, tanto la aleatorización como el contenido de vinilo (es decir, la microestructura 1,2) pueden ser aumentados mediante la inclusión de un coordinador, usualmente un compuesto polar, en los ingredientes de la polimerización. Se puede usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo la cantidad de, por ejemplo, la cantidad de contenido de vinilo deseada, el nivel de monómero no polieno empleado, la temperatura de reacción, y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no enlazados (p.ej., O o N). Los ejemplos incluyen dialquiléteres de mono- y oligo-alquilenglicoles; éteres corona, aminas terciarias tales como tetrametiletildiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanilalcanos oligoméricos cíclicos (véase, p.ej., la patente de EE.UU. N° 4.429.091) tales como 2-2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, di-piperidiletano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico y tributilamina.

Aunque el experto habitual en la técnica entiende las condiciones empleadas típicamente en la polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa por comodidad de referencia. Lo que sigue está basado en un procedimiento discontinuo, aunque extender esta descripción a procedimientos semicontinuos y continuos está dentro de la capacidad del experto habitual en la técnica.

La polimerización en disolución empieza típicamente cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de la adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que a menudo se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente el (los) monómero(s) y el coordinador se pueden añadir al iniciador. El procedimiento se lleva a cabo típicamente bajo condiciones anhidras, anaeróbicas. Los reaccionantes pueden ser calentados a una temperatura de hasta aproximadamente 150°C y agitados. Después de que se ha alcanzado un grado deseado de conversión, la fuente de calor (si se usa) puede ser retirada y, si el recipiente de reacción es para ser reservado únicamente para polimerizaciones, la mezcla de reacción es retirada a un recipiente de post-polimerización para la funcionalización y/o inactivación.

De manera general, los polímeros preparados según técnicas aniónicas pueden tener un M_n de ~50.000 a ~500.000 Daltons, aunque en ciertas realizaciones el peso molecular medio numérico puede variar de ~75.000 a ~250.000 Daltons o incluso de ~90.000 a ~150.000 Daltons.

Ciertas aplicaciones de uso final requieren polímeros que tienen propiedades que pueden ser difíciles o ineficientes de conseguir por medio de polimerizaciones aniónicas (vivas). Por ejemplo, en algunas aplicaciones, pueden ser deseables polímeros de dienos conjugados que tienen altos contenidos de enlaces cis-1,4. Los polidienos pueden

ser preparados por procedimientos que usan catalizadores (a diferencia de los iniciadores empleados en polimerizaciones vivas) y pueden mostrar características pseudo-vivas.

Algunos sistemas catalíticos dan como resultado preferentemente cis-1,4-polidienos, mientras que otros proporcionan preferentemente trans-1,4-polidienos. El experto habitual en la técnica está familiarizado con los ejemplos de cada tipo de sistema. El resto de esta descripción está basado en un sistema catalítico cis-específico particular, aunque esto es meramente para fines de ilustración, y no se considera limitante del método y compuestos funcionalizadores.

Los sistemas catalíticos de coordinación ilustrativos pueden emplear metales lantánidos que se sabe que son útiles para polimerizar monómeros de dieno conjugados. Específicamente, se pueden usar sistemas catalíticos que incluyen un compuesto lantánido para proporcionar cis-1,4-polidienos a partir de uno o más tipos de dienos conjugados.

Se describen en detalle composiciones catalíticas basadas en lantánidos preferidas en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 6.699.813 y los documentos de patente citados en la misma. El término "composición catalítica" pretende abarcar una mezcla simple de ingredientes, un complejo de diversos ingredientes que está causado por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de algunos o todos los ingredientes, o una combinación de lo precedente. Se proporciona aquí una descripción condensada por conveniencia y comodidad de referencia.

Las composiciones catalíticas lantánidas ilustrativas incluyen (a) un compuesto lantánido, un agente de alquilación y un compuesto que contiene halógeno (aunque el uso de un compuesto que contiene halógeno es opcional cuando el compuesto lantánido y/o el agente de alquilación contiene un átomo de halógeno); (b) un compuesto lantánido y un aluminóxano; o (c) un compuesto lantánido, un agente de alquilación, y un anión no coordinante o precursor del mismo.

Se pueden emplear diversos compuestos lantánidos o mezclas de los mismos. Estos compuestos son preferiblemente solubles en disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, p.ej., benceno, tolueno, xilenos, (di)etilbenceno y mesitileno; hidrocarburos alifáticos tales como alcanos C₅-C₁₀ lineales y ramificados, éter de petróleo, queroseno y espíritus de petróleo; o hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano; aunque se pueden suspender compuestos lantánidos insolubles en hidrocarburos en el medio de polimerización. Los compuestos lantánidos preferidos incluyen aquellos que incluyen al menos un átomo de Nd, La o Sm, o aquellos que incluyen didimio (una mezcla comercial de elementos de tierras raras obtenidos a partir de arena de monacita). El (los) átomo(s) lantánido(s) en los compuestos lantánidos pueden estar en cualquiera de varios estados de oxidación, aunque se emplean típicamente compuestos que tienen un átomo lantánido en el estado de oxidación +3. Los compuestos lantánidos ilustrativos incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditio-carbamatos, β-dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros y oxihaluros; se pueden encontrar numerosos ejemplos de cada uno de estos tipos de compuestos lantánidos en la patente de EE.UU. N° 6.699.813 mencionada anteriormente.

Típicamente, el compuesto lantánido se usa conjuntamente con uno o más agentes de alquilación, es decir, compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. Típicamente, estos agentes son compuestos organometálicos de metales electropositivos tales como metales del Grupo 1, 2 o 3. Los agentes de alquilación ilustrativos incluyen compuestos de organoaluminio y compuestos de organomagnesio. Los primeros incluyen (1) compuestos que tienen la fórmula general $AlR^{2-n}_nX_{3-n}$, donde n es un número entero de 1 a 3 inclusive, cada R² es independientemente un grupo orgánico monovalente (que puede contener heteroátomos tales como N, O, B, Si, S, P) conectado al átomo de Al por medio de un átomo de C, y cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido; y (2) aluminóxanos oligoméricos lineales o cíclicos, que se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbilaruminio con agua. Estos últimos incluyen compuestos que tienen la fórmula general $MgR^3_yX_{2-y}$, donde X se define como anteriormente, y es un número entero de 1 a 2 inclusive, y R³ es el mismo que R² excepto que cada grupo orgánico monovalente está conectado al átomo de Mg por medio de un átomo de C.

Algunas composiciones catalíticas pueden contener compuestos con uno o más átomos de halógeno lábiles. Preferiblemente, los compuestos que contienen halógenos son solubles en disolventes hidrocarbonados tales como los descritos anteriormente con respecto a los compuestos lantánidos, aunque se pueden suspender compuestos insolubles en hidrocarburos en el medio de polimerización. Los compuestos que contienen halógeno útiles incluyen halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos, y mezclas de cualesquiera dos o más de los precedentes.

Otras composiciones catalíticas contienen un anión no coordinante o un precursor de anión no coordinante. Los aniones no coordinantes ilustrativos incluyen aniones tetraarilborato, particularmente aniones tetraarilborato fluorado, y compuestos iónicos que contienen aniones no coordinantes y un contracción (p.ej., tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio). Los precursores de aniones no coordinantes ilustrativos incluyen compuestos de boro que incluyen grupos fuertes que retiran electrones.

Las composiciones catalíticas del tipo que se acaba de describir tienen una actividad catalítica muy alta para polimerizar dienos conjugados en polidienos estereoespecíficos sobre un amplio intervalo de concentraciones y relaciones, aunque se obtienen típicamente polímeros que tienen las propiedades más deseables a partir de sistemas que emplean un intervalo relativamente estrecho de concentraciones y relaciones de ingredientes.

5 Además, se cree que los ingredientes catalíticos interactúan para formar una especie catalítica activa, con lo que la concentración óptima para cada ingrediente puede depender de las concentraciones del otro ingrediente. Se considera que las siguientes relaciones molares son relativamente ilustrativas para diversos sistemas diferentes basados en los siguientes ingredientes:

10 agente de alquilación a compuesto lantánido (agente de alquilación/Ln): de ~1:1 a ~200:1, preferiblemente ~2:1 a ~100:1, más preferiblemente ~5:1 a ~50:1;

compuesto que contiene halógeno a compuesto lantánido (átomo de halógeno/Ln): de ~1:2 a ~20:1, preferiblemente ~1:1 a ~10:1, más preferiblemente ~2:1 a ~6:1;

15 aluminoxano a compuesto lantánido, específicamente equivalentes de átomos de aluminio en el aluminoxano a equivalentes de átomos lantánidos en el compuesto lantánido (Al/Ln): de ~50:1 a ~50.000:1, preferiblemente ~75:1 a ~30.000:1, más preferiblemente ~100:1 a ~1.000:1; y

anión no coordinante o precursor a compuesto lantánido (An/Ln): de ~1:2 a ~20:1, preferiblemente ~3:4 a ~10:1, más preferiblemente ~1:1 a ~6:1.

20 El peso molecular de los polidienos producidos con catalizadores basados en lantánido puede ser controlado ajustando la cantidad de catalizador usada y/o las cantidades de las concentraciones de co-catalizador dentro del sistema catalítico; se pueden producir de esta manera polidienos que tienen un amplio intervalo de pesos moleculares. En general, aumentar las concentraciones de catalizador y co-catalizador reduce el peso molecular de los polidienos resultantes, aunque los polidienos de peso molecular muy bajo (p.ej., polidienos líquidos) requieren concentraciones de catalizador extremadamente altas.

25 Incluir uno o más compuestos que contienen Ni en composiciones catalíticas basadas en lantánidos permite ventajosamente una fácil regulación del peso molecular del polidieno resultante sin efectos negativos significativos sobre la actividad del catalizador y la microestructura del polímero. Se pueden emplear diversos compuestos que contienen Ni o mezclas de los mismos. Los compuestos que contienen Ni preferiblemente son solubles en disolventes hidrocarbonados tales como los expuestos anteriormente, aunque se pueden suspender compuestos que contienen Ni insolubles en hidrocarburos en el medio de polimerización para formar la especie catalíticamente activa.

30 El átomo de Ni en los compuestos que contienen Ni puede estar en cualquiera de diversos estados de oxidación, que incluyen los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4, aunque se prefieren generalmente compuestos de Ni divalentes, donde el átomo de Ni está en el estado de oxidación +2. Los compuestos de Ni ilustrativos incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditio-carbamatos, β-dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, oxihaluros y compuestos de organoníquel (es decir, compuestos que contienen al menos un enlace C-Ni, tales como, por ejemplo, níqueloceno y decametilníqueloceno).

La relación molar del compuesto que contiene Ni al compuesto lantánido (Ni/Ln) varía generalmente de ~1:1.000 a ~1:1, preferiblemente de ~1:200 a ~1:2, y más preferiblemente de ~1:100 a ~1:5.

Estos tipos de composiciones catalíticas se pueden formar usando cualquiera de los siguientes métodos:

40 (1) *In situ*. Los ingredientes del catalizador se añaden a una disolución que contiene monómero y disolvente (o simplemente monómero neto). La adición puede ocurrir de una manera por etapas o simultánea. En el caso de esta última, se añade primero preferiblemente el agente de alquilación, seguido de, en orden, el compuesto lantánido, el compuesto que contiene níquel (si se usa), y (si se usa) el compuesto que contiene halógeno o el anión no coordinante o precursor del anión no coordinante.

45 (2) Premezcladas. Los ingredientes pueden ser mezclados fuera del sistema de polimerización, generalmente a una temperatura de -20°C a 80°C, antes de ser introducidos en el (los) monómero(s) de dieno conjugado.

50 (3) Preformadas en presencia del (de los) monómero(s). Los ingredientes del catalizador se mezclan en presencia de una pequeña cantidad de monómero(s) de dieno conjugado a una temperatura de -20°C a 80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado puede variar de ~1 a ~500 moles, preferiblemente de ~5 a ~250 moles, y más preferiblemente de ~10 a ~100 moles, por mol del compuesto lantánido. La composición catalítica resultante se añade al resto del (de los) monómero(s) de dieno conjugado a ser polimerizado.

(4) Procedimiento en dos etapas.

(a) El agente de alquilación se combina con el compuesto lantánido en ausencia de monómero de dieno conjugado, o en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado, a una temperatura de -20°C a 80°C.

(b) La mezcla precedente y los componentes restantes se cargan de una manera por etapas o bien simultánea al resto del (de los) monómero(s) de dieno conjugado a ser polimerizado.

(El compuesto que contiene Ni, si se usa, puede ser incluido en cualquier etapa).

5 Cuando una disolución de uno o más de los ingredientes del catalizador se prepara fuera del sistema de polimerización en los métodos precedentes, se emplea preferiblemente un disolvente orgánico o portador. Los disolventes orgánicos útiles incluyen los mencionados previamente.

10 La producción de cis-1,4-polidieno se lleva a cabo polimerizando monómero(s) de dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición catalítica. La concentración total de catalizador a ser empleada en la masa de polimerización depende de la interacción de diversos factores, tales como la pureza de los
15 ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y conversión deseada, el peso molecular deseado, y muchos otros factores; por consiguiente, no se puede exponer definitivamente una concentración total de catalizador específica, excepto para decir que se deben usar cantidades catalíticamente eficaces de los ingredientes del catalizador respectivos. La cantidad del compuesto lantánido usada varía generalmente de ~0,01 a ~2 mmol, preferiblemente de ~0,02 a ~1 mmol, y más preferiblemente de ~0,05 a ~0,5 mmol por 100 g de monómero de dieno conjugado. Todos los demás ingredientes se añaden generalmente en cantidades que están basadas en la cantidad de compuesto lantánido (véanse las diversas relaciones expuestas previamente).

20 La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente orgánico, es decir, como una polimerización en disolución o precipitación donde el monómero está en una fase condensada. Los ingredientes del catalizador están preferiblemente solubilizados o suspendidos dentro del líquido orgánico. La cantidad de monómero (% en peso) presente en el medio de polimerización al comienzo de la polimerización varía generalmente de ~3 a ~80%, preferiblemente ~5 a ~50%, y más preferiblemente ~10% a ~30%. (La polimerización también se puede llevar a cabo por medio de polimerización en masa, realizada en una fase líquida condensada o bien en una fase gaseosa).

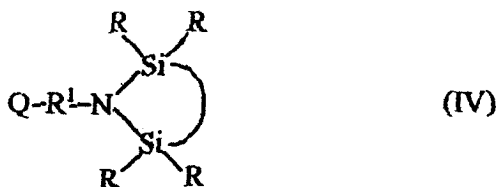
25 Independientemente de si se emplea un procedimiento discontinuo, continuo o semicontinuo, la polimerización se realiza preferiblemente con agitación de moderada a vigorosa bajo condiciones anaeróbicas proporcionadas por un gas protector inerte tal como N₂, Ar o He. La temperatura de polimerización puede variar ampliamente, aunque típicamente se emplea una temperatura de ~20° a ~90°C; el calor puede ser retirado por enfriamiento externo y/o enfriamiento por evaporación del monómero o el disolvente. La presión de polimerización empleada puede variar ampliamente, aunque típicamente se emplea una presión de 0,1 a 1 MPa.

30 Donde se polimeriza 1,3-butadieno, el cis-1,4-polibutadieno tiene generalmente un M_n, determinado por GPC usando patrones de poliestireno, de ~5.000 a ~200.000 Daltons, de ~25.000 a ~150.000 Daltons, o de ~50.000 a ~120.000 Daltons. La polidispersidad de los polímeros varía generalmente de ~1,5 a ~5,0, típicamente ~2,0 a ~4,0.

35 Los polidienos resultantes pueden tener ventajosamente un contenido de enlaces cis-1,4 de al menos ~60%, al menos ~75%, al menos ~90%, e incluso al menos ~95%, y un contenido de enlaces cis-1,2 de menos que ~7%, menos que ~5%, menos que ~2%, e incluso menos que ~1%, ambos basados en la cantidad total de dieno incorporado.

40 Ambos de los procedimientos de polimerización descritos dan como resultado ventajosamente cadenas poliméricas que poseen terminales activos (vivos o pseudo-vivos), que pueden ser hechos reaccionar adicionalmente con uno o más agentes de funcionalización para proporcionar polímeros funcionalizados. Como se describió anteriormente, la funcionalización puede mejorar la interacción entre el polímero y las cargas en partículas en compuestos de caucho, mejorando de este modo las propiedades mecánicas y dinámicas de los vulcanizados resultantes.

45 El agente de funcionalización incluye un grupo disililamino y un grupo capaz de reaccionar con polímeros terminalmente activos seleccionados de ceto, tioceto, epoxi y epitio; ejemplos no limitantes de tales grupos incluyen (tio)isocianato, (tio)aldehído, imina, amida, trihidroarbilisocianuratos, ésteres de ácidos (tio)carboxílicos y sales de los mismos, anhídridos de ácidos carboxílicos y haluros de ácido, ésteres hidrocarbólicos de ácido carbónico, grupos (tio)ceto, epoxi y epitio. Los ejemplos específicos de ciertos de estos compuestos incluyen los mostrados anteriormente en la fórmula (II), en la que cada R' puede ser independientemente R, o, alternativamente, ambos grupos R' juntos pueden formar un grupo orgánico divalente sustituido o no sustituido que, junto con los dos átomos de Si y el átomo de N del grupo disililamino, constituyen una funcionalidad cíclica; la segunda de estas posibilidades
50 puede ser representada por la siguiente estructura:



Los compuestos preferidos definidos por la fórmula (II) incluyen aquellos donde Q se define como en la fórmula (II-a), siendo J O. Dentro de este grupo, un subconjunto preferido incluye aquellos compuestos donde R¹ es un grupo fenileno. Ejemplos específicos de este subconjunto de compuestos preferido incluyen *N,N*-bis(trimetilsilil)-2-aminobenzofenona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-3-aminobenzofenona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-4-aminobenzofenona (abreviado BTMSAB más adelante), *N,N*-bis(trimetilsilil)-2-aminoacetofenona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-3-aminoacetofenona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-4-aminoacetofenona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-2-aminobenzaldehído, *N,N*-bis(trimetilsilil)-1-aminoantraquinona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-2-aminoantraquinona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-6-aminoflavona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-7-aminoflavona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-1-amino-9-fluorenona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-2-amino-9-fluorenona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-3-amino-9-fluorenona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-4-amino-9-fluorenona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-3-aminocumarina, *N,N*-bis(trimetilsilil)-7-amino-2-metilcromona, *N,N*-bis(trimetilsilil)-7-amino-4-metil-cumarina, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-1,2-diaminoantraquinona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-1,4-diaminoantraquinona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-1,5-diaminoantraquinona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-2,6-diaminoantraquinona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-1,3-diaminoacetona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-2,2'-diaminobenzofenona (abreviado TTMSDAB más adelante), *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-3,3'-diaminobenzofenona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-4,4'-diaminobenzofenona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-2,3-diaminobenzofenona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-2,4-diaminobenzofenona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-3,4-diaminobenzofenona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-2,7-diamino-9-fluorenona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-1,4-diaminoantraquinona, *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-1,8-diaminoantraquinona, y *N,N,N',N'*-tetrakis(trimetilsilil)-1,4-diaminoantraquinona.

Otros compuestos preferidos definidos por la fórmula (II) incluyen aquellos donde Q se define como en la fórmula (II-b) siendo J O. Dentro de este grupo, un subconjunto preferido incluye aquellos compuestos donde R¹ es un grupo alquileo C₁-C₆. Un ejemplo específico de este subconjunto preferido de compuestos es la *N,N*-bis(trimetilsilil)glicidilamina (abreviada BTMSGa más adelante).

La reacción de tal(es) agente(s) de funcionalización con polímeros terminalmente reactivos se puede realizar de manera relativamente rápida (de unos minutos a algunas horas) por mezcla simple a temperaturas moderadas (p.ej., 0°C a 75°C). De manera general, se emplean de ~0,01 a ~200 moles, preferiblemente de ~0,1 a ~150 moles, y más preferiblemente de ~0,25 a ~75 moles de agente(s) de funcionalización por mol de compuesto lantánido. Si se desea, la reacción de funcionalización se puede realizar en el recipiente de polimerización.

Esta reacción de funcionalización puede dar como resultado una macromolécula que tiene una estructura definida por la fórmula (III), que también se puede describir como el producto de reacción de un polímero, particularmente un polímero carbaniónico o pseudo-vivo, y un compuesto que incluye un grupo disililamino y al menos una funcionalidad que puede reaccionar con o añadirse a un término reactivo del polímero seleccionado de grupos (tio)ceto, epoxi y epítio. En ciertas realizaciones, el compuesto también puede contener uno, dos o incluso más grupos aromáticos (p.ej., fenilo) y, en ciertas realizaciones preferidas, cada átomo de N está sililado con un grupo que contiene una cadena alquílica C₁-C₆. En otras realizaciones, la funcionalidad epoxi o epítio puede estar unida al grupo disililamino mediante un grupo alquileo C₁-C₆. Los compuestos del grupo que se acaba de describir pueden ser definidos generalmente según la estructura expuesta en la fórmula (II).

Después de la reacción de funcionalización, se puede añadir un agente de inactivación al cemento polimérico para inactivar cualesquiera cadenas reactivas residuales del polímero y la composición catalítica. El agente de inactivación puede ser uno o más compuestos próticos tales como, por ejemplo, alcoholes, ácidos carboxílicos, ácidos inorgánicos y agua. Se puede añadir un antioxidante antes, con, o después del agente de inactivación. La cantidad del antioxidante empleada puede variar de ~0,2 a ~1% en peso del polímero producto.

El polímero funcionalizado puede ser aislado de la mezcla de polimerización por técnicas convencionales, tales como secado en tambor, secado en extrusor o secado a vacío, que pueden ser combinadas con coagulación con agua, alcohol o vapor. Si se realiza la coagulación, puede ser deseable un secado en estufa.

Los polímeros funcionalizados pueden mostrar propiedades particularmente ventajosas cuando se componen con, entre otros, cargas reforzantes tales como negro de humo y sílice. Se pueden utilizar en una materia prima para paredes laterales o bandas de rodadura, o pueden ser mezclados con cualquier materia prima de caucho para bandas de rodadura empleada convencionalmente, incluyendo caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados, tales como, por ejemplo, uno o más de homo- e interpolímeros que incluyen sólo unidades mero derivadas de polieno (p.ej., poli(butadieno), poli(isopreno) y copolímeros que incorporan butadieno e isopreno), SBR, caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno/propileno, caucho de etileno/propileno/dieno, caucho de acrilonitrilo/butadieno, caucho de sílicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, interpolímero de etileno/acetato de vinilo, cauchos de epíclorohidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado y caucho de tetrafluoroetileno/propileno. Cuando se mezcla(n) un(os) polímero(s) funcionalizado(s) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar de 5 a 99% del caucho total, constituyendo el (los) caucho(s) convencional(es) el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en una medida significativa del grado de reducción de histéresis deseado.

Los compuestos elastoméricos se cargan típicamente hasta una fracción de volumen, que es el volumen total de carga(s) añadido dividido por el volumen total de la materia prima elastomérica, a menudo ~25%; las cantidades típicas (combinadas) de cargas reforzantes varían de 30 a 100 phr, siendo definido en gran medida el extremo

superior del intervalo por cómo de eficazmente puede el equipo de procesamiento manejar las aumentadas viscosidades comunicadas cuando se emplean tales cargas.

5 Las cargas útiles incluyen diversas formas de negro de humo, que incluyen, pero no se limitan a, negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, los ejemplos de los negros de humo incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de superabrasión intermedia, negros de horno semirreforzantes, negros de canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro, negros de canal conductores, y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren negros de humo que tienen un área superficial (EMSA) de al menos 20 m²/g, preferiblemente al menos 35 m²/g; los valores de área superficial se pueden determinar por 10 ASTM D-1765 usando la técnica CTAB. Los negros de humo pueden estar en forma granulada o una masa floculante no granulada, aunque se puede preferir negro de humo no granulado para el uso en ciertos mezcladores.

La cantidad de negro de humo puede ser hasta 50 phr, siendo típico 5 a 40 phr.

15 También se puede utilizar como carga sílice (SiO₂) amorfa. Las sílices se clasifican generalmente como sílices hidratadas, de procesamiento en húmedo, porque son producidas por una reacción química en agua, a partir de la cual son precipitadas como partículas esféricas, ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados, que a su vez se combinan menos fuertemente en aglomerados. La "sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tiene una capacidad muy sustancial de desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastomérica, lo que puede ser observado por microscopía de sección fina.

20 El área superficial da una medida fiable del carácter reforzante de las diferentes sílices; el método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 y sig.) es un método reconocido para determinar el área superficial. Las áreas superficiales BET de las sílices son generalmente menores que 450 m²/g, comúnmente de ~32 a ~400 m²/g o de ~100 a ~250 m²/g o de ~150 a ~220 m²/g.

El pH de la carga de sílice (cuando se usa) es generalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 o ligeramente superior, preferiblemente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8.

25 Las sílices disponibles en el mercado incluyen diversas calidades de sílices Hi-Sil™ en polvo y granulares (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania). Otros proveedores de sílice disponible en el mercado incluyen Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey), y J.M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

30 La sílice se puede emplear en la cantidad de 1 a 100 phr, preferiblemente en una cantidad de 5 a 80 phr. Cuando se usa con negro de humo, la cantidad de sílice puede ser disminuida hasta tan poco como 1 phr; según disminuye la cantidad de sílice, menores cantidades de los auxiliares de proceso, más silano si alguna, se pueden emplear.

Cuando se emplea sílice, a menudo se añade un agente de acoplamiento tal como un silano para asegurar una buena mezcla en, e interacción con, el (los) elastómero(s). De manera general, la cantidad de silano que se añade varía entre 4 y 20%, basado en el peso de la carga de sílice presente en el compuesto elastomérico.

35 Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general de A-T-G, en la que A representa un grupo funcional capaz de unirse físicamente y/o químicamente con un grupo en la superficie de la carga de sílice (p.ej., grupos silanol superficiales); T representa un enlace con grupo hidrocarbonado; y G representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p.ej., por medio de un enlace que contiene azufre). Tales agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxilanos polisulfurados (véanse, p.ej., las patentes de 40 EE.UU. Nos. 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197) o poliorganosiloxanos que llevan las funcionalidades G y A mencionadas anteriormente. Un agente de acoplamiento ilustrativo es el tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo].

45 Se puede usar la adición de un auxiliar de proceso para reducir la cantidad de sílice empleada. Véase, p.ej., la patente de EE.UU. N° 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como auxiliares de proceso. Cargas adicionales útiles como auxiliares de proceso incluyen, pero no se limitan a, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado), y mica, así como cargas no minerales, tales como urea y sulfato de sodio. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también se pueden usar otras variantes. Las cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta ~40 phr, típicamente hasta ~20 phr.

50 También se pueden añadir otros aditivos convencionales del caucho. Estos incluyen, por ejemplo, aceites de proceso, plastificantes, antidegradantes, tales como antioxidantes y antiozonantes, y agentes de curado.

55 Todos los ingredientes se pueden mezclar con equipos estándar tales como, p.ej., mezcladores Banbury o Brabender. Típicamente, la mezcla se produce en dos o más fases. Durante la primera fase (denominada a menudo fase de lote maestro), la mezcla es iniciada típicamente a temperaturas de ~120° a ~1130°C y aumenta hasta que se alcanza la llamada temperatura de caída, típicamente ~1165°C.

Donde una formulación incluye sílice, a menudo se emplea una fase independiente de remolienda para la adición independiente del (de los) componente(s) de silano. Esta fase se realiza a menudo a temperaturas similares a, aunque a menudo ligeramente más bajas que, las empleadas en la fase del lote maestro, es decir, subiendo desde ~90°C hasta una temperatura de caída de ~150°C.

- 5 Los compuestos de caucho reforzados se curan convencionalmente con 0,2 a 5 phr de uno o más agentes vulcanizantes conocidos, tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en azufre o peróxidos. Para una descripción general de agentes vulcanizantes adecuados, se dirige al lector interesado a una revisión tal como la proporcionada en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3ª ed., (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol. 20, págs. 365-468. Los agentes vulcanizantes y aceleradores se añaden en una etapa de mezcla final. Para reducir las posibilidades de quemado no deseado y/o comienzo prematuro de la vulcanización, esta etapa de mezcla se hace a menudo a temperaturas más bajas, p.ej., partiendo a ~60° a ~65°C y no pasando de más que ~105° a ~110°C.

Posteriormente, la mezcla compuesta es procesada (p.ej. laminada) en láminas antes de ser formadas en cualquiera de diversos componentes, y después es vulcanizada, lo que ocurre típicamente a ~5° a ~15°C más que las temperaturas más altas empleadas durante las fases de mezcla, lo más comúnmente 170°C.

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

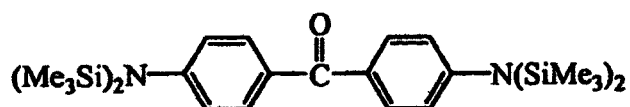
Ejemplos

Ejemplo 1: TTMSDAB

- 20 Se mezclaron 5,1 g de 4,4'-diaminobenzofenona, 10,7 g de trietilamina, y 10 ml de tolueno en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado en un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, gota a gota, una disolución de 23,5 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno.

La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 días antes de retirar el tolueno y los reactivos no reaccionados a vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano. Evaporar la capa de hexano a vacío a 40°C dio ~11,0 g (92% de rendimiento) de un sólido amarillo.

- 25 A partir de los datos de espectroscopía ¹H NMR (C₆D₆, 25°C, referenciado a tetrametilsilano), se confirmó que la estructura del producto era



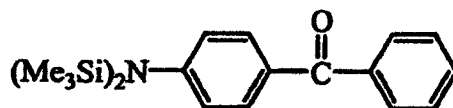
- 30 que corresponde a la estructura de la fórmula (II) anterior, siendo cada R y R' un grupo metilo, siendo R¹ un grupo fenileno, y siendo Q representado por la fórmula (II-a), siendo J O y siendo R un grupo fenileno sustituido con un grupo disililamino.

Ejemplo 2: BTMSAB

Se mezclaron 12,0 g de 4-aminobenzofenona, 13,5 g de trietilamina, y 15 ml de tolueno (15 ml) en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado en un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, gota a gota, una disolución de 29,7 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno.

- 35 La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 días antes de retirar el tolueno y los reactivos no reaccionados a vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano. Evaporar la capa de hexano a vacío a 40°C dio ~19,3 g (93% de rendimiento) de un sólido amarillo parduzco viscoso.

A partir de los datos de espectroscopía ¹H NMR (C₆D₆, 25°C, referenciado a tetrametilsilano), se confirmó que la estructura del producto era



- 40 que corresponde a la estructura de la fórmula (II) anterior, siendo cada R y R' un grupo metilo, siendo R¹ un grupo fenileno, y siendo Q representado por la fórmula (II-a), siendo J O y siendo R un grupo fenilo.

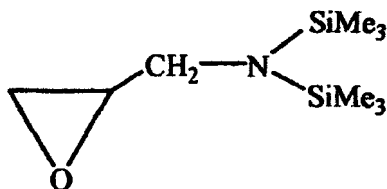
Ejemplo 3: BTMSGGA

Se mezclaron 10,4 g de epiclorohidrina y 112 ml de una disolución en THF de bis(trimetilsilil)amida de litio en un

matraz conectado a un condensador de reflujo. La mezcla se calentó a reflujo durante aproximadamente una hora.

Se retiró el disolvente de la mezcla de reacción por evaporación a vacío a temperatura ambiente. La mezcla de reacción restante se destiló a vacío, dando ~12,1 g (50% de rendimiento) de un líquido incoloro.

- 5 A partir de los datos de espectroscopía ^1H NMR (C_6D_6 , 25°C , referenciado a tetrametilsilano), se confirmó que la estructura del producto era



que corresponde a la estructura de la fórmula (II) anterior, siendo cada R y R' un grupo metilo, siendo R¹ un grupo metileno, y siendo Q representado por la fórmula (II-b), siendo J O y siendo cada R H.

Ejemplo 4: Síntesis de cis-1,4-polibutadieno (no modificado)

- 10 A un reactor equipado con cuchillas agitadoras de turbina se añadieron 1,403 kg de hexano y 3,083 kg de una disolución al 20,6% (en peso) de 1,3-butadieno en hexano.

- 15 Se preparó un catalizador preformado mezclando 7,35 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 1,66 g de la disolución de butadieno precedente, 0,59 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 6,67 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano, y 1,27 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante ~15 minutos antes de ser cargado en el reactor.

La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 65°C y, ~53 minutos después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió hasta la temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante fue coagulado con 12 l de isopropanol que contenían 5 g de di-terc-butil-4-metilfenol y después se secaron en tambor.

Ejemplo 5: Síntesis de un segundo cis-1,4-polibutadieno (no modificado)

- 20 Se repitió esencialmente el procedimiento del Ejemplo 4, siendo las cantidades de reaccionantes y componentes del catalizador resumidas en la siguiente tabla:

Tabla 1

	Cantidades
<u>Polímero</u>	
hexano	1,651 kg
22,4% (en peso) 1,3-butadieno en hexano	2,835 kg
<u>Catalizador</u>	
metilaluminoxano 4,32 M en tolueno	6,10 ml
22,4% (en peso) de 1,3-butadieno en hexano	1,27 g
versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano	0,49 ml
hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano	5,53 ml
cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano	1,05 ml

Aproximadamente 72 minutos después de la adición del catalizador, se enfrió la mezcla de polimerización hasta la temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante fue coagulado y secado en tambor como en el Ejemplo 4.

- 25 Ejemplos 6-9: cis-1,4-polibutadienos modificados

Se repitió esencialmente el procedimiento del Ejemplo 4. Se añadieron al reactor 1,526 kg de hexano y 2,940 kg de una disolución al 18,8% (en peso) de 1,3-butadieno en hexano.

Se preparó y envejeció un catalizador preformado como se expone en el Ejemplo 4.

- 30 La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 65°C y, ~60 minutos después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Se transfirieron porciones del cemento polimérico a cuatro botellas purgadas con N_2 y se hicieron reaccionar con

diferentes materiales funcionalizadores. Se exponen los detalles en la siguiente tabla.

Tabla 2

	Cantidad de cemento polimérico	Cómo se funcionaliza
Ejemplo 6	423 g	8,88 ml de TTMSDAB 0,200 M (del Ejemplo 1) en ciclohexano
Ejemplo 7 (comparativo)	425 g	6,07 ml de 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona 0,294 M en tolueno
Ejemplo 8	433 g	6,06 ml de BTMSAB 0,300 M (del Ejemplo 2) en ciclohexano
Ejemplo 9 (comparativo)	422 g	5,06 ml de 4-(dietilamino)benzofenona 0,350 M en tolueno

Cada botella fue volteada durante ~30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El polímero en cada botella fue coagulado con 3 l de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secaron en tambor.

Las propiedades de estos polímeros funcionalizados se resumen más adelante en la Tabla 3.

Ejemplo 10: cis-1,4-polibutadieno modificado con BTMSGa

Se repitió esencialmente el procedimiento del Ejemplo 4. Se añadieron al reactor 1,512 kg de hexano y 2,954 kg de una disolución al 21,5% (en peso) de 1,3-butadieno en hexano.

Se preparó y envejeció un catalizador preformado como se expone en el Ejemplo 4.

La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 65°C y, ~55 minutos después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Se transfirió una porción de 435 g del cemento polimérico a una botella purgadas con N₂ y se hizo reaccionar con 5,26 ml de BTMSGa 0,463 M (del Ejemplo 3) en hexano. Esta botella se trató de la misma manera que la de los Ejemplos 6-9.

Las propiedades de los polímeros preparados en los Ejemplos 4-10 se exponen en forma tabular más adelante. Los valores de viscosidad de goma Mooney (ML₁₊₄) se determinaron con un viscosímetro Mooney Monsanto™ (rotor grande) usando un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de ejecución de cuatro minutos; los pesos moleculares se determinaron por GPC usando patrones de poliestireno; y los contenidos de enlaces 1,2-, cis 1,4- y trans 1,4- se determinaron a partir de un análisis espectroscópico IR.

Tabla 3: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 4-10

	4	5	6	7	8	9	10
M _n (kg/mol)	116,9	130,7	110,9	107,8	108,8	111,0	115,5
M _w /M _n	1,86	1,99	1,83	1,87	1,85	1,84	1,93
ML ₁₊₄ de goma a 100°C	29,4	44,2	21,6	21,8	20,9	21,9	41,7
contenido de enlaces cis-1,4- (%)	94,5	95,0	94,3	94,3	94,3	94,3	94,3
contenido de enlaces trans-1,4- (%)	5,0	4,5	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
contenido de enlaces 1,2- (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Ejemplos 11-13: Síntesis de copolímeros de estireno/butadieno

A un reactor equipado con cuchillas agitadoras de turbina se añadieron 5,100 kg de hexano, 1,278 kg de disolución de estireno (33% en peso en hexano), y 7,670 kg de disolución al 22,0% (en peso) de 1,3-butadieno en hexano. El reactor se cargó con 11,98 ml de disolución de n-butil-litio (1,6 M en hexano). Se calentó la camisa del reactor y, una vez que la temperatura del lote alcanzó 50°C, la camisa del reactor se enfrió con agua fría.

En una botella purgada con N₂, una porción de 420 g del cemento polimérico se inactivó con 3 ml de isopropanol que contenían 0,3 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se coaguló (~3 l de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) y se secó en tambor. Esto se identifica como Ejemplo 11 en la siguiente tabla.

En otra botella purgada con N₂, una porción de 416 g del cemento polimérico se hizo reaccionar con ~5,1 ml de

BTMSGa (del Ejemplo 3) en hexano. La botella fue volteada durante ~30 minutos en un baño de agua mantenido a 50°C. La mezcla resultante fue coagulada y secada en tambor como antes. Esto se identifica como Ejemplo 13 a continuación.

5 Para fines de proporcionar un segundo punto de datos de línea de base para la FIG. 2 más adelante, se preparó otro SBR no modificado (identificado como Ejemplo 12 a continuación). A un reactor más pequeño equipado con cuchillas agitadoras de turbina se añadieron 1,597 kg de hexano, 0,399 kg de disolución de estireno (34,0% en peso en hexano), y 2,440 kg de una disolución al 22,3% (en peso) de 1,3-butadieno en hexano. El reactor se cargó con 2,58 ml de disolución de n-butil-litio (1,6 M en hexano) y 0,85 ml de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,6 M en hexano). Se calentó la camisa del reactor y, una vez que la temperatura del lote alcanzó 55°C, la camisa del reactor se enfrió con agua fría. Este cemento polimérico fue retirado del reactor y coagulado en isopropanol que contenía 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) y secado en tambor.

Tabla 4: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 11-13

	11	12	13
Mn (kg/mol)	106,1	185,5	112,2
M _w /M _n	1,03	1,05	1,16
ML ₁₊₄ de goma a 100°C	8,7	49,5	15,2
Tg (°C)	-32	-31	-32
contenido de estireno (%)	21,2	20,0	21,2
contenido de enlaces 1,2- (%)	56,2	55,5	56,2

Ejemplos 14-22: Preparación y ensayo de vulcanizados

15 Usando las formulaciones expuestas a continuación, se prepararon compuestos cargados a partir de los polibutadienos de los Ejemplos 4-10 y los copolímeros de estireno/butadieno de los Ejemplos 11-13, siendo las cantidades dadas en phr.

Tabla 5: Composiciones para compuestos cargados

	cis-1,4-polidienos (Ejemplos 14-20)	SBR (Ejemplos 21-23)
polímero sintetizado	80	100
poliisopreno	20	0
negro de humo (tipo N343)	50	50
aceite (bajo contenido de PCA)	10	10
cera	2	2
antioxidante	1	0,95
ZnO	2,5	2,5
ácido esteárico	2	2
aceleradores	1,3	1,3
azufre	1,5	1,5
Total	170,3	170,25

20 Los valores de viscosidad Mooney (ML₁₊₄) se determinaron a 130°C para los Ejemplos 14-20 (polibutadienos) y 100°C para los Ejemplos 21-23 (SBRs) con un viscosímetro Mooney de Alpha Technologies™ (rotor grande) usando un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de ejecución de cuatro minutos.

Los vulcanizados preparados a partir de cada uno de los compuestos fueron curados durante ~15 minutos a 171°C. Se determinaron las propiedades mecánicas de tracción usando el procedimiento descrito en ASTM-D412. Se obtuvieron los datos del efecto Payne ($\Delta G'$) e histéresis ($\tan \delta$) a partir de un experimento de barrido de $\tan \delta$ dinámica realizado según las condiciones expuestas en la Tabla 6.

25

Tabla 6: Experimentos de barrido de tensión

	cis-1,4-polidienos (Ejemplos 14-20)	SBR (Ejemplos 21-23)
temperatura (°C)	50	60
frecuencia (Hz)	1	10
barrido de tensión	0,1% - 20%	0,25% - 15%
valores de tensión para $\Delta G'$	0,1% y 20%	0,25% y 14%
valores de tensión para $\tan \delta$	3%	5%

Las propiedades físicas de estos vulcanizados se compilan a continuación en la Tabla 7, donde T_b es la resistencia a la tracción a la rotura y E_b es el tanto por ciento de alargamiento a la rotura, respectivamente.

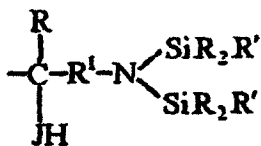
Tabla 7: Propiedades físicas de compuestos y vulcanizados

	Polímero (ej. nº)	ML ₁₊₄ del compuesto	T_b a 23°C (MPa)	E_b a 23°C (%)	$\Delta G'$ (MPa)	$\tan \delta$
14	4	54,6	12,3	424	2,99	0,135
15	5	67,2	13,1	435	2,56	0,124
16	6	65,6	11,5	336	1,78	0,1010
17	7	57,8	12,6	373	2,11	0,118
18	8	58,2	12,8	380	2,33	0,121
19	9	53,6	14,2	410	3,00	0,137
20	10	68,6	13,4	350	2,11	0,101
21	11	31,7	15,5	474	4,03	0,249
22	12	89,1	17,6	529	1,75	0,157
23	13	56,3	18,3	468	0,72	0,131

- 5 Los datos de la Tabla 7 muestran, entre otros, que los vulcanizados preparados a partir de compuestos que emplean cis-1,4-polibutadienos funcionalizados con compuestos que contienen el grupo disililamino (Ejemplos 16, 18 y 20) proporcionan, en comparación con los preparados con cis-1,4-polibutadienos no modificados, reducciones en el $\tan \delta$ a 50°C (indicativo de histéresis reducida) $\Delta G'$ (indicativo de reducciones en el efecto Payne debidas a una interacción potenciada entre el polímero y la carga de negro de humo). Los Ejemplos 17 y 19 (comparativos) se prepararon con polímeros funcionalizados con compuestos que contenían el grupo dialquilamino, uno de los cuales (Ejemplo 19) no mostró reducción en histéresis ni efecto Payne en relación a vulcanizados preparados con polímeros no modificados, mientras que el otro (Ejemplo 17) mostró histéresis reducida y efecto Payne reducido relativo, pero en un menor grado que el que se consiguió con el correspondiente análogo de disililamino (Ejemplo 16).
- 10
- 15 Con respecto a los interpolímeros SBR, un vulcanizado preparado a partir de un compuesto que empleaba un SBR modificado con BTMSGa (Ejemplo 23) exhibió un $\tan \delta$ a 60°C más bajo (indicando una histéresis reducida) y un $\Delta G'$ más bajo (indicando un efecto Payne más bajo debido a una interactividad más fuerte entre el SBR y las partículas de carga de negro de humo) que un vulcanizado preparado a partir de compuestos que empleaban polímeros de control SBR no funcionalizados (Ejemplos 21-22).

REIVINDICACIONES

1. Un método para proporcionar un polímero funcionalizado, comprendiendo dicho método hacer reaccionar un polímero terminalmente activo con un compuesto que comprende un grupo disililamino y un grupo capaz de reaccionar con polímeros terminalmente activos seleccionados de ceto, tioceto, epoxi y epítio, comprendiendo dicho polímero mero de dieno.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho grupo capaz de reaccionar con polímeros terminalmente activos es un grupo ceto.
3. El método de la reivindicación 2, en donde dicho compuesto comprende además al menos dos grupos aromáticos, comprendiendo opcionalmente cada uno de dichos grupos aromáticos al menos un átomo de nitrógeno unido directamente a un átomo de C de anillo aromático.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde cada átomo de Si de dicho grupo disililamino está unido a un grupo alquilo C₁-C₆.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho compuesto comprende más que un grupo disililamino, estando opcionalmente el átomo de N de cada uno de dichos más que un grupos disililamino unido directamente a un átomo de C de anillo aromático.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho polímero tiene un contenido de enlaces cis-1,4 de al menos 95%.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicha reacción se realiza en un sistema disolvente que comprende un hidrocarburo alifático líquido.
8. Un polímero que comprende mero de dieno y un resto terminal que comprende un grupo disililamino y el residuo de un grupo que comprende un heteroátomo, teniendo dicho resto terminal la fórmula general



- donde cada R es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente sustituido o no sustituido; J es un átomo de O o S; R¹ es un grupo orgánico divalente sustituido o no sustituido; y cada R' es independientemente R o ambos grupos R' juntos forman un grupo orgánico divalente sustituido o no sustituido que, junto con los dos átomos de Si y el átomo de N del grupo disililamino, forman una funcionalidad cíclica.
9. El polímero de la reivindicación 8, en donde el grupo R unido al átomo de C es un grupo metilo y R¹ es un grupo alquileo C₁-C₆.
10. El polímero de la reivindicación 8, en donde el grupo R unido al átomo de C es un grupo fenilo sustituido y R¹ es un grupo fenileno.
11. El polímero de la reivindicación 8, donde R' es R, y cada R unido a cada átomo de Si es un grupo alquilo C₁-C₆.
12. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde dicho polímero tiene un contenido de enlaces cis-1,4 de al menos 95%.
13. Un vulcanizado que comprende al menos un tipo de carga en partículas y el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12.
14. Un artículo que comprende el vulcanizado de la reivindicación 13.