

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 043**

51 Int. Cl.:

C08J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2006 E 06771572 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 1885775**

54 Título: **Mejora de la interactividad entre polímeros funcionalizados con amina y cargas de partículas**

30 Prioridad:

26.05.2005 US 684862 P

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

29.11.2013

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

YAN, YUAN-YONG

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 432 043 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

Mejora de la interactividad entre polímeros funcionalizados con amina y cargas de partículas

Información sobre antecedentes

1. Campo de la invención

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

2. Antecedentes de la invención

Los artículos de caucho tales como bandas de rodadura a menudo se hacen a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales de refuerzo tales como, por ejemplo, negro de carbón y sílice en partículas; véase, por ejemplo, *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 13ª edición (1990), págs. 603-04.

10 Típicamente, la(s) carga(s), los materiales elastoméricos y los aditivos se seleccionan para que proporcione una composición de la que pueden hacerse artículos de caucho con un compromiso o equilibrio aceptable de propiedades de funcionamiento tal como tracción, resistencia a la abrasión, histéresis, etc. Asegurando que la(s) carga(s) de refuerzo están bien dispersas en todo(s) el(los) material(es) elastomérico(s), se mejora la capacidad de procesado y se actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de cargas puede mejorarse 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 materiales de composición, el injerto en la superficie y las modificaciones químicas en los extremos terminales de los polímeros.

20 Cuando se produce un polímero por técnicas de polimerización aniónica, la unión de ciertos grupos funcionales es difícil debido al hecho de que los carbaniones, tales como polímeros vivos, se terminan por átomos de hidrógeno activo tales como, por ejemplo, los que están presentes en grupos amina primaria y secundaria. Sin embargo, debido a que los grupos funcionales amina proporcionan una interacción deseable con cargas en partículas, en particular negro de carbón, siguen siendo deseables métodos útiles comercialmente para proporcionar polímeros, incluso polímeros vivos, con funcionalidad terminal amina. A causa de que la interactividad con cargas tiende a aumentar a medida de aumenta el número de hidrógenos unidos al nitrógeno de amino, es particularmente deseable la provisión de polímeros con funcionalidad amina secundaria y primaria.

30 Un procedimiento para proporcionar funcionalidad amina a polímeros iniciados aniónicamente se describe por K. Uede et al., "Synthesis of Polymers with Amino End Groups - 3. Reactions of Anionic Living Polymers with α -halo- ω -aminoalkanes with a Protected Amino Functionality", *Macromolecules*, 1990, 23, 939-45. El poliestireno aniónico vivo se hace reaccionar con un α -halo- ω -aminoalcano seguido por la desprotección de la funcionalidad amina protegida por trialkylsilylo para proporcionar un poliestireno funcionalizado con amina primaria. Sin embargo, la utilidad del procedimiento descrito está limitada por las condiciones académicas de laboratorio empleadas. El impacto de estas limitaciones sobre la utilidad práctica del procedimiento descrito se reconoce en otras publicaciones académicas; véase, por ejemplo, R. Quirk et al., "Anionic Synthesis of ω -Dimethylamino-Functionalized Polymers by Functionalization of Polymeric Organolithiums with 3-Dimethylaminopropyl Chloride", *Polym. Int.* 1999, 48, 99-108.

40 Después de que se ha mezclado un polímero funcionalizado con una o más cargas en partículas, la composición resultante, comúnmente denominado caucho madre, se debe almacenar usualmente durante cierto tiempo antes de usarse para hacer los artículos. Durante el tiempo intermedio a la creación y el uso, en ciertas circunstancias se pueden degradar algunas características del caucho madre. Por tanto, también son deseables métodos de desarrollo para mejorar la vida útil del caucho madre antes de su uso.

Compendio de la invención

Las reivindicaciones anexas describen un procedimiento para mantener o mejorar la estabilidad de una composición de caucho con carga empleando un polímero que incluye un grupo funcional amino primario o secundario.

45 En un aspecto, se proporciona un procedimiento para impartir interacción entre un polímero funcionalizado y una carga en partículas según la reivindicación 1.

50 Ventajosamente, un caucho madre que incluye un polímero con funcionalidad amina protegida por catión ácido presenta una estabilidad al almacenamiento excelente. Además, cuando dicho caucho madre se compone con un material que incluye funcionalidad reactiva a ácido tal como, por ejemplo, un agente curativo, un antioxidante o un antiozonante, el grupo de funcionalidad amina primaria o secundaria resultante se hace convenientemente disponible para la interacción con una carga en partículas tal como, por ejemplo, negro de carbón, después de la formación del compuesto. Estos compuestos de caucho son útiles para una variedad de aplicaciones, incluyendo,

ventajosamente, la formación de componentes de neumáticos.

Se apreciarán otros aspectos de la presente invención a la vista de la siguiente descripción detallada que sigue.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

5 Con el fin de ayudar a comprender la descripción siguiente de varias realizaciones de la invención, se proporcionan en lo que sigue ciertas definiciones. Se pretende que se apliquen en toda la memoria, a menos que el texto del entorno indique explícitamente lo contrario:

“polímero” significa el producto de polimerización de uno o más monómeros e incluye homo-, co-, ter-, tetra-polímeros, etc.;

10 “mer” o unidad mer” significa la porción de un polímero derivada de una molécula de reactante individual (por ejemplo, mer de etileno tiene la fórmula general $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

“copolímero” significa un polímero que incluye unidades mer derivadas de dos monómeros e incluye copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto, etc.;

“interpolímero” significa un polímero que incluye unidades mer derivadas de al menos dos monómeros e incluye co-, ter-, tetra-polímeros, y similares;

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

“compuesto lantánido” significa un compuesto que incluye al menos un átomo de La, Nd, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y didimio (una mezcla de elementos de tierras raras que se puede obtener a partir de arena monazita);

20 “compuesto de organoaluminio” significa un compuesto que contiene al menos un enlace Al-C;

“compuesto de organomagnesio” significa un compuesto que contiene al menos un enlace Mg-C;

“terminal”, cuando se usa como adjetivo, significa un grupo o resto que está localizado en el extremo de una molécula o cadena de polímero (por ejemplo, un grupo amino terminal sería un grupo amino localizado en un extremo);

25 “grupo amino protegido” significa un grupo amino que tiene un átomo de nitrógeno amino unido a átomos que no son hidrógeno pero que son capaces de convertirse en un grupo amino primario o secundario, con la condición de que el grupo no se termine (es decir, reaccione directamente con) un carbanión tal como un polímero vivo;

30 “temperatura de caída” es una temperatura superior prescrita a la que una composición de caucho con carga (vulcanizado) se evacúa del equipo de mezcla (por ejemplo, una mezcladora Banbury) a una laminadora para producir hojas; y

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

35 El polímero funcionalizado incluye una cadena polimérica con al menos un grupo funcional amino terminal. El grupo funcional amino incluye al menos un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno del grupo amino, es decir, la amina es primaria o secundaria. Hasta que se compone el polímero antes de usarlo en la fabricación de artículos, el grupo funcional amino está presente ventajosamente en una forma de catión ácido.

40 La cadena polimérica es elastomérica e incluye unidades mer que incluyen insaturación, tales como los polienos derivados, en particular dienos y trienos (por ejemplo mirceno). Los polienos ilustrativos incluyen dienos $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, en particular dienos conjugados tales como, aunque no limitados a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3- y 2,4-hexadieno. Los homopolímeros e interpolímeros que incluyen solo unidades mer derivadas de polieno constituyen un tipo ilustrativo de elastómero.

45 Dependiendo del uso final previsto, la cadena polimérica puede incluir también grupos aromáticos colgantes como los que pueden proporcionarse mediante incorporación de unidades mer derivadas de compuestos vinilaromáticos, en particular vinilaromáticos $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ tales como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, los toluenos vinílicos y los naftalenos vinílicos. Cuando se usan junto con uno o más polienos, las unidades mer con aromaticidad colgante pueden constituir de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, de aproximadamente 10 a aproximadamente 45% en peso, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 35% en peso de la cadena de polímero; dichos interpolímeros constituyen una clase ejemplar de polímeros. La

microestructura de dichos interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades mer derivadas de cada monómero constitutivo no forman bloques, sino que se incorporan de manera no repetitiva, esencialmente simultánea. La microestructura aleatoria puede proporcionar un beneficio particular en ciertas aplicaciones de uso final tales como, por ejemplo, composiciones de caucho usadas en la fabricación de llantas de rodadura.

- 5 Entre los elastómeros ejemplares figuran poli(butadieno), (poli)isopreno (natural o sintético), y interpolímeros de butadieno y estireno tales como, por ejemplo, copoli(estireno/butadieno), también conocido como SBR.

Los polienos pueden incorporarse en las cadenas poliméricas de varias formas. Especialmente para aplicaciones de llanta de rodadura, puede ser deseable controlar esta manera de incorporación en el polímero (es decir, la microestructura 1,2 del polímero). Para ciertas aplicaciones de uso final, puede ser deseable una cadena de polímero con una microestructura 1,2 global, en base al contenido total de polieno, de aproximadamente 10 a aproximadamente 80%, opcionalmente de aproximadamente 25 a 65%. Para otras aplicaciones de uso final puede ser deseable mantener el contenido de las 1,2-uniones en menos de aproximadamente 7%, menos de aproximadamente 5%, menos de 2% o menos de 1%.

15 El peso molecular promedio en número (M_n) del polímero típicamente es tal que una muestra rápidamente enfriada muestra una viscosidad Mooney de goma ($ML_4/100^\circ\text{C}$) de aproximadamente 2 a aproximadamente 150, más comúnmente de 2,5 a aproximadamente 50. Los valores ejemplares de M_n oscilan de ~5000 a ~200.000, comúnmente de ~25.000 a ~150.000 y, típicamente, de ~50.000 a ~125.000.

Los anteriores polímeros pueden producirse por polimerización en emulsión o polimerización en disolución, proporcionando el último un mayor control respecto a propiedades tales como aleatoriedad, microestructura, etc.
20 Las polimerizaciones en disolución se han realizado desde aproximadamente la mitad del siglo 20 y los aspectos generales de las mismas son conocidos por un experto en la técnica, aunque ciertos aspectos se proporcionan en este documento 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 primeramente polimerizaciones vivas, seguida por una descripción de polimerizaciones pseudo-vivas. Después de estas descripciones se discuten la funcionalización y el procesado de polímeros producidos de esta manera.
25

Típicamente la polimerización en disolución implica un iniciador. Iniciadores ejemplares incluyen compuestos de organolitio, en particular compuestos de alquil-litio. Ejemplos de iniciadores de organolitio incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestañolitio; compuestos de dialquilaminolitio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio, dibutilaminolitio y similares; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio; y los compuestos de trialquilestanil-litio que implican grupos alquilo C_1 - C_{12} , preferiblemente C_1 - C_4 .
30

También pueden usarse iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo vivo. Los ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, aunque no están limitados a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitioaftaleno, 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.
35

Además de los iniciadores de organolitio, también son útiles los llamados iniciadores funcionalizados que se incorporan en la cadena del polímero, proporcionando así un grupo funcional en el extremo inicial de la cadena. Ejemplos de dichos materiales incluyen el producto de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N (por ejemplo, aldiminas sustituidas, cetiminas, aminas secundarias, etc.) opcionalmente que han reaccionado previamente con un compuesto tal como diisopropenilbenceno. Una descripción más detallada de estos materiales puede encontrarse, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. núms. 5.153.159 y 5.567.815.
40

Los disolventes típicos para polimerizaciones en disolución incluyen diversos alcanos C_5 - C_{12} cíclicos y acíclicos así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos, y mezclas de los mismos. Se evitan los disolventes capaces de extinguir la polimerización.
45

En las polimerizaciones en disolución, puede aumentarse la aleatoriedad de unidades mer y el contenido de vinilo (es decir, microestructura 1,2) mediante la inclusión de un coordinador, usualmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Por equivalente de iniciador puede usarse hasta 90 o más equivalentes de coordinador, dependiendo la cantidad de, por ejemplo, la cantidad de contenido de vinilo deseada, el nivel de monómero distinto de polieno empleado, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Coordinadores útiles incluyen compuestos orgánicos que tienen un heteroátomo con un par de electrones no unidos (por ejemplo, O o N). Los ejemplos incluyen dialquiléteres de mono y oligoalquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletildiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanilalcanos
50
55

oligoméricos lineales y cíclicos tales como 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, di-piperidiletano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, dietiléter, tributilamina y similares. Se pueden encontrar detalles de coordinadores oxolanilo oligoméricos lineales y cíclicos en la patente de EE.UU. núm. 4.429.091, cuyas enseñanzas referentes a la fabricación y uso de tales materiales se incorpora por referencia.

- 5 Aunque el experto en la técnica entiende el tipo de condiciones típicamente empleadas en la polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa para conveniencia del lector. Lo siguiente está basado en un procedimiento por cargas, aunque la extensión de esta descripción a, por ejemplo, procedimientos semicontinuos o continuos, esta dentro de la capacidad de un experto en la técnica.

10 La polimerización comienza típicamente cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, a lo que sigue la adición del coordinador (si se usa) y el iniciador, que con frecuencia se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, pueden añadirse al iniciador el(los) monómero(s) y el coordinador. Típicamente se emplean condiciones anaeróbicas, anhidras. Los reactantes se pueden calentar a una temperatura de hasta aproximadamente 150°C y se agitan. Después de alcanzar el grado de conversión deseado, puede eliminarse la fuente de calor (si se usa). Si el recipiente de reacción se reserva sólo para polimerizaciones, la mezcla de reacción se puede transferir a un recipiente para después de la polimerización para funcionalización y/o extinción.

15 Ciertas aplicaciones de uso final demandan polímeros que tienen propiedades que se alcanzan con dificultad o ineficientemente por medio de polimerizaciones aniónicas o vivas tales como las descritas últimamente. Por ejemplo, en algunas aplicaciones pueden ser deseables polímeros de dieno conjugado que tienen altos contenidos de cis-1,4-uniones. Dichos polidienos pueden prepararse mediante procedimientos en que se usan catalizadores basados en lantánidos (en oposición a los iniciadores empleados en polimerizaciones vivas) y pueden presentar características pseudo-vivas.

20 En una o más realizaciones, la composición catalítica puede incluir un compuesto lantánido, un agente alquilante y un compuesto que incluye un átomo de halógeno lábil. Cuando el compuesto lantánido y/o el agente alquilante incluyen un átomo de halógeno lábil, no es necesario que el catalizador contenga una fuente separada de halógeno, es decir, el catalizador puede incluir simplemente un compuesto lantánido halogenado y un agente alquilante. En ciertas realizaciones, el agente alquilante puede incluir un aluminóxano y un compuesto de alquilaluminio. En otras realizaciones, puede emplearse un anión no coordinante o precursor de anión no coordinante en vez de una fuente de halógeno. Cuando el agente alquilante incluye un compuesto hidruro, la fuente de halógeno puede incluir un haluro de estaño como se describe en la Publicación de EE.UU. núm. 2005/0038215. En estas u otras realizaciones, también pueden emplearse otros compuestos organometálicos (por ejemplo, un compuesto que contiene níquel como se describe en la patente de EE.UU. núm. 6.699.813) o bases de Lewis.

25 Se pueden emplear diversos compuestos lantánidos o mezclas de los mismos. Estos compuestos pueden ser solubles en disolventes de hidrocarburo tales como los tratados previamente respecto a polimerizaciones vivas. También pueden usarse compuestos lantánidos insolubles en hidrocarburos, que pueden ponerse en suspensión en el medio de polimerización formando especies catalíticamente activas.

30 El átomo de lantánido en los compuestos lantánidos puede estar en varios estados de oxidación, por ejemplo, 0, +2, +3 y +4. Ejemplos de compuestos lantánidos incluyen carboxilatos de lantánido, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, carbamatos, ditiocarbamatos, xantatos, β -dicetonatos, alcóxidos o arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, y oxihaluros, así como compuestos organolantánidos. (Por razones de simplicidad, el resto de esta discusión enfoca los compuestos de Nd, permitiendo a los expertos en la técnica seleccionar compuestos similares basados en otros metales lantánidos).

35 Los carboxilatos de neodimio incluyen formiato de neodimio, acetato de neodimio, acetato de neodimio, acrilato de neodimio, metacrilato de neodimio, valerato de neodimio, gluconato de neodimio, citrato de neodimio, fumarato de neodimio, lactato de neodimio, maleato de neodimio, oxalato de neodimio, 2-etilhexanoato de neodimio, neodecanoato de neodimio, naftenato de neodimio, estearato de neodimio, oleato de neodimio, benzoato de neodimio y picolinato de neodimio.

40 Los organofosfatos de neodimio incluyen dibutilfosfato de neodimio, dipentilfosfato de neodimio, dihexilfosfato de neodimio, diheptilfosfato de neodimio, dioctilfosfato de neodimio, bis(1-metilheptil)fosfato de neodimio, bis(2-etilhexil)fosfato de neodimio, didecilfosfato de neodimio, didodecilfosfato de neodimio, dioctadecilfosfato de neodimio, dioleilfosfato de neodimio, difenilfosfato de neodimio, bis(p-nonilfenil)fosfato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfato de neodimio, (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfato de neodimio y (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfato de neodimio.

45 Los organofosfonatos de neodimio incluyen butilfosfonato de neodimio, pentilfosfonato de neodimio, hexilfosfonato de neodimio, heptilfosfonato de neodimio, octilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-

- etilhexil)fosfonato de neodimio, decilfosfonato de neodimio, dodecilfosfonato de neodimio, octadecilfosfonato de neodimio, oleilfosfonato de neodimio, fenilfosfonato de neodimio, (p-nonilfenil)fosfonato de neodimio, butilbutilfosfonato de neodimio, pentilpentilfosfonato de neodimio, hexilhexilfosfonato de neodimio, heptilheptilfosfonato de neodimio, octiloctilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)(1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)(2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decildecilfosfonato de neodimio, dodecildodecilfosfonato de neodimio, octadeciloctadecilfosfonato de neodimio, oleiloleilfosfonato de neodimio, fenilfenilfosfonato de neodimio, (p-nonilfenil)(p-nonilfenil)fosfonato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)butilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)(1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfonato de neodimio y (p-nonilfenil)(2-etilhexil)fosfonato de neodimio.
- 5
- 10 Los organofosfinatos de neodimio incluyen varios alquilfosfinatos de neodimio, fenilfosfinato de neodimio, (p-nonilfenil)fosfinato de neodimio, dialquilfosfinatos de neodimio, difenilfosfinato de neodimio, bis(p-nonilfenil)fosfinato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfinato de neodimio, (1-metilheptil)-(2-etilhexil)fosfinato de neodimio y (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfinato de neodimio.
- 15 Los carbamatos de neodimio incluyen dimetilcarbamato de neodimio, dietilcarbamato de neodimio, diisopropilcarbamato de neodimio, dibutilcarbamato de neodimio y dibencilcarbamato de neodimio.
- Los ditiocarbamatos de neodimio incluyen dimetilditiocarbamato de neodimio, dietilditiocarbamato de neodimio, diisopropilditiocarbamato de neodimio, dibutilditiocarbamato de neodimio y dibencilditiocarbamato de neodimio.
- Los xantatos de neodimio incluyen metilxantato de neodimio, etilxantato de neodimio, isopropilxantato de neodimio, etc., y bencilxantato de neodimio.
- 20 Los β -dicetonatos de neodimio incluyen acetilacetato de neodimio, trifluoroacetilacetato de neodimio, hexafluoroacetilacetato de neodimio, benzoilacetato de neodimio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de neodimio.
- Los alcóxidos o arilóxidos de neodimio incluyen metóxido de neodimio, etóxido de neodimio, isopropóxido de neodimio, 2-etilhexóxido de neodimio, fenóxido de neodimio, nonilfenóxido de neodimio y naftóxido de neodimio.
- 25 Los haluros de neodimio incluyen NdF_3 , NdCl_3 , NdBr_3 y NdI_3 . Los pseudo-haluros de neodimio adecuados incluyen $\text{Nd}(\text{CN})_3$, $\text{Nd}(\text{OCN})_3$, tiocianato de neodimio, azida de neodimio y ferrocianuro de neodimio. Oxihaluros de neodimio adecuados incluyen NdOF , NdOCl y NdOBr . Cuando se emplean haluros, oxihaluros de neodimio u otros compuestos que contienen átomos de halógeno lábiles, el compuesto que contiene Nd puede actuar tanto como compuesto lantánido como compuesto que contiene haluro. Se puede emplear una base de Lewis tal como THF como coadyuvante para solubilizar esta clase de compuestos de neodimio en disolventes orgánicos inertes.
- 30
- Se pueden usar diversos agentes alquilantes o mezclas de los mismos. Los agentes alquilantes, que también pueden denominarse agentes de hidrocarbilarción, incluyen compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. Típicamente, estos agentes incluyen compuestos organometálicos de metales electropositivos tales como los de los Grupos 1, 2 y 3 (Grupos IA, IIA y IIIA). Los agentes alquilantes comunes incluyen los compuestos de organoaluminio y organomagnesio, algunos de los cuales son solubles en los tipos de disolventes de hidrocarburo descritos antes. Cuando el agente alquilante incluye un átomo lábil de halógeno, el agente alquilante puede actuar también como compuesto que contiene halógeno.
- 35
- Los compuestos de organoaluminio incluyen los representados por la fórmula $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ donde cada R es independientemente un grupo orgánico monovalente unido al átomo A1 mediante un átomo de C; cada X es independientemente un átomo de H, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido; y n es un número entero de 1 a 3. Cada R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alquilarilo, alilo y alquinilo, pudiendo contener cada grupo de 1 átomo de carbono, o el número mínimo de átomos de carbono apropiado para formar el grupo, hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.
- 40
- 45 Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, aunque no limitados a, N, O, B, Si, S y P.
- Los compuestos de organoaluminio incluyen trihidrocarbilaraluminio; hidruros de dihidrocarbilaraluminio, carboxilatos, arilóxidos, alcóxidos y haluros; y dihidruro de hidrocarbilaraluminio, bis(carboxilato), diarilóxido, dialcóxido y compuestos dihaluro.
- Los compuestos de trihidrocarbilaraluminio incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-t-butilaluminio, tri-n-pentilaluminio, tri-n-pentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, triciclohexilaluminio, tris(1-metilciclopentil)aluminio, tri-fenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, di-etilfenilaluminio, dietil-p-tolilaluminio, dietilbencilaluminio, etildifenilaluminio, etildi-p-tolilaluminio y etildibencilaluminio.
- 50

Los compuestos de hidruro de dihidrocarbitaluminio incluyen hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-tolil-etilaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio e hidruro de bencil-n-octilaluminio.

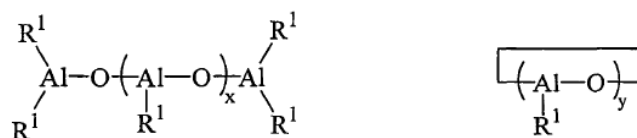
Los dihidruros de hidrocarbitaluminio incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio.

Los compuestos de cloruro de dihidrocarbitaluminio incluye cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, cloruro de feniletaluminio, cloruro de fenil-n-propilaluminio, cloruro de fenilisopropilaluminio, cloruro de fenil-n-butilaluminio, cloruro de fenilisobutilaluminio, cloruro de fenil-n-octilaluminio, cloruro de p-tolil-etilaluminio, cloruro de p-tolil-n-propilaluminio, cloruro de p-tolilisopropilaluminio, cloruro de p-tolil-n-butilaluminio, cloruro de p-tolilisobutilaluminio, cloruro de p-tolil-n-octilaluminio, cloruro de benciletaluminio, cloruro de bencil-n-propilaluminio, cloruro de bencilisopropilaluminio, cloruro de bencil-n-butilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio y cloruro de bencil-n-octilaluminio.

Los dicloruros de hidrocarbitaluminio incluyen dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.

Otros compuestos de organoaluminio incluyen hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio, 2-etilhexanoato de diisobutilaluminio, neodecanoato de dimetilaluminio, estearato de dietilaluminio, oleato de diisobutilaluminio, bis(hexanoato) de metilaluminio, bis(octoato) de etilaluminio, bis(2-etilhexanoato) de isobutilaluminio, bis(neodecanoato) de metilaluminio, bis(estearato) de etilaluminio bis(oleato) de isobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de isobutilaluminio, dietóxido de metilaluminio, dietóxido de etilaluminio, dietóxido de isobutilaluminio, difenóxido de metilaluminio, difenóxido de etilaluminio, difenóxido de isobutilaluminio y similares, y mezclas de los mismos.

También son útiles los aluminoxanos, que incluyen aluminoxanos lineales oligoméricos y aluminoxanos cíclicos oligoméricos representados por las respectivas fórmulas generales



donde x puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 100 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 50; y puede ser un número entero de 2 a aproximadamente 100 o de aproximadamente 3 a aproximadamente 20; y cada R¹ puede ser independientemente un grupo orgánico monovalente unido al átomo Al mediante un átomo de C. Cada R¹ puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alquilarilo, alilo y alquinilo, pudiendo contener cada grupo de 1 átomo de carbono o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como los mencionados antes. (El número de moles del aluminoxano tal como se usa en este documento se refiere al número de moles de átomos de aluminio y no al número de moles de las moléculas de aluminoxano oligomérico).

Los aluminoxanos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbitaluminio con agua. Esta reacción se puede realizar de acuerdo con métodos conocidos tales como (1) un método en el que el compuesto de trihidrocarbitaluminio se puede disolver en un disolvente orgánico y ponerse luego en contacto con agua, (2) un método en que el compuesto de trihidrocarbitaluminio se puede hacer reaccionar con el agua de cristalización contenida en, por ejemplo, sales metálicas o agua adsorbida en compuestos orgánicos o inorgánicos, y (3) un método en el que el compuesto de trihidrocarbitaluminio se puede hacer reaccionar con agua en presencia de la

disolución de monómero o monómeros que se va a polimerizar.

Los compuestos de aluminóxano incluyen metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), (que se puede formar sustituyendo ~20-80% de los grupos metilo de MAO con grupos hidrocarbilo C_2-C_{12} , preferiblemente grupos isobutilo), etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, n-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, n-hexilaluminóxano, n-octilaluminóxano, 2-etilhexilaluminóxano, ciclohexilaluminóxano, 1-metilciclopentilaluminóxano, fenilaluminóxano, 2,6-dimetilfenilaluminóxano, etc., y mezclas de los mismos. Es particularmente útil el isobutilaluminóxano debido a su disponibilidad y solubilidad en disolventes de hidrocarburo alifático y cicloalifático.

Una clase de compuestos de organomagnesio útiles se puede representar por la fórmula MgR^2_2 , donde cada R^2 es independientemente un grupo orgánico monovalente unido al átomo de Mg a través de un átomo de C. Cada R^2 puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no limitado a, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alquilarilo y alquinilo, pudiendo contener cada grupo de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como los indicados anteriormente. Ejemplos de compuestos de dihidrocarbilmagnesio adecuados incluyen dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, diisopropilmagnesio, dibutilmagnesio, dihexilmagnesio, difenilmagnesio, dibencilmagnesio, y mezclas de los mismos. El dibutilmagnesio puede estar fácilmente disponible y puede ser soluble en disolventes de hidrocarburo alifático y cicloalifático.

Otra clase de compuestos de organomagnesio que pueden utilizarse incluye compuestos representados por la fórmula R^3MgX , donde R^3 es un grupo orgánico monovalente unido al átomo de Mg mediante un átomo de C, y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. En una o más realizaciones, R^3 puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alquilarilo y alquinilo, pudiendo contener cada grupo de 1 átomo de carbono o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como los descritos anteriormente. En una o más realizaciones, X es un carboxilato C_1-C_{20} , un grupo alcóxido o arilóxido. Los compuestos de organomagnesio representados por la fórmula R^3MgX incluyen, aunque no están limitados a, hidruros de hidrocarbilmagnesio, haluros, carboxilatos, alcóxidos, arilóxidos y mezclas de los mismos; varios hidruros de alquilmagnesio, haluros, carboxilatos, alcóxidos, arilóxidos y mezclas de los mismos; y diversos hidruros, haluros, carboxilatos alcóxidos, arilóxidos de arilmagnesio, y mezclas de los mismos.

Como fuente de halógeno se pueden emplear diversos compuestos o mezclas de los mismos que contienen uno o más átomos lábiles de halógeno. Estos compuestos pueden denominarse simplemente compuestos que contienen halógeno. También puede utilizarse una combinación de dos o más átomos de halógeno. En una o más realizaciones, los compuestos que contienen halógeno pueden ser solubles en un disolvente de hidrocarburo. En otras realizaciones, pueden ser útiles compuestos que contienen halógeno, insolubles en hidrocarburo, que se pueden suspender en el medio de oligomerización formando especies catalíticamente activas.

Los tipos de compuestos que contienen halógeno incluyen, aunque no están limitados a, halógenos elementales, halógenos mixtos (por ejemplo, ICl, IBr, ICl_5 e IF_5), haluros de hidrógeno (por ejemplo HF, HCl, HBr, etc.), haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos y mezclas de los mismos.

Los haluros orgánicos incluyen cloruro de t-butilo, bromuros de t-butilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, bromo-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, bromuro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, bromuro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetildiclorosilano, cloruro de benzoilo, bromuro de benzoilo, cloruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloroformiato de metilo y bromoformiato de metilo.

Los haluros inorgánicos incluyen PCl_3 , PBr_3 , oxiclóruo de fósforo, oxibromuro de fósforo, BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , SiF_4 , $SiCl_4$, $SiBr_4$, SiI_4 , $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsI_3 , $SeCl_4$, $SeBr_4$, $TeCl_4$, $TeBr_4$ y Tel_4 .

Los haluros inorgánicos incluyen $SnCl_4$, $SnBr_4$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $SbBr_3$, All_3 , AlF_3 , $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , GaF_3 , $InCl_3$, $InBr_3$, InI_3 , InF_3 , $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 , $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 y ZnF_2 .

Los haluros organometálicos incluyen cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, difluoruro de metilaluminio, difluoruro de etilaluminio, sesquiclóruo de metilaluminio, sesquiclóruo de etilaluminio, sesquiclóruo de isobutilaluminio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de

fenilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, cloruro de trimetilestaño, bromuro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, bromuro de trietilestaño, dicloruro de di-t-butilestaño, dibromuro de di-t-butilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño y bromuro de tributilestaño.

5 Los aniones no coordinantes incluye aniones voluminosos que no forman enlaces coordinados con, por ejemplo, el centro activo de un sistema catalítico, debido a su impedimento estérico. Los aniones no coordinantes incluyen aniones de tetraarilborato (que opcionalmente pueden estar fluorados). Los compuestos iónicos que contienen aniones no coordinantes son conocidos en la técnica y también incluyen un contracción tal como un carbonio (por ejemplo, triarilcarbonio), catión amonio o fosfonio. Un ejemplo de material es tetrakis(pentafluorofenil)borato.

10 Los precursores de anión no coordinante incluyen sustancias que pueden formar un anión no coordinante en condiciones de reacción. Los precursores de anión no coordinante incluyen compuestos de triarilborato, BR^4_3 , donde R^4 es un grupo fuertemente aceptor tal como un grupo pentafluorofenilo.

15 Las composiciones catalíticas anteriores pueden tener alta actividad catalítica para polimerizar dienos conjugados en polidienos estereoespecíficos en un amplio intervalo de concentraciones de catalizador y relaciones de ingredientes de catalizador. Los ingredientes de catalizador pueden interactuar formando especies catalíticas activas y la concentración óptima de cualquier ingrediente puede depender de las concentraciones de los otros ingredientes.

20 La relación molar de agente alquilante a compuesto lantánido (agente alquilante/Ln) puede oscilar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1000:1, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 500:1, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 200:1. Cuando se emplean como agentes alquilantes un compuesto alquilaluminio y un aluminóxano, la relación molar de alquilaluminio a compuesto de lantánido (Al/Ln) puede oscilar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 150:1, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100:1, y la relación molar de aluminóxano a compuesto de lantánido (aluminóxano/Ln) puede oscilar de 5:1 a aproximadamente 1000:1, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 700:1 o de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 500:1.

25 La relación molar de anión no coordinante o precursor de anión no coordinante a compuesto lantánido (An/Ln) puede oscilar de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 20:1, de aproximadamente 3:4 a aproximadamente 10:1 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1.

30 La composición catalítica se puede formar combinando los ingredientes del catalizador. Aunque se cree que una especie de catalizador activo resulta de esta combinación, no se conoce con un grado alto de certidumbre el grado de interacción o reacción entre los diversos ingredientes o componentes. Por tanto, el término "composición catalítica" se ha empleado para abarcar una simple mezcla de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes causado por fuerzas físicas o químicas de atracción, un producto de reacción química de los ingredientes o una combinación de los anteriores.

35 La composición de catalizador de esta invención se puede formar por varios métodos. Por ejemplo, la composición catalítica se puede formar in situ añadiendo los ingredientes de catalizador a una disolución que contiene monómero y disolvente, o, simplemente, monómero a granel, de manera escalonada o simultánea. En una realización, el agente alquilante se puede añadir primeramente, añadiendo seguidamente el compuesto lantánido, a lo que sigue la adición del compuesto que contiene halógeno, si se usa, o por el anión no coordinante o el precursor del anión no coordinante.

40 Alternativamente, los ingredientes del catalizador se pueden mezclar fuera del sistema de polimerización a una temperatura de $\sim -20^\circ\text{C}$ a $\sim 80^\circ\text{C}$, y envejecer la composición catalítica resultante durante unos pocos minutos a unos pocos días antes de la adición a la disolución de monómero.

45 La composición catalítica también se puede formar en presencia de al menos un monómero de dieno conjugado. Esto es, los ingredientes del catalizador se pueden mezclar previamente en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado a una temperatura de $\sim -20^\circ\text{C}$ a $\sim 80^\circ\text{C}$. La cantidad de monómero de dieno conjugado que se puede usar puede oscilar de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 moles, de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 moles, o de aproximadamente 10 a 100 moles, por mol del compuesto de lantánido. La composición catalítica resultante se puede envejecer durante unos pocos minutos a unos pocos días antes de añadirse al resto del monómero de dieno conjugado.

50 Alternativamente, la composición catalítica se puede formar usando un procedimiento en multietapas. La primera etapa puede implicar combinar el agente alquilante con el compuesto de lantánido en ausencia de monómero de dieno conjugado o en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado a una temperatura de $\sim -20^\circ\text{C}$ a $\sim 80^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción anterior y el compuesto que contiene halógeno, anión no coordinante o precursor de anión no coordinante se puede cargar de manera escalonada o simultáneamente al resto del

monómero de dieno conjugado.

5 Cuando una disolución de la composición catalítica o uno o más de los ingredientes del catalizador se prepara fuera del sistema de polimerización, se puede emplear un disolvente o vehículo orgánico. El disolvente orgánico puede servir para disolver la composición catalítica o los ingredientes, o puede servir simplemente como vehículo, en cuyo caso la composición catalítica o los ingredientes pueden estar en suspensión. El disolvente orgánico puede ser inerte a la composición de catalizador. Los disolventes útiles incluyen los descritos previamente.

10 La producción del polímero se puede hacer por polimerización de dieno(s) conjugado(s) en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición catalítica anterior. La concentración total de catalizador a emplear en la masa de polimerización puede depender de la interacción de diversos factores tales como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseada, el peso molecular deseado y similares. Consecuentemente, no se puede describir definitivamente una concentración total del catalizador específica, excepto para señalar que se pueden usar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes del catalizador. La cantidad del compuesto de lantánido usada puede variar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2 mmol, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1 mmol, o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 mmol, por 100 g de monómero de dieno conjugado.

15 La polimerización se puede realizar en un disolvente orgánico como diluyente. Tanto el monómero a polimerizar como el polímero formado son solubles en el medio de polimerización. Alternativamente, se puede emplear un sistema de polimerización por precipitación seleccionando un disolvente en el que el polímero formado sea insoluble. En ambos casos, el monómero a polimerizar puede estar en fase condensada. También, los ingredientes de catalizador pueden solubilizarse o ponerse en suspensión en el disolvente orgánico; en ésta y otras realizaciones, los ingredientes o componentes del catalizador son no soportados o no están impregnados en un soporte de catalizador. En otras realizaciones, los ingredientes o componentes del catalizador pueden estar soportados.

25 Al realizar estas polimerizaciones, al sistema de polimerización se puede añadir una cantidad de disolvente orgánico además de la cantidad de disolvente orgánico que se puede usar en la preparación de la composición catalítica. El disolvente orgánico adicional puede ser el mismo o diferente del disolvente orgánico usado en la preparación de la composición de catalizador. Puede seleccionarse un disolvente orgánico que es inerte respecto a la composición de catalizador empleada para catalizar la polimerización. Se han descrito anteriormente ejemplos de disolventes hidrocarburo. Cuando se emplea un disolvente, la concentración del monómero a polimerizar puede no estar limitada a un intervalo especial. En una o más realizaciones, sin embargo, la concentración del monómero presente en el medio de polimerización al comienzo de la polimerización puede oscilar de aproximadamente 3 a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso.

35 La polimerización de dienos conjugados se puede realizar también por polimerización a granel, lo que se refiere a un medio de polimerización en el que sustancialmente no se emplean disolventes, ni en fase líquida condensada ni en fase gaseosa. La polimerización de dienos conjugados se puede realizar también en procedimiento por cargas, un procedimiento continuo o un procedimiento semicontinuo.

Los polímeros preparados empleando una composición catalítica basada en lantánido pueden incluir extremos de cadena reactivos antes de terminar o extinguir la polimerización.

40 Independientemente del tipo del procedimiento de polimerización que se emplee, en este momento, comúnmente la mezcla de reacción se denomina "cemento de polímero" a causa de su relativamente alta concentración de polímero, típicamente al menos el doble de las concentraciones encontradas en las polimerizaciones a escala de laboratorio discutidas antes en la sección de Antecedentes.

45 El polímero se proporciona con un grupo funcional amino antes de extinguirse. La funcionalización se puede efectuar introduciendo en el cemento de polímero un compuesto que incluye al menos un grupo protector amino. El experto en la técnica puede identificar numerosos compuestos de esta clase, aunque a fines de ilustración se discuten más adelante dos amplias categorías.

50 Típicamente no se puede predecir si la funcionalización que es satisfactoria en un polímero vivo lo será con un polímero pseudo-vivo. Sin embargo, en el presente método, se cree que los materiales que se tratan seguidamente funcionan satisfactoriamente en ambos tipos de sistemas.

55 Uno de tales materiales incluye, además de un grupo amino protegido, al menos una funcionalidad electrófila, estos materiales se indican posteriormente como reactantes de categoría A. Un grupo electrófilo conveniente es un átomo de halógeno (preferiblemente Cl, Br o I), que puede reaccionar fácilmente con, por ejemplo, el contracción de polímeros aniónicos vivos, típicamente un ion de metal alcalino tal como Li^+ . En dichos materiales, el átomo de nitrógeno del grupo amino protegido puede unirse a grupos que generalmente no son reactivos frente a polímeros

aniónicos vivos pero pueden eliminarse selectiva y completamente en condiciones que no degradan tales polímeros. Ejemplos de dichos materiales incluyen la clase de materiales conocidos como aza-disilacicloalcanos, particularmente aquellos en los que la estructura anular incluye 5 o 6 átomos, y aquellos en los que cada átomo de Si está disustituido; los ejemplos específicos incluyen 1-(3-halopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, 1-(3-halopropil)-2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, 1-(3-halopropil)-2,2,6,6-tetrametil-1-aza-2,6-disilaciclopentano, 1-(3-halopropil)-2,2,6,6-tetraetil-1-aza-2,6-disilaciclohexano, 1-(2-haloetil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano y similares. El átomo de halógeno puede estar distanciado del nitrógeno de amino por una cadena alquilo C_2-C_3 , y los grupos alquilo unidos a los átomos de Si puede ser (independientemente) grupos alquilo C_1-C_2 . Por razones tales como coste y disponibilidad comercial, una categoría preferida de reactante A es 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano. Debido a la reactividad de los polímeros vivos con restos electrófilos tales como un átomo de halógeno, la reacción de este tipo de material con el polímero vivo se puede realizar rápidamente (por ejemplo, ~15-60 min) usando condiciones relativamente suaves (por ejemplo, ~-25°-75°C y a presión atmosférica o ligeramente elevada).

Un polímero con un grupo funcional amino protegido también se puede proporcionar haciendo reaccionar el polímero vivo o pseudo-vivo con un compuesto que incluye al menos una porción $NR^1-C(Z)-$, por ejemplo, un compuesto heterocíclico que incluye dentro de su estructura anular una o más unidades $NR^1-C(Z)-$, en donde Z puede ser S u O y R^1 es un grupo alquilo o arilo; estos materiales se denominan en lo que sigue como reactantes de categoría B. No se cree que el tamaño de la estructura anular sea crítico, aunque los compuestos con anillos de 5 a 8 miembros típicamente están entre los más fácilmente disponibles. En estos compuestos, el enlace entre el átomo de nitrógeno sustituido y el grupo carbonilo tiende a abrirse fácilmente en presencia de un carbanión tal como un polímero vivo; estos proporciona un mecanismo conveniente para introducir un grupo funcional amino protegido en un polímero vivo. Los ejemplos específicos de reactantes de categoría B incluyen lactamas N-sustituidas tales como N-metil- β -propiolactama, N-t-butil- β -propiolactama, N-fenil- β -propiolactama, N-naftil- β -propiolactama, N-metil- ϵ -caprolactama, N-fenil- ϵ -caprolactama, N-fenil- ϵ -caprolactama, N-vinil- ϵ -caprolactama, N-bencil- ϵ -caprolactama, N-naftil- ϵ -caprolactama, N-metil- ω -laurilolactama, N-fenil- ω -laurilolactama, N-t-butil- ω -laurilolactama, N-vinil- ω -laurilolactama, N-bencil- ω -laurilolactama, N-metil-octalactama, y similares; pirrolidinonas (denominadas a menudo pirrolidonas) tales como N-metil-2-pirrolidona, N-terc-butil-2-pirrolidona, N-fenil-2-pirrolidona, N-vinil-2-pirrolidona, N-bencil-2-pirrolidona, N-naftil-2-pirrolidona, N-metil-5-metil-2-pirrolidona, N-terc-butil-5-metil-2-pirrolidona, N-fenil-5-metil-2-pirrolidona, y similares; imidazolidinonas tales como, por ejemplo, 1,3-dialquil-2-imidazolidinona; piperidonas tales como N-metil-2-piperidona, N-terc-butil-2-piperidona, N-fenil-2-piperidona, N-metoxifenil-2-piperidona, N-vinil-2-piperidona, N-bencil-2-piperidona, N-naftil-2-piperidona, y similares; y pirimidinonas tales como, por ejemplo, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pirimidinona. (Aunque cada ejemplo anterior utiliza O como Z, los compuestos correspondientes donde Z es S también se pueden mencionar como materiales ejemplares).

Cuando se añaden materiales reactantes de la categoría A y/o B a un cemento de polímero, pueden reaccionar en los extremos reactivos de la cadena de los polímeros. Cuando se añaden a un polímero vivo carbaniónico, reaccionan en la posición del anión, típicamente el extremo de la cadena polimérica más larga. Cuando durante la polimerización se emplea un iniciador multifuncional, se puede dar en cada extremo del polímero una reacción con los tipos de compuestos anteriores.

La mezcla de un tipo comúnmente empleado en procedimientos comerciales es suficiente para asegurar una reacción casi estequiométrica entre el polímero y el(los) compuesto(s) que proporciona(n) un grupo funcional amino protegido.

Ventajosamente, el grupo funcional amino protegido se puede desproteger convenientemente por hidrólisis, típicamente efectuada mediante la introducción de un ácido. Respecto a los reactantes de la categoría A, se puede suministrar un ácido inorgánico protónico fuerte en, por ejemplo, un disolvente orgánico polar. El uso de un ácido protónico relativamente fuerte asegura típicamente una desprotección extensa, a menudo completa. De otra manera, el átomo de nitrógeno previamente disustituido del reactante de la categoría A (comúnmente situado en el extremo del polímero) da un catión ácido, es decir, un grupo $-NH_3^+$, y el carbanión (en una polimerización viva) se convierte en un polímero que incluye un catión ácido de funcionalidad amina primaria.

Con respecto a los reactantes de la categoría B, la hidrólisis ácida da un catión ácido, es decir, un grupo $-NRH_2^+$, y el carbanión (en una polimerización viva) se convierte en un polímero que incluye un catión ácido de funcionalidad de amina secundaria.

Una sal de amina (es decir, un catión ácido de funcionalidad amina primaria o secundaria) puede presentar menos interactividad con carga en partículas que la correspondiente amina (libre) primaria o secundaria. Consecuentemente, puede ser deseable la neutralización (es decir, desprotonación). Sin embargo, como se discute detalladamente más adelante, no es necesario realizar la neutralización en el cemento de polímero y, en vez de ello, el polímero puede someterse a un procesado adicional antes de la neutralización de su(s) sal(es) amina. Este procesado adicional puede comenzar con una extinción y/o eliminación de disolvente.

La extinción típicamente se realiza agitando el polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo (por ejemplo, un alcohol) durante hasta aproximadamente 120 min a temperaturas de aproximadamente 30°C a 150°C. El disolvente se puede eliminar por técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado en extrusora, secado al vacío o similar, que se pueden combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor de agua, desolvatación térmica, etc.; si se realiza la coagulación, puede ser deseable el secado en horno. El secado en tambor puede ayudar a proteger el catión ácido de la funcionalidad amina y, si se utiliza la coagulación, puede ser preferible mantener condiciones neutras o muy ligeramente ácidas.

Después de la eliminación de disolvente, con frecuencia el polímero resultante se almacena en forma de bloques o planchas gruesas. Dejando que la funcionalidad del polímero permanezca en la forma mencionada de catión ácido, la funcionalidad amino está protegida frente a acoplamiento no deseado, es decir, dimerización causada por oxidación. Con otras palabras, el átomo de N en la forma de sal amina es menos susceptible de oxidarse y del acoplamiento que con frecuencia se produce seguidamente.

El polímero funcionalizado se puede utilizar como compuesto madre de rodadura o se puede mezclar con cualquier caucho madre para rodadura incluidos caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, por ejemplo, uno o más poliisoprenos, SBR, poli(butadieno), caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno/propileno (EPR), caucho de etileno/propileno/dieno (EPDM), caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, interpolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), cauchos de epíclorhidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno y similares. Cuando un (unos) polímero(s) funcionalizado(s) se mezcla(n) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% en peso del caucho total, equilibrando la totalidad del caucho el (los) caucho(s) convencional(es). La cantidad mínima depende en cuantía significativa del grado de histéresis deseado.

Como carga se puede utilizar sílice amorfa (SiO₂). Generalmente las sílices se clasifican como de procesado húmedo, sílices hidratadas porque se producen por reacción química en agua, de las que se precipitan como partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados que, a su vez, se combinan no tan fuertemente en aglomerados. "Sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tiene una capacidad muy sustancial de desaglomerarse y de dispersarse en una matriz elastomérica, que se puede observar por microscopía de sección fina.

El área superficial da una medida fiable del carácter reforzador de diferentes sílices; el método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., vol. 60, pág. 309 y posteriores) es un método reconocido para determinar el área superficial. El área superficial BET de sílices generalmente es inferior a 450 m²/g y los intervalos útiles de área superficial están incluidos entre aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m²/g, aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m²/g y aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m²/g.

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

Algunas sílices disponibles comercialmente que se pueden usar incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc., Pittsburg, Pensilvania). Otros suministradores de sílices disponibles comercialmente incluyen Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey) y J.M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

Se puede emplear sílice en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 partes en peso (pbw) por 100 partes de polímero (phr), preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 phr. El límite superior útil está limitado por la alta viscosidad impartida por dichas cargas.

Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de carbón, incluidos, aunque no limitado a, negro de horno, negros de horno de canal y negros de lámpara. Más específicamente, los ejemplos de negros de carbón 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 intermedios de superabrasión, negros de horno semirreforzadores, negros de canal de procesado medio, negros de canal de procesado fuerte, negros de canal conductores y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren los negros de carbón que tienen un área superficial (EMSA) de como mínimo 20 m²/g, preferiblemente como mínimo aproximadamente 35 a aproximadamente 200 m²/g o más; los valores del área superficial se pueden determinar por la norma ASTM D-1765 usando la técnica del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los negros de carbón pueden ensayarse en forma peletizada o en masa floculenta no peletizada.

La cantidad de negro de carbón puede ser de hasta aproximadamente 50 phr, siendo típico aproximadamente de 5 a aproximadamente 40 phr. Cuando el negro de carbón se usa con sílice, se puede disminuir la cantidad de sílice tanto como aproximadamente 1 phr; a medida que disminuye la cantidad de sílice, se pueden emplear cantidades

menores de coadyuvantes de procesamiento más silano si hubiera alguno.

Los compuestos elastoméricos típicamente se llenan a una fracción de volumen, que es el volumen total de carga(s) añadidas dividido por el volumen total del tota elastomérico, de aproximadamente 25%, por consiguiente, las cantidades típicas (combinadas) de cargas reforzadoras, es decir, sílices y negro de carbón, es de aproximadamente 30 a 100 phr.

Quando se emplea sílice, como un carga de refuerzo, la adición de un agente de acoplamiento tal como un silano es habitual para asegurar la buena mezcla en, y la interacción con, el(los) elastómero(s). Generalmente, la cantidad de silano que se añade oscila entre aproximadamente 4 y 20% en peso, en base al peso de carga de sílice presente en el compuesto elastomérico.

Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general de Q-T-X, en que Q representa un grupo funcional capaz de unirse físicamente y/o químicamente con un grupo en la superficie del carga de sílice (por ejemplo, grupos silanol de superficie); T representa una unión de grupo hidrocarburo; y X representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (por ejemplo, por medio de una unión que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurados (véase, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 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, etc.) o poliorganosiloxanos que portan las funcionalidades X y Q mencionadas anteriormente. Un agente de acoplamiento preferido es bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro.

La adición de un coadyuvante de procesado puede usarse para reducir la cantidad de silano empleado. Véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. núm. 6.525.118 para la descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como coadyuvantes de procesado. Cargas adicionales útiles como coadyuvantes de procesado incluyen, aunque no están limitados a, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hídrico), talco (silicato de magnesio hídrico) y mica además de cargas no minerales tales como urea y sulfato sódico. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque otras variantes también son útiles, como se describe anteriormente. Las cargas adicionales pueden utilizarse en una cantidad de hasta aproximadamente 40 phr, preferiblemente hasta aproximadamente 20 phr.

También pueden añadirse otros aditivos de caucho convencionales. Estos incluyen, por ejemplo, aceites de procesado, plastificadores, anti-degradantes tales como antioxidantes y antiozonantes, agentes de curado y similares.

Todos los ingredientes pueden mezclarse usando equipo estándar tal como, por ejemplo, mezcladores Banbury o Brabender. Típicamente, la mezcla inicial (es decir, la que no se pretende que preceda inmediatamente a la vulcanización) se da a una temperatura entre aproximadamente 140° y 160°C, a menudo entre aproximadamente 145° y 155°C.

Ventajosamente, algunos de los aditivos mencionados anteriormente, incluyendo particularmente (aunque no necesariamente limitados a) ciertos agentes de curado y anti-degradantes, son básicos en naturaleza debido a, por ejemplo, la presencia de funcionalidades que incluyen restos que contienen NH (por ejemplo, aminas y amidas). Por ejemplo, como se describe en más detalle en conjunto con las Tablas 1a y 1b posteriores, antioxidantes típicos incluyen aminas tales como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina, y aceleradores típicos (es decir, agentes de curado) incluyen amidas tales como, por ejemplo, benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida, di(feniltio)acetamida, etc., y amidinas tales como, por ejemplo, N,N'-difenilguanidina.

Después de mezclarse con el(los) polímero(s) funcionalizado(s), estos tipos de aditivos básicos contactan con las sales de amina y, en efecto, neutralizan el catión amino ácido, creando así funcionalidad amina libre. Esta neutralización típicamente no necesita esfuerzo o etapas de procesado adicionales, es decir, puede darse de forma natural durante la mezcla y el almacenaje mencionados anteriormente del caucho madre resultante, a pesar de la forma (por ejemplo, escoria, lanzadera, etc.).

Si se desea, se puede incluir en los componentes mezclados una base inorgánica fuerte, una sistema básico mixto tal como piridina/NaOH, o una base orgánica muy fuerte tal como hidróxido de tetraalquilamonio (por ejemplo, (CH₃)₄NOH). Sin embargo, el uso de dichas bases adicionales o se ha encontrado que sea necesario bajo la mayoría de las circunstancias.

La neutralización da por resultado polímeros con grupos funcionales amino primarios y secundarios, colocados de forma óptima en un extremo de un polímero. Ambos se han encontrado que proporcionan interactividad significativa con cargas de partículas aunque el efecto de los grupos funcionales amino primarios parece que son particularmente altos.

Los compuestos de caucho reforzado se curan convencionalmente con aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 phr de uno o más agentes de vulcanizado conocidos tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en

azufre o peróxido. Para una descripción general de los agentes de vulcanizado, el lector interesado se dirige a un resumen tal como el proporcionado en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3ª ed. (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol. 20, págs. 365-468. El curado con azufre se da típicamente a aproximadamente 170°C y, por consiguiente, los componentes de curado se mezclan típicamente a una temperatura que es ~10-20°C más alta que la empleada en la mezcla inicial tratada anteriormente.

La presencia de funcionalidad amina protegida con catión ácido puede impactar la mezcla de una forma positiva. En al menos algunas circunstancias, la presencia de polímeros con funcionalidad amina protegida con catión ácido se ha encontrado que disminuye la temperatura necesaria durante la mezcla inicial (es decir, etapa de mezcla madre) y, en la neutralización parcial o total del catión ácido para así proporcionar polímero con funcionalidad amina libre, aumenta la temperatura de caída durante la mezcla final. Ambos de estos efectos típicamente son deseables; específicamente, menos energía (calor) se necesita para la mezcla inicial (que, además de los obvios beneficios de coste e impacto medioambiental, reduce la posibilidad de que los materiales poliméricos se degraden o se vulcanicen prematuramente) y mayores temperaturas de caída significan típicamente tiempos de cura medios más rápidos, menos tiempo en el equipo de mezcla (donde puede darse la degradación) y velocidades de producción aumentadas.

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

En los siguientes ejemplos, recipientes de cristal secos previamente sellados con revestimientos de septo extraídos y capuchones perforados bajo una purga de N₂ positiva se usaron para todas las preparaciones. Se usaron butadieno, estireno (33% en peso en hexano), hexano, n-butil-litio, oxolanil-propanos oligoméricos (disolución 1,6 M en hexano, almacenado sobre CaH₂) y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.

Los siguientes reactivos y materiales de partida disponibles comercialmente, todos los cuales se adquirieron de Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri), se usaron sin purificación adicional a menos que se anote otra cosa: 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (97% de pureza) y metiltrietoxisilano (99% de pureza) y piridina (99% de pureza).

Los datos de ensayo en los Ejemplos se realizaron en composiciones rellenas hechas según las formulaciones mostradas en las Tablas 1a y 1b en que N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina actúa como un antioxidante mientras que benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida, N,N'-difenilguanidina y di(feniltio)acetamida actúan como acelerantes. Cada uno de estos materiales es una amina y, como se describe anteriormente, pueden actuar para neutralizar el catión ácido de la funcionalidad amina.

Tabla 1a: formulación de compuesto, solo negro de carbón

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
Polímero	100
Negro de carbón (tipo N343)	55
Cera	1
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ZnO	2,5
Ácido esteárico	2
Aceite de procesado aromático	10
<u>Final</u>	
Azufre	1,3
Benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,7
N,N'-difenilguanidina	0,2
TOTAL	174,65

Tabla 1b: formulación de compuesto, negro de carbón y sílice

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
Polímero	100
Sílice	30

	Negro de carbón (tipo N343)	35
	N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
	Ácido esteárico	1,5
	Aceite de procesado aromático	10
Re-laminado		
	60% de disulfurosilano en vehículo	4,57
Final		
	ZnO	2,5
	Azufre	1,7
	Benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,5
	Di(feniltio)acetamida	0,25
	N,N'-difenilguanidina	0,2
	TOTAL	188,47

Los datos que corresponden a "50°C Dynastat tan δ " se consiguieron a partir de ensayos llevados a cabo en un espectrómetro mecánico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, Nueva York) usando las siguientes condiciones: 1 Hz, 2 kg de masa estática y 1,25 kg de carga dinámica, una muestra de caucho vulcanizado cilíndrico (9,5 mm de diámetro x 16 mm de altura) y 50°C.

- 5 Los datos correspondientes a "Caucho Unido" se determinaron usando el procedimiento descrito por J.J. Brennan et al., Rubber Chem. And Tech., 40, 817 (1967).

Ejemplos 1-6

- 10 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,37 kg de hexano, 0,41 kg de estireno, y 2,71 kg de butadieno (20,1% en peso en hexano). El reactor se cargó con 3,68 mL de n-BuLi (1,54 M en hexano), seguido por 1,08 mL de OOPs (en hexano). La camisa del reactor se calentó a 50°C y, después de ~25 minutos, la temperatura de la carga llegó a un pico a ~62°C. Después de 15 minutos adicionales, el cemento de polímero se transfirió del reactor a recipientes de cristal secos.

- 15 Tres muestras se terminaron con, respectivamente, metiltrietoxisilano (muestra 2), 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (muestra 3) y una mezcla 1:1 de metiltrietoxisilano y 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (muestra 4) en un baño a 50°C durante 30 minutos. Otra muestra se hizo reaccionar primero con hexametildiclotrisiloxano antes de terminarse con 2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (muestra 5). Estos y un polímero no funcionalizado (muestra 1) se coagularon en isopropanol que contiene BHT y se secaron en tambor.

- 20 Una parte del polímero que porta un grupo funcionalizado amino protegido terminal (muestra 3) se hidrolizó con 1% de HCl en THF (~1 hora a temperatura ambiente), seguido por neutralización con una mezcla de piridina y NaOH durante unos pocos minutos a temperatura ambiente, para proporcionar un polímero terminado en grupo funcional amino primario no protegido (identificado como muestra 6 posterior).

- 25 Usando las formulaciones mostradas en las Tablas 1a y 1b, los compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo se prepararon a partir de muestras 1-6. Los resultados del ensayo físico en estos compuestos se muestran posteriormente en la Tabla 2. Para esas filas que incluyen dos puntos de dato, el superior es para una formulación a partir de la Tabla 1a, y el inferior es para una formulación de la Tabla 1b.

Tabla 2: datos de ensayo a partir de los Ejemplos 1-6

	1	2	3	4	5	6
M _n (kg/mol)	114	112	134	128	114	145
M _w / M _n	1,06	1,05	1,17	1,16	1,06	1,34
% de acoplamiento	0	12,3	30,7	22,9	3,0	40,4
T _g (°C)	-36,9	-37,8	-37,8	-37,8	-37,8	-37,7
Caucho unido (%)	16,7	22,8	40,2	34,2	15,3	47,9
	17,9	77,9	60,2	34,9	74,7	44,2
MDR t ₅₀ a 171°C (min)	2,9	2,7	2,8	2,8	2,8	2,5
	6,9	6,1	5,4	5,1	6,3	3,8
MH-ML a 171°C (kg-cm)	19,0	19,6	17,8	18,6	18,8	17,5
	24,5	17,0	20,6	24,8	16,9	23,5
ML ₁₊₄ @ 130°C	28,8	35,1	58,7	45,7	29,0	66,0
	66,0	92,4	93,7	101,3	92,2	101,8
300% de modulo @ 23°C (MPa)	11,4	11,5	13,1	12,9	10,7	15,4
	9,0	13,4	13,3	11,3	13,3	12,8
Resistencia tensora @ 23°C (MPa)	18,5	18,5	19,3	20,4	16,5	19,1
	13,3	16,8	17,1	15,7	16,3	15,7
Temp. De barrido a 0°C tan δ	0,194	0,194	0,216	0,201	0,188	0,236
	0,184	0,250	0,228	0,197	0,249	0,206
Temp. De barrido a 50°C tan δ	0,259	0,246	0,196	0,221	0,247	0,149
	0,226	0,176	0,188	0,194	0,185	0,187
RDA 0,25-14% ΔG' (MPa)	4,780	4,410	1,148	2,157	5,095	0,962
	8,470	2,470	2,671	5,198	2,544	3,964
Barrido de deformación de RDA a 50°C (5% de deformación) tan δ	0,2491	0,2359	0,1357	0,1752	0,2417	0,1129
	0,2230	0,1662	0,1581	0,1712	0,1641	0,1517
50°C Dynastat tan δ	0,2366	0,2206	0,1353	0,1677	0,2295	0,1139
	0,2046	0,1555	0,1604	0,1736	0,1573	0,1585

A partir de los datos de barrido de deformación a 50°C de la Tabla 2, uno puede ver que un interpolímero de estireno/butadieno que tiene un grupo funcional amino protegido terminal (Ejemplo 3) puede proporcionar, en comparación con un polímero de control, ~45% de reducción en tan δ cuando se usa en una formulación rellena con negro de carbón mientras que un grupo funcional amino (es decir, primario) no protegido (Ejemplo 6) puede proporcionar, en comparación con un polímero de control, ~55% de reducción en tan δ en una formulación similar.

A partir de los datos de tan δ a 0°C en la Tabla 2 (solo negro de carbón en la formulación), uno puede ver que el mayor valor, que corresponde generalmente a la mejor tracción en húmedo, se proporciona por la composición que contiene un polímero que tiene un grupo funcional amino no protegido terminal (Ejemplo 6).

Mientras los datos precedentes vienen de una composición rellena que se neutralizó inmediatamente después de la desprotección, los datos que muestran esa funcionalidad amina primaria libre pueden proporcionar significativos

beneficios para propiedades tales como, por ejemplo, reducción de histéresis.

Ejemplos 7-10

El procedimiento descrito con respecto a los Ejemplos 1-6 se repitió, en parte sustancial. Los siguientes materiales se usaron como agentes de terminación:

5 7- isopropanol (control)

8- tetraetoxisilano (comparativo), y

9 y 10 – 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano. La muestra 10 se desprotegió mediante el esquema de hidrólisis-neutralización presentado anteriormente en los Ejemplos 1-6.

10 Usando las formulaciones mostradas en las Tablas 1a y 1b anteriores, los compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo se prepararon a partir de las muestras 7-10. Los resultados de ensayo físico en estos compuestos se muestran posteriormente en la Tabla 3.

Tabla 3: datos de ensayos a partir de los Ejemplos 7-10

	7	8	9	10
M _n (kg/mol)	106	120	116	78
M _w / M _n	1,06	1,50	1,28	1,80
% de acoplamiento	0	19,2	38,7	83,8
T _g (°C)	-36,5	-36,9	-36,6	-36,9
Caucho unido (%)	12,0	21,6	38,3	35,5
	15,5	37,1	32,1	34,6
MDR t ₅₀ a 171°C (min)	2,9	2,8	2,9	2,7
	7,5	7,7	5,2	5,7
MH-ML a 171°C (kg-cm)	17,4	17,2	16,9	17,3
	23,0	20,9	23,8	25,0
ML ₁₊₄ @ 130°C	26,2	33,1	60,0	60,0
	62,5	67,0	120,0	117,0
300% de modulo @ 23°C (MPa)	10,6	11,0	13,3	13,3
	9,1	10,0	10,5	11,7
Resistencia tensora @ 23°C (MPa)	17,9	19,0	19,1	18,9
	13,4	14,8	15,8	14,2
Temp. De barrido a 0°C tan δ	0,212	0,209	0,236	0,237
	0,184	0,196	0,188	0,192
Temp. De barrido a 50°C tan δ	0,273	0,264	0,195	0,197
	0,221	0,232	0,195	0,194
RDA 0,25-14% ΔG' (MPa)	4,496	3,672	0,923	0,981
	9,638	5,878	5,493	6,449
Barrido de deformación de RDA a 50°C (5% de deformación) tan δ	0,2514	0,2282	0,1280	0,1162
	0,2235	0,2009	0,1695	0,1666
50°C Dynastat tan δ	0,2421	0,2226	0,1277	0,1237
	0,2087	0,2015	0,1735	0,1727

15 A partir de los datos de barrido de deformación a 50°C de la Tabla 3 (solo negro de carbón en formulación), se puede ver que el interpolímero de estireno/butadieno que tiene un grupo funcional amino protegido terminal (Ejemplo 9) de nuevo proporciona, en comparación con un polímero de control, una reducción de casi 50% en tan δ mientras un grupo funcional amino (es decir, primario) no protegido (Ejemplo 10) de nuevo proporciona, en

comparación con un polímero de control, una reducción de casi el 55% en $\tan \delta$. Los datos de barrido de deformación a 50°C (formulación de negro de carbón + sílice) muestran que los mismos polímeros con unos grupos funcionales amino terminal (Ejemplos 9 y 10) muestran ambos más del 15% de reducción en $\tan \delta$ en comparación con un polímero terminado en TEOS.

5 Ejemplos 11-15

10 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,64 kg de hexano, 0,41 kg de estireno, y 2,43 kg de butadieno (22,4% en peso en hexano). El reactor se cargó con 3,56 mL de n-BuLi (1,60 M en hexano), seguido por 1,05 mL de OOPs (en hexano). La camisa del reactor se calentó a 50°C y, después de ~28 minutos, la temperatura de la carga alcanzó un pico a ~-64°C. Después de 25 minutos adicionales, el cemento de polímero se transfirió del reactor a recipientes de cristal secos.

Dos muestras de cada uno se terminaron con, respectivamente, 1-metil-2-pirrolidinona (muestras 12-13) y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (muestras 14-15). Una de cada una de éstas (muestras 13 y 15) se trataron también con 1% de HCl en THF (~30 minutos a temperatura ambiente). Estas y un polímero no funcionalizado (muestra 11) se coagularon en isopropanol que contiene BHT y se secaron en tambor.

15 Usando la formulación mostrada en la Tabla 1a, los compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo se prepararon a partir de muestras 11-15. Los compuestos se almacenaron a temperatura ambiente (~23°C) durante 15 días antes de ensayarse. Los resultados del ensayo físico se muestran posteriormente en la Tabla 4.

Tabla 4: datos de ensayo a partir de Ejemplos 11-15

	11	12	13	14	15
M _n (kg/mol)	113	97	101	71	74
M _w / M _n	1,04	1,12	1,43	1,15	1,20
T _g (°C)	-36,9	-37,1	-36,8	-37,1	-37,2
Caucho unido (%)	13,6	44,0	42,0	38,2	38,8
MDR t ₅₀ a 171°C (min)	3,0	2,7	2,9	2,2	2,3
MH-ML a 171°C (kg-cm)	18,0	16,0	16,0	16,5	16,1
ML ₁₊₄ @ 130°C	27,3	63,4	63,7	42,2	41,8
300% de modulo @ 23°C (MPa)	10,9	14,5	14,2	13,8	12,7
Resistencia tensora @ 23°C (MPa)	18,3	20,3	21,5	21,6	20,6
Temp. De barrido a 0°C $\tan \delta$	0,215	0,285	0,273	0,264	0,257
Temp. De barrido a 50°C $\tan \delta$	0,280	0,148	0,159	0,193	0,190
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	6,137	0,715	0,747	0,789	0,705
Barrido de deformación de RDA a 50°C (5% de deformación) $\tan \delta$	0,267	0,110	0,115	0,125	0,124
50°C Dynastat $\tan \delta$	0,2541	0,1138	0,1161	0,1305	0,1255

20 Como se menciona en la sección Descripción anterior, las sales de amina (es decir, cationes ácidos de funcionalidad amina primaria y secundaria) se conocen por mostrar interactividad reducida con carga de partículas respecto a la amina (libre) primaria o secundaria correspondiente. Sin embargo, en los datos de barrido de deformación a 50°C de la Tabla 4, la diferencia en reducción de histéresis entre las muestras 12 y 13 (N-metil-pirrolidona) y entre las muestras 14 y 15 (N,N-dimetilimidazolina) es insignificante, indicando similitud entre las funcionalidades unidas a los polímeros. Esto parece indicar que las funcionalidades reactivas con ácido contenidas en, por ejemplo, los anti-degradantes y/o aceleradores, neutralizaron los cationes ácidos de las muestras 13 y 15 y crearon funcionalidad amina libre similar a la ya presente en las muestras 12 y 14.

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para proporcionar interacción entre un polímero funcionalizado y carga de partículas en una composición rellena que comprende (1) un polímero que comprende al menos un grupo funcional que comprende un catión ácido de una funcionalidad amina primaria o secundaria, siendo el polímero elastomérico e incluyendo unidades mer que incluyen insaturación derivada de polienos, (2) un material que comprende funcionalidad básica, y (3) carga de partículas, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 a) permitir a dicho material reaccionar con dicho catión ácido dando por resultado la desprotonación de dicho catión ácido de manera que proporciona un polímero funcionalizado que comprende un grupo funcional amina primario o secundario; y
- 10 b) permitir que dicho grupo funcional amina de dicho polímero funcionalizado interaccione con dicha carga.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho polímero comprende unidades que comprenden funcionalidad aromática colgante.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde dicho polímero comprende un grupo funcional terminal.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en donde dicho grupo funcional terminal está colocado en un extremo de la cadena más larga de dicho polímero.
- 15 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho polímero comprende un producto de hidrólisis de una funcionalidad que comprende al menos un grupo amino protegido.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en donde dicha funcionalidad comprende un radical aza-disilacicloalcano.
- 20 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en donde dicho aza-disilacicloalcano comprende un anillo de 5 o 6 miembros y átomos de silicio disustituídos.
8. Un procedimiento según la reivindicación 5, en donde dicho polímero comprende funcionalidad amina primaria o secundaria.
9. Un procedimiento según la reivindicación 5, en donde dicha funcionalidad comprende el radical de un compuesto heterocíclico que comprende en su estructura anular un segmento $-NR^1-C(Z)-$, en donde Z es S u O y R^1 es un grupo alquilo o arilo.
- 25 10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde dicha funcionalidad comprende un radical imidazolidinona o pirrolidinona.
11. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho material básico es capaz adicionalmente de actuar como al menos uno de un agente curativo, un antioxidante y un antiozonante para dicha composición.
- 30 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicho material comprende funcionalidad básica que comprende funcionalidad amina.
13. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además mezclar y formar un vulcanizado a partir de dicha composición rellena.
- 35 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, que comprende además la formación de un componente de neumático a partir de dicho vulcanizado.