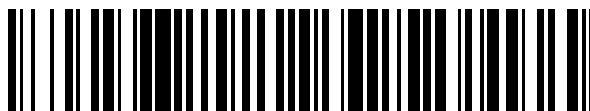


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 544**

51 Int. Cl.:

**C08F 295/00** (2006.01)  
**C08F 297/02** (2006.01)  
**C08F 297/06** (2006.01)  
**C08F 293/00** (2006.01)  
**C08L 51/04** (2006.01)  
**C08L 53/00** (2006.01)  
**C08F 4/12** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2000** **E 00990396 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013** **EP 1252211**

54 Título: **Copolímeros preparados usando tanto técnicas de polimerización aniónica como catalizadores de coordinación**

30 Prioridad:

**30.12.1999 US 173698 P**

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

**04.12.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OZAWA, YOICHI**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 432 544 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**

Copolímeros preparados usando tanto técnicas de polimerización aniónica como catalizadores de coordinación

**Campo técnico de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un copolímero. El procedimiento incluye formar un primer segmento del copolímero usando técnicas de polimerización aniónica y a continuación formar un segundo segmento usando catalizadores de coordinación.

**Antecedentes de la invención**

10 Los polímeros de dieno conjugado preparados sintéticamente se usan comúnmente en la industria del caucho. Estos polímeros se preparan a menudo usando catalizadores de coordinación, que permiten el control de la microestructura resultante. Por ejemplo, se puede producir polibutadieno que tiene más 90 por ciento de sus unidades en la configuración 1,4-cis con un sistema catalizador de coordinación que incluye un compuesto de níquel, cobalto o titanio, un agente de alquilación, y una fuente de halógeno. Los polímeros que tienen esta microestructura tienen una baja temperatura de transición vítrea (Tg), que proporciona buenas propiedades a baja temperatura. Además, los polímeros 1,4-cis tienen excelente resistencia al desgaste y propiedades mecánicas tales como reducida propagación de un corte.

15 A la industria de neumáticos se le ha propuesto el reto de diseñar neumáticos que tengan mejorada resistencia de rodadura, que contribuye a una mejor eficiencia del carburante. Los intentos hasta ahora para abordar la resistencia de rodadura han incluido diseños alternativos de neumáticos y el uso de caucho que tiene menos pérdida de histéresis. Al abordar lo último, la industria del caucho ha encontrado que los polímeros que interaccionan con las cargas de neumático han demostrado menos pérdida de histéresis.

20 Usando técnicas de polimerización aniónica, los polímeros se pueden funcionalizar con grupos que interaccionan con la carga tanto al inicio como a la terminación. Desgraciadamente, sin embargo, la polimerización aniónica no proporciona control estricto sobre la microestructura polimérica y por lo tanto no se obtienen polímeros 1,4-cis superiores.

25 Aunque se pueden atribuir muchas ventajas a los polímeros aniónicamente polimerizados, y muchas otras se pueden atribuir a aquellos polímeros preparados con catalizadores de coordinación, la combinación de estas ventajas es altamente deseable.

30 Desgraciadamente, sin embargo, el uso de catalizadores de coordinación ha limitado la capacidad de funcionalizar los polímeros resultantes. En el caso de elastómeros aniónicamente polimerizados, la naturaleza viva del polímero resultante permite la adición de un sustituyente de modificación usando simples reacciones químicas tales como sustitución nucleofílica o reacciones de adición. Además de la funcionalización en un extremo, los polímeros aniónicamente funcionalizados se pueden funcionalizar también usando un iniciador funcionalizado. Pero, dado que la catálisis de coordinación funciona por medio de diferentes mecanismos químicos que implican la relación e interacción de varios constituyentes químicos, y a menudo implica también reacciones de auto-terminación, la química y condiciones de reacción que se requieren para conseguir la funcionalización son difíciles de obtener.

35 La memoria descriptiva de la patente británica 821971 describe un procedimiento para la preparación de material polimérico, en el que por lo menos un monómero polimerizable que contiene por lo menos una unión etilénica y/o acetilénica polimerizable se polimeriza en condiciones sustancialmente anhidras en presencia de un polímero apropiadamente preformado con la ayuda de un catalizador que comprende un compuesto organometálico y un compuesto polar de modificación, un compuesto de Friedel-Crafts o un componente vehículo.

40 La patente de EE.UU. 5.514.753 describe un copolímero de bloques que contiene un bloque de polímero no polar y un bloque de polímero polar preparado usando un iniciador de polimerización aniónica, haciendo reaccionar un compuesto orgánico que puede formar un complejo ate en el extremo activo del bloque de polímero no polar, el compuesto que contiene un elemento principal del grupo II o III, antes de la adición del monómero polar.

45 Los documentos EP0034235 y EP0033190 describen procedimientos multietapa para producir caucho de polibutadieno en presencia de catalizadores que comprenden un compuesto de cobalto, y haluro de dialquilaluminio de fórmula definida.

El documento US5589549 describe un procedimiento multietapa para la polimerización de olefinas en presencia de catalizadores de titanio o vanadio.

50 Por lo tanto, se necesita en la técnica proporcionar polímeros de dieno conjugado cis superior, tales como polibutadieno, que contienen grupos funcionales que interaccionarán o tendrán afinidad por negro de carbono o sílice.

## Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para formar un copolímero que comprende las etapas de (i) preparar un segmento de polímero vivo usando técnicas de polimerización aniónica, (ii) modificar el polímero vivo haciéndolo reaccionar con haluro de alquilmetal para formar un intermedio polimérico organometálico, y (iii) preparar un segundo segmento de polímero del intermedio polimérico organometálico combinando el intermedio, monómero de dieno conjugado, y un catalizador de coordinación que polimerizará el monómero de dieno conjugado, en el que el sistema catalizador de coordinación se forma combinando un compuesto de lantánido, un agente de alquilación, y una fuente de halógeno.

## Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Según esta invención se forma un copolímero (i) preparando un primer segmento de polímero usando técnicas de polimerización aniónica, (ii) modificando este polímero aniónicamente polimerizado con un compuesto de haluro de alquilmetal, y a continuación (iii) preparando un segundo segmento de polímero usando un catalizador de coordinación como se define anteriormente. El copolímero resultante puede incluir un copolímero de bloques o un copolímero injertado. Estos copolímeros pueden ser lineales, o especialmente en el caso de un copolímero de injerto, pueden incluir polímeros peine. En el caso de un polímero peine, la columna vertebral del peine se sintetiza como primer segmento vía técnicas de polimerización aniónica, y las ramas que se extienden desde la columna vertebral se sintetizan vía un catalizador de coordinación. El segundo segmento de polímero es preferentemente un polímero de dieno conjugado cis superior, como polibutadieno cis superior. Un polímero cis superior generalmente incluye más de 75%, más preferentemente más de 85%, incluso más preferentemente más de 95%, e incluso más preferentemente más de 98% de sus unidades poliméricas en la configuración cis.

Se puede usar cualquier iniciador de polimerización aniónica para preparar el primer segmento del copolímero. El correspondiente haluro puede incluir cualquier haluro, siendo los más preferidos cloro, bromo e yodo. Estos iniciadores incluyen, iniciadores de organolitio tales como butillitio o iniciadores funcionales tales como iniciadores de amida de litio, iniciadores de aminoalquil-litio, e iniciadores de organoestañolito. Los iniciadores ejemplares se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.159, 5.268.439, 5.274.106, 5.238.893, 5.332.810, 5.329.005, 5.578.542, 5.393.721, 5.491.230, 5.521.309, 5.496.940, 5.574.109, 5.523.364, 5.527.753, y 5.550.203. Estos iniciadores son particularmente útiles para sintetizar elastómeros de dieno conjugado o copolímeros de monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos sustituidos con vinilo, aunque la presente invención no se debe limitar a la formación de elastómeros de caucho. Ciertamente, se puede usar cualquier monómero que se pueda polimerizar aniónicamente y no afecte perjudicialmente a la subsecuente polimerización por coordinación del dieno conjugado. Algunos ejemplos específicos de monómeros de dieno conjugado apropiados incluyen 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, y 4,5-dimetil-1,3-octadieno. Algunos ejemplos específicos de monómeros aromáticos vinilsubstituidos apropiados que se pueden polimerizar en elastómeros de caucho incluyen estireno, 4-metilestireno,  $\alpha$ -metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-dodecilestireno, 2,3,4,5-tetraetilestireno, 3-metil-5-normal-hexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 3,5-difenilestireno, 1-vinilnaftaleno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno, y sus mezclas.

El polímero vivo preparado en la primera etapa se modifica a continuación haciéndolo reaccionar con un haluro de alquilmetal. Los haluros de alquilmetal que se usan se deben (i) añadir al extremo vivo del polímero vivo, y (ii) formar un intermedio polimérico organometálico que transferirá su ligando polimérico a la especie catalizadora de coordinación activa. Preferentemente, el intermedio polimérico organometálico no debe ser un complejo ATE, que es un compuesto que lleva una carga negativa tal como un compuesto de aluminio que tiene una valencia de 4.

La presencia de compuestos o especies de organolitio es a menudo perjudicial, especialmente desde el punto de vista de la actividad de la velocidad de polimerización, para un sistema de catalizador de coordinación. Por lo tanto, es ventajoso usar estequiometría precisa entre el halógeno del haluro de alquilmetal y el metal, por ejemplo, litio, del polímero vivo. Por consiguiente, la cantidad de haluro de alquilmetal no se puede dar sin referencia a la cantidad de metal en el iniciador de polimerización aniónica. En el caso de un iniciador de polimerización aniónica que contiene litio, la cantidad de haluro de alquilmetal empleado debe corresponder preferentemente a 1 miliequivalente de haluro por 1 miliequivalente de litio. Preferentemente, esta cantidad no debe variar en más de alrededor de 10%, incluso más preferentemente en no más de 3%, incluso más preferentemente en no más de 1%. Adicionalmente, es ventajoso envejecer la mezcla del haluro de alquilmetal y polímero vivo, y precipitar por ello el haluro metálico, por ejemplo, cloruro de litio, de la mezcla. Estas sales metálicas, que después de envejecer tienen un mayor tamaño de partícula, son menos perjudiciales para la polimerización de catalizador de coordinación en la siguiente etapa. Por consiguiente es preferible envejecer la mezcla de haluro de alquilmetal y polímero vivo durante por lo menos alrededor de 12 horas, más preferentemente durante por lo menos 24 horas, e incluso más preferentemente durante por lo menos 36 horas.

Algunos compuestos de haluro de alquilmetal útiles incluyen, aquellos que comprenden aluminio, cinc, o estaño. Los compuestos de haluro de alquilaluminio son los más preferidos. Los haluros de alquilaluminio apropiados incluyen cloruros de dialquilaluminio, bromuros de dialquilaluminio, dicloruros de alquilaluminio, dibromuros de alquilaluminio, sesquicloruro de alquilaluminio y sesquibromuro de alquilaluminio. Los ejemplos no limitantes de cloruros de

dialquilaluminio incluyen cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dipropilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, cloruro de dioctilaluminio, cloruro de dihexilaluminio, y cloruro de diisobutilaluminio. Los ejemplos no limitantes de bromuros de dialquilaluminio incluyen bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, bromuro de dipropilaluminio, bromuro de disisopropilaluminio, bromuro de dibutilaluminio, bromuro de dioctilaluminio, bromuro de dihexilaluminio, y bromuro de diisobutilaluminio. Los ejemplos no limitantes de dicloruros de alquilaluminio incluyen dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de butilaluminio, y dicloruro de isobutilaluminio. Los ejemplos no limitantes de dibromuros de alquilaluminio incluyen dibromuro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, dibromuro de propilaluminio, dibromuro de butilaluminio y dibromuro de isobutilaluminio. Los ejemplos no limitantes de sesquicloruros de alquilo incluyen sesquicloruro de etilaluminio y sesquicloruro de isobutilaluminio. Los ejemplos no limitantes de sesquibromuros de alquilo incluyen sesquibromuro de etilaluminio y sesquibromuro de isobutilaluminio. Los ejemplos no limitantes de fluoruros de alquilaluminio incluyen aquellos compuestos representados por la fórmula  $R_2AlF$ ,  $RAIF_2$ , o  $R_3Al_2F_3$ , en las que R representa un grupo orgánico tal como, un grupo alquilo.

Una vez que se prepara el primer segmento del copolímero y se hace reaccionar con un haluro de alquilmetal para formar una especie intermedia, se prepara el segundo segmento del copolímero usando técnicas de catálisis de coordinación.

Los catalizadores de coordinación incluyen aquellos basados en metales lantánidos tales como cerio, lantano, neodimio y praseodimio. Los sistemas catalizadores basados en lantánido preferidos típicamente se forman combinando un compuesto de lantánido tal como un compuesto de neodimio, un agente de alquilación, y una fuente de halógeno. Estos sistemas catalizadores basados en lantánido son particularmente útiles para polimerizar monómero de 1,3-butadieno en caucho de cis-1,4-polibutadieno. Los catalizadores basados en lantánido ejemplares se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3.297.667, 3.541.063, 3.794.604 que se incorporan aquí como referencia. Los compuestos de lantánido pueden incluir carboxilatos de neodimio (Nd) que incluyen neodecanoato de Nd. Además, el compuesto de lantánido puede incluir el producto de reacción de un carboxilato de Nd y una base de Lewis tal como acetilacetona. Los agentes de alquilación se pueden definir generalmente por la fórmula  $AlR_3$ , en la que cada R, que pueden ser iguales o diferentes, es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo alquilaluminio, con la condición de que por lo menos un R es un grupo hidrocarbilo. Los ejemplos de estos agentes de alquilación incluyen, pero no están limitados a, trialquilaluminio, hidruro de dialquilaluminio, dihidruro de alquilaluminio, y sus mezclas. Los ejemplos de agentes de alquilación en los que R es un grupo alquilaluminio incluyen metilaluminóxanos. Las fuentes de halógeno pueden incluir compuestos de cloruro de organoaluminio. Los sistemas catalizadores que generalmente incluyen compuestos de lantánido y agentes de alquilación definibles por la fórmula  $AlR_3$  se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3.297.667, 3.541.063, y 3.794.604, que se incorporan aquí como referencia.

Un catalizador particularmente preferido incluye (a) el producto de reacción de carboxilato de Nd y acetilacetona, (b) triisobutilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio, o una de sus mezclas, y (c) cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, o sus mezclas. Este sistema catalizador se describe en la patente de EE.UU. No. 4.461.883. Otro catalizador preferido incluye (a) neodecanoato de Nd, (b) triisobutilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio, o una de sus mezclas, y (c) cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, o sus mezclas. Este sistema catalizador se describe en la patente canadiense No. 1.223.396.

Otro sistema catalizador basado en lantánido preferido más incluye (a) un compuesto de lantánido tal como carboxilato de Nd, (b) un aluminóxano tal como metilaluminóxano, que se puede usar opcionalmente junto con un agente de alquilación tal como hidruro de diisobutilaluminio, y (c) una fuente de halógeno tal como cloruro de dietilaluminio. Los catalizadores de neodimio que incluyen compuestos de alquilaluminóxano se describen en las publicaciones Kokai japonesas 06-211916, 08-073515, 10-306113, y 11-035633. En una realización especialmente preferida del sistema con aluminóxanos, la fuente de halógeno es un haluro metálico del grupo I, II o VII de metales. Estos haluros metálicos incluyen  $BeCl_2$ ,  $BeBr_2$ ,  $BeI_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgBr_2$ ,  $MgI_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $CaBr_2$ ,  $CaI_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $BaBr_2$ ,  $BaI_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $ZnI_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $ReCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $AgCl_2$ ,  $AuCl$ . Otros catalizadores y procedimientos basados en lantánido para su uso se describen en las patentes de EE.UU. Nos 4.444.903, 4.525.549, 4.699.960, 5.017.539, 5.428.119, 5.064.910, y 5.844.050.

Típicamente, se emplean de 0,0001 a 1,0 mmol de metal de lantánido por 100 gramos de monómero. Más preferentemente, se emplean de 0,001 a 0,75, e incluso más preferentemente de 0,005 a 0,5 mmol de metal de lantánido por 100 gramos de monómero. La relación de agente de alquilación a metal de lantánido es de 1:1 a 1:500, más preferentemente de 3:1 a 250:1, e incluso más preferentemente de 5:1 a 200:1. La relación de fuente de halógeno a metal de lantánido es de 30:1, más preferentemente de 0,2:1 a 15:1, e incluso más preferentemente de 1:1 a 10:1.

Los monómeros que se polimerizan por los catalizadores basados en lantánido son monómeros de dieno conjugado que incluyen, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y mirceno. El 1,3-butadieno es el más preferido. Estos dienos conjugados se pueden usar solos o en combinación. Si se desea, se puede añadir una pequeña cantidad de monómero distinta de los dienos conjugados. Estos otros monómeros incluyen compuestos de vinilo aromático tales como estireno. La cantidad del monómero copolimerizable no está limitada, pero es usualmente menos de 10 por ciento (pbw) preferentemente menos de 5 pbw, e incluso más preferentemente menos

de 3 pbw de todo el polímero.

Preferentemente, el catalizador de coordinación se forma antes de que se combine con el intermedio polimérico organometálico. Por ejemplo, en el caso de un sistema catalizador basado en lantánido, el compuesto de lantánido, el agente de alquilación y la fuente de halógeno se combinan con un disolvente para formar una mezcla de especies catalizadoras activas. Esta mezcla de especies catalizadoras activas se combina a continuación con el intermedio polimérico organometálico para formar el segundo segmento del copolímero.

En la medida en que un sistema catalizador basado en lantánido conduce a la formación de polímeros pseudovivos, es preferible terminar la naturaleza viva de estos polímeros. Como los expertos en la técnica apreciarán, se puede usar para este propósito cualquier donante de protones, tal como agua o alcohol. Es preferible, sin embargo, usar agentes de terminación que proporcionen alguna funcionalidad al final del copolímero. Estos agentes de funcionalización incluyen un sustituyente que sufrirá una reacción de adición con un polímero pseudovivo, y un grupo que reaccionará o interaccionará con cargas de refuerzo de sílice o negro de carbono. Los sustituyentes que sufrirán una reacción de adición con un polímero pseudovivo incluyen epoxi, éster, imina que incluye dihidroimidazol, isocianato, isotiocianato, cetona, y grupos imida que incluyen grupos isocianurato.

Los grupos que reaccionarán o interaccionarán con cargas de refuerzo de sílice o negro de carbono incluyen grupos silano, grupos aminofenilo N,N-disustituido, grupos imina, y grupos amino cíclico. Muchos de estos agentes de funcionalización se describen en las solicitudes provisionales U.S. Ser. Nos. 60/165.169 y 60/165.172 en tramitación junto con la presente.

Los copolímeros preparados según esta invención se pueden usar ventajosamente en la fabricación de varios componentes de neumático que incluyen, bandas de rodadura de neumáticos, paredes laterales, sub-bandas de rodadura, y cargas de talón. Se pueden usar como todo o parte del componente elastómero de un material de neumático. En una realización, los copolímeros comprenden más de 10 pbw, más preferentemente más de 20 pbw, e incluso más preferentemente más de 30 pbw del componente elastómero de un material de neumático. La adición de los copolímeros a un material de neumático no altera el tipo o cantidad de otros ingredientes incluidos típicamente dentro de estas composiciones de materia vulcanizable. Por consiguiente, la práctica de esta invención no está limitada a ninguna composición de materia o mezcla de material de neumático vulcanizable particular.

Típicamente, los materiales de neumático incluyen un componente elastómero o caucho que se mezcla con cargas de refuerzo y por lo menos un agente de vulcanización. Se incluyen a menudo aceleradores, aceites, ceras, ácidos grasos y ayudas de proceso. Las composiciones vulcanizables de materia que contiene cauchos sintéticos típicamente incluyen antidegradantes, aceites de proceso, óxido de cinc, resinas adhesivas opcionales, resinas de refuerzo opcionales, peptizantes opcionales y agentes que inhiben el quemado opcionales.

Los copolímeros preparados según esta invención se pueden usar junto con otros cauchos para formar el componente elastómero de un material de caucho. Estos otros cauchos pueden incluir caucho natural, caucho sintético, o ambos. Los ejemplos de caucho sintético incluyen poli(isopreno) sintético, poli(estireno-co-butadieno), poli(butadieno), poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) y sus mezclas.

Las cargas de refuerzo pueden incluir cargas tanto orgánicas como inorgánicas. Las cargas orgánicas incluyen, pero no están limitadas a, negro de carbono, y las cargas inorgánicas incluyen, pero no están limitadas a, sílice, alúmina, hidróxido de aluminio, e hidróxido de magnesio. Las cargas de refuerzo se emplean típicamente en una cantidad de 1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de caucho (phr), y preferentemente de 20 a 80 partes en peso phr, y más preferentemente de 40 a 80 partes en peso phr basado en el peso total de todas las cargas de refuerzo empleadas. Típicamente, cuando se usa una carga inorgánica, se usa en combinación con cargas orgánicas. En estas realizaciones, la cantidad total de carga de refuerzo incluirá de 30 a 99 partes en peso de carga inorgánica y de 1 a 70 partes en peso de carga orgánica, basado en 100 partes en peso de carga total. Más preferentemente, la carga total incluirá de 50 a 95 partes en peso de carga inorgánica y de 5 a 50 partes en peso de carga orgánica basado en 100 partes en peso de carga.

Los negros de carbono pueden incluir cualquier negro de carbono comúnmente disponible, pero se prefieren aquellos que tienen una superficie específica (EMSA) de por lo menos 20 m<sup>2</sup>/g, y más preferentemente por lo menos de 35 m<sup>2</sup>/g hasta 200 m<sup>2</sup>/g o más. Los valores de superficie específica usados en esta solicitud son aquellos determinados por el ensayo ASTM D-1765 usando la técnica del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

Las sílices (dióxido de silicio) se denominan generalmente sílices hidratadas, proceso húmedo, porque se producen por una reacción química en agua, y se precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas se asocian fuertemente en forma de agregados que a su vez se combinan menos fuertemente en forma de aglomerados. La superficie específica, tal como se mide por el método BET, da la mejor medida del carácter de refuerzo de diferentes sílices. Las sílices útiles preferentemente tienen una superficie específica de 32 a 400 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 100 a 250 m<sup>2</sup>/g, y más preferentemente de 150 a 220 m<sup>2</sup>/g. El pH de la carga de sílice es generalmente de 5,5 a 7 y preferentemente de 5,5 a 6,8. Las sílices comercialmente disponibles incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233, y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries; Pittsburgh, Pennsylvania). Los grados comerciales útiles de diferentes sílices están también disponibles de otras fuentes que incluyen Rhone Poulenc.

- Típicamente, se añade un agente de copulación cuando se usa sílice. Un agente de copulación convencionalmente usado es tetrasulfuro de bis-[3-(trietoxisilil)propilo], que está comercialmente disponible con el nombre comercial SI69 (Degussa, Inc.; New York, New York). Los agentes de copulación adicionales pueden incluir trisulfuro de bis(3-(trietoxisilil)propilo), disulfuro de bis(3-(trietoxisilil)propilo), 3-mercaptopropiltriétoxosilano, tetrasulfuro de bis(3-(trimetoxisilil)propilo), trisulfuro de bis(3-(trimetoxisilil)propilo), disulfuro de bis(3-(trimetoxisilil)propilo), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, tetrasulfuro de 3-(trimetoxisilil)propildietiltiocarbamilo, y tetrasulfuro de 3-(trimetoxisilil)propilbenzotiazilo. Estos agentes se emplean típicamente en una cantidad de 1 a 20 phr, y más preferentemente de 3 a 15 phr. Ventajosamente, se requiere menos agente de copulación cuando se emplean los polímeros funcionalizados de esta invención, que incluyen una funcionalidad silano.
- Los compuestos de caucho reforzado se pueden curar de una manera convencional con agentes de vulcanización conocidos. Por ejemplo, se pueden emplear sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes de vulcanización apropiados se puede consultar Kirk-Othmer, *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, 3ª edición, Wiley Interscience, N.Y. 1982, Vol. 20 pp. 365-468, particularmente *VULCANIZATION AGENTS AND AUXILIARY MATERIALS* pp. 390-402, o *Vulcanization* por A.Y. Coran, *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, 2ª edición, John Wiley & Sons, Inc., 1989. Los agentes de vulcanización se pueden usar solos o en combinación. Esta invención no afecta apreciablemente a los tiempos de curado. Típicamente, la vulcanización se efectúa calentando la composición vulcanizable; por ejemplo, se calienta a 170°C. Los polímeros curados o reticulados se pueden denominar vulcanizados.
- Las formulaciones de neumático se mezclan usando equipo de mezcla y procedimientos convencionalmente empleados en la técnica. Preferentemente, se prepara una mezcla maestra inicial que incluye el componente elastómero y las cargas de refuerzo, así como otros aditivos opcionales tales como aceite de proceso y antioxidantes. Los aditivos de poliolefina se añaden preferentemente durante la preparación de la mezcla maestra inicial. Una vez se ha preparado esta mezcla maestra inicial, los agentes de vulcanización se mezclan en la composición. La composición se puede procesar en forma de componentes de neumático según técnicas ordinarias de fabricación de neumáticos que incluyen técnicas de curado de caucho estándar. Las técnicas de mezcla de caucho y los aditivos empleados en ella son generalmente conocidas y se describen en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, by Stevens en *RUBBER TECHNOLOGY SECOND EDITION* (1973 Van Nostrand Reinhold Company). Se pueden fabricar neumáticos según las patentes de EE.UU. Nos. 5.866.171; 5.876.527; 5.931.211; y 5.971.046, que se incorporan aquí como referencia.
- Los copolímeros preparados según esta invención se pueden usar también en la fabricación de tuberías, cinturones, suelas de zapatos, cierres de ventanas, otros cierres, caucho para amortiguar vibraciones, y otros productos industriales.

### Experimental

#### Ejemplo 1: preparación de polímero de semilla

- En botellas de vidrio equipadas con tapones de caucho y tapas de corona (secas y purgadas con N<sub>2</sub>), se cargó una mezcla de monómero de 1,3-butadieno y hexano de modo que se prepararon en cada botella 30 g de butadieno en disolución al 18% en hexano. Se cargó un paquete de iniciador de polimerización aniónica como se muestra en la Tabla 1 (orden de carga: amina-Li-aleatorizador) y se polimerizó durante 150 minutos en un baño de 50°C. Se cargaron los finalizadores designados y reaccionó adicionalmente durante 30 minutos a 50°C. Las disoluciones de polímero de semilla obtenidas se almacenaron en un refrigerador a 5°C para uso posterior. Después de 15 horas de almacenamiento, de 1-3 a 1-6 mostraron turbidez, mientras que el resto permanecieron transparentes en disolución.

Tabla 1

Receta del iniciador (mmol)				Polimerización		Finalizador	
Ejemplos	nBuLi	Amina (*1)	Aleatorizador (*2)	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Tipo	Cantidad (mmol)
1-1	9,00	0,00	0,09	50	150	ninguno	0,00
1-2	9,00	8,91	0,09	50	150	ninguno	0,00
1-3	9,00	0,00	0,09	50	150	DEAC(*3)	8,82
1-4	9,00	8,91	0,09	50	150	DEAC(*3)	8,82
1-5	9,00	0,00	0,09	50	150	EADC(*4)	4,41
1-6	9,00	8,91	0,09	50	150	EADC(*4)	4,41
1-7	9,00	0,00	0,09	50	150	isopropanol	8,82
1-8	9,00	8,91	0,09	50	150	isopropanol	8,82

\*1 disolución de hexametilenoamina en hexano  
 \*2 disolución de 1,3-di-2-oxolanilpropano en hexano  
 \*3 disolución de cloruro de dietilaluminio en hexano  
 \*4 disolución de dicloruro de etilaluminio en hexano

**Ejemplo 2: Preparación de mezcla catalizadora (I)**

5 A una botella de vidrio (seca y purgada con N<sub>2</sub>), se añadieron los siguientes ingredientes en este orden: 2,9 g de mezcla al 27,7% en peso de 1,3-butadieno en hexanos, 0,5 mmol de versatato de neodimio en disolución de hexano, 10 mmol de triisobutilaluminio en disolución de hexano, y 1,375 mmol de cloruro de dietilaluminio en disolución de hexano.

10 Después de mezclar todos los componentes, la mezcla se usó en la polimerización del Ejemplo 4 después de 20 minutos de almacenamiento a temperatura ambiente. Se calculó la concentración de neodimio de la receta (0,023 M).

**Ejemplo 3: Preparación de mezcla catalizadora (II)**

15 A una botella de vidrio (seca y purgada con N<sub>2</sub>), se añadieron los siguientes ingredientes en este orden: 1,7 g de mezcla al 28% en peso de 1,3-butadieno en hexanos, 0,3 mmol de versatato de neodimio en disolución de hexano, 30 mmol de MAO en disolución de tolueno, y 6,3 mmol de hidruro de diisobutilaluminio en disolución de hexano, y 1,2 mmol de cloruro de dietilaluminio en disolución de hexano.

Después de mezclar todos los componentes, la mezcla se usó en la polimerización del Ejemplo 4 después de 25 minutos de almacenamiento a temperatura ambiente. Se calculó la concentración de neodimio de la receta (0,017 M).

**Ejemplo 4: polimerizaciones de coordinación**

20 A una botella de vidrio equipada con tapón de caucho y tapa de corona (seca y purgada con N<sub>2</sub>) se añadió una disolución de 1,3-butadieno en hexanos y hexanos (10 g como butadieno, concentración de butadieno final: 15% en peso). Se añadió aditivo como se describe en la Tabla II. Cuando el aditivo es la disolución de polímero de semilla (Ej. 1-1-8), la cantidad añadida de la disolución contiene 0,5 g del polímero de semilla. Unos pocos minutos después de la adición de los aditivos, se añadió la mezcla catalizadora (I) (0,019 mmol como Nd) o la mezcla catalizadora (II) (0,006 mmol como Nd). Las botellas se hicieron girar en un baño a 50°C durante 120 min (catalizador (I)) o 60 min (catalizador (II)), a continuación se desactivaron con isopropanol (0,5 ml). Los polímeros se recuperaron por secado de la materia fundida y secado sucesivo en horno a vacío a 50°C durante 4 horas.

Tabla II

Ejemplos	Aditivos		Mezcla catalizadora		
	Tipo	Cantidad (eq./Nd) (*1)	Tipo	Cantidad (mmol como Nd)	Tiempo de polimerización (min)
4-1	Ej. 1-1	25	(I)	0,019	120
4-2	Ej. 1-2	25	(I)	0,019	120
4-3	Ej. 1-3	25	(I)	0,019	120
4-4	Ej. 1-4	25	(I)	0,019	120
4-5	Ej. 1-5	25	(I)	0,019	120
4-6	Ej. 1-6	25	(I)	0,019	120
4-7	Ej. 1-7	25	(I)	0,019	120
4-8	Ej. 1-8	25	(I)	0,019	120
4-9	TIBA (*2)	25	(I)	0,019	120
4-10	Ninguno	0	(I)	0,019	120
4-11	Ej. 1-1	25	(II)	0,006	60
4-12	Ej. 1-2	25	(II)	0,006	60
4-13	Ej. 1-3	25	(II)	0,006	60
4-14	Ej. 1-4	25	(II)	0,006	60
4-15	Ej. 1-5	25	(II)	0,006	60
4-16	Ej. 1-6	25	(II)	0,006	60
4-17	Ej. 1-7	25	(II)	0,006	60
4-18	Ej. 1-8	25	(II)	0,006	60
4-19	TIBA (*2)	25	(II)	0,006	60
4-20	ninguno	0	(II)	0,006	60



Tabla II (continuación)

Ejemplos	Resultados					
	Rendimiento (%)	Mn kg/mol	Mw/Mn	% de área de polímero de semilla libre	Eficiencia de incorporación	Funcionalidad amina (%)
4-1	0					
4-2	0					
4-3	88	68,5	4,01	0,85	83	0,0
4-4	75	69,4	4,73	0,69	88	32,6
4-5	87	81,9	3,85	1,20	76	
4-6	66	95,4	4,69	2,23	67	
4-7	0					
4-8	0					
4-9	87	217	2,66	0		
4-10	18	179	5,63	0		
4-11	trazas					
4-12	0					
4-13	96	64,2	2,52	1,24	75	0,0
4-14	99	62,1	2,34	0,60	88	37,4
4-15	97	71,8	2,15	1,64	67	
4-16	94	66,5	2,63	1,27	75	
4-17	0					
4-18	0					
4-19	94	128	2,19	0		
4-20	92	157	2,06	0		

\*1: Las cantidades de polímeros de semilla (Ej. 1-1~8) se calcularon basadas en su cantidades de Li originales.

\*2: triisobutilaluminio en disolución de hexano

5 La eficiencia de la incorporación del polímero de semilla al segmento de polímero preparado por catálisis de coordinación se calculó de las relaciones de área de GPC por la separación manual de picos, y las relaciones de peso esperadas si no tuviese lugar la incorporación. El GPC empleado era un Tosoh HPLC8010 (columna: tosoh GMHXL x 2, fase móvil: THF 1 ml/min, detector de índice de refracción. El porcentaje de funcionalidad amina, que es el porcentaje en peso del copolímero final que contiene funcionalidad amina, se obtuvo por las relaciones del área de picos del polímero separado por HPLC.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para formar un copolímero que comprende las etapas de:
- (i) preparar un segmento de polímero vivo usando técnicas de polimerización aniónica;
- 5 (ii) modificar el polímero vivo haciéndolo reaccionar con un haluro de alquilmetal para formar un intermedio polimérico organometálico; y
- (iii) preparar un segundo segmento de polímero del intermedio polimérico organometálico combinando el intermedio, monómero de dieno conjugado, y un sistema catalizador de coordinación que polimerizará el monómero de dieno conjugado; en el que el sistema catalizador de coordinación se forma combinando un compuesto de lantánido, un agente de alquilación, y una fuente de halógeno.
- 10
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las técnicas de polimerización aniónica incluyen el uso de un iniciador de organolitio para polimerizar dienos conjugados o dienos conjugados en combinación con monómero vinilaromático.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la cantidad de haluro de alquilmetal que reacciona con el polímero vivo corresponde a 1 miliequivalente de haluro del haluro de alquilmetal por 1 miliequivalente de litio del polímero vivo, en el que la relación de miliequivalentes no varía en más de 10%.
- 15
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que intermedio polimérico organometálico se deja envejecer durante por lo menos 12 horas antes de preparar el segundo polímero.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el intermedio polimérico organometálico se deja envejecer durante por lo menos 24 horas antes de preparar el segundo polímero.
- 20
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema catalizador de coordinación se forma antes de que se combine con el intermedio polimérico organometálico.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la etapa de desactivar el segundo segmento de polímero.
- 25
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en la que el haluro de alquilmetal es un haluro de alquilaluminio.
9. El procedimiento de la reivindicación 7, que comprende adicionalmente la etapa de combinar el copolímero con sílice.