

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 197**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2004 E 04754784 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 1631595**

54 Título: **Composiciones elastoméricas de histéresis mejorada que comprenden polímeros terminados con isocianato-alcoxisilanos**

30 Prioridad:

09.06.2003 US 477012 P

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

09.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RADEMACHER, CHRISTINE;
LAWSON, DAVID y
HOGAN, TERRENCE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 437 197 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

Composiciones elastoméricas de histéresis mejorada que comprenden polímeros terminados con isocianato-alcoxisilanos

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a polímeros funcionalizados terminados con isocianato-alcoxisilano y a métodos para producir los mismos. Los polímeros funcionalizados son particularmente útiles en la fabricación de neumáticos.

Antecedentes de la invención

- 10 En la técnica de preparación de neumáticos, es deseable emplear vulcanizados de caucho que demuestren pérdida por histéresis reducida, es decir, menos pérdida de energía mecánica en calor. La pérdida por histéresis es atribuida a menudo a extremos libres de polímero dentro de la red del caucho reticulado, así como a la disociación de aglomerados de cargas.

- 15 Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la pérdida por histéresis. Se cree que el grupo funcional del polímero funcionalizado interactúa con una partícula de carga y reduce de este modo el número de extremos libres del polímero. También, la interacción entre el grupo funcional y las partículas de carga reduce la aglomeración de cargas, lo que reduce de este modo las pérdidas histeréticas atribuibles a la disociación de aglomerados de cargas (es decir, efecto Payne).

- 20 Los monómeros de dieno conjugado se polimerizan a menudo aniónicamente usando compuestos de alquil-litio como iniciadores. La selección de ciertos compuestos de alquil-litio puede proporcionar un producto polimérico que tiene una funcionalidad en la cabeza de la cadena del polímero. También puede unirse un grupo funcional al extremo de la cola de un polímero polimerizado aniónicamente terminando un polímero vivo con un compuesto funcionalizado.

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

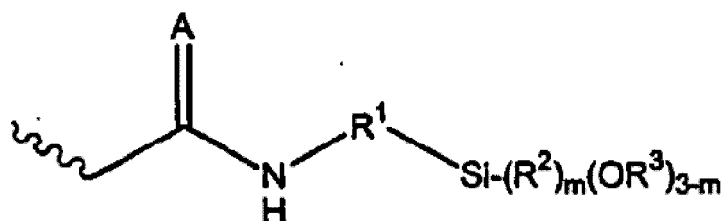
- 30 Como los polímeros funcionalizados son ventajosos, especialmente en la preparación de composiciones para neumáticos, existe una necesidad de polímeros funcionalizados adicionales. Además, como cada vez se usa más sílice precipitada como carga en partículas reforzante en neumáticos, se necesitan elastómeros que tengan afinidad por la carga de sílice. La patente europea EP 0 801 078 describe un método para estabilizar polímeros terminados en siloxano. La patente británica GB 1 069 087 se refiere a la funcionalización de una poliamida que contiene grupos terminales silano. La patente europea EP 1 505 087, que es sólo citable bajo el Artículo 54(3) EPC, describe un procedimiento para producir un polímero modificado, donde se hace reaccionar un sitio activo de tipo organometálico en el polímero con un hidrocarbiloxilano.

Compendio de la invención

- 35 En general, la presente invención proporciona un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método poner en contacto un polímero vivo polimerizado aniónicamente con un isocianato-alcoxisilano o isotiocianato-alcoxisilano, donde el polímero polimerizado aniónicamente es un copolímero de estireno y 1,3-butadieno.

- 40 La presente invención también incluye un vulcanizado preparado vulcanizando una formulación de caucho que comprende al menos un caucho vulcanizable y una carga, donde el al menos un caucho vulcanizable es un polímero funcionalizado como se describe anteriormente que se forma poniendo en contacto un polímero vivo polimerizado aniónicamente con un isocianato-alcoxisilano o isotiocianato-alcoxisilano.

La presente invención incluye además un polímero funcionalizado que se define por la fórmula

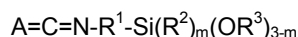


45

donde \sim es un polímero polimerizado aniónicamente como se describe anteriormente, A es oxígeno o azufre, R¹ es un grupo orgánico divalente, cada uno de R² y R³ es un grupo orgánico monovalente, y m es un número entero de 0 a 2.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

- 5 Los polímeros funcionalizados de esta invención se preparan preferiblemente poniendo en contacto polímeros vivos polimerizados aniónicamente con compuestos de isocianato-alcoxilano. Compuestos de isocianato-alcoxilano útiles incluyen los representados por la fórmula:



- 10 donde A es oxígeno o azufre, R¹ es un grupo orgánico divalente, cada uno de R² y R³ es independientemente un grupo orgánico monovalente, y m es un número entero de 0 a 2. Cada R² y R³ es preferiblemente un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono. Donde A es azufre, la fórmula anterior representa un compuesto de isotiocianato-alcoxilano. Para los fines de esta memoria descriptiva, el término "isocianato-alcoxilano" también se referirá a compuestos de isotiocianato-alcoxilano. Se describen compuestos de isocianato-alcoxilano, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 4.146.585.

- 15 El grupo orgánico divalente es preferiblemente un grupo hidrocarbilo tal como, pero no limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, alqueno sustituido, cicloalqueno sustituido, arileno y arileno sustituido, conteniendo cada grupo preferiblemente desde 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

- 20 Los grupos orgánicos monovalentes son preferiblemente grupos hidrocarbilo tales como, pero no limitados a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquilo, conteniendo cada grupo preferiblemente desde 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo. Los grupos orgánicos monovalentes preferidos no reaccionarán con un polímero vivo.

- 30 Compuestos de isocianato-alcoxilano particularmente preferidos incluyen gamma-isocianatopropil-trietoxisilano, gamma-isotiocianatopropil-trietoxisilano, gamma-isocianatopropil-trimetoxisilano, y gamma-isotiocianatopropil-trimetoxisilano. Los compuestos de isocianatoalcoxilano disponibles en el mercado incluyen, por ejemplo, gamma-isocianatopropil-trimetoxisilano, que está disponible bajo el nombre comercial Silquest A-Link 35 (General Electric OSi Corp.).

- 35 Se pueden formar polímeros vivos polimerizados aniónicamente haciendo reaccionar iniciadores aniónicos con ciertos monómeros insaturados para propagar una estructura polimérica. En toda la formación y propagación del polímero, la estructura polimérica es aniónica y "viva". Un polímero vivo, por lo tanto, es un segmento polimérico que tiene un extremo vivo o reactivo. Por ejemplo, cuando se emplea un iniciador que contiene litio (Li) para iniciar la formación de un polímero, la reacción produce un polímero reactivo que tiene un átomo de Li en su extremo vivo. Un nuevo lote de monómero añadido posteriormente a la reacción puede añadirse a los extremos vivos de las cadenas existentes y aumentar el grado de polimerización. Para más información respecto a polimerizaciones aniónicas, se puede hacer referencia a George Odian, Principles of Polymerization, cap. 5 (3ª Ed. 1991), o Panek, 94 J AM. Chem. Soc. 8768 (1972).

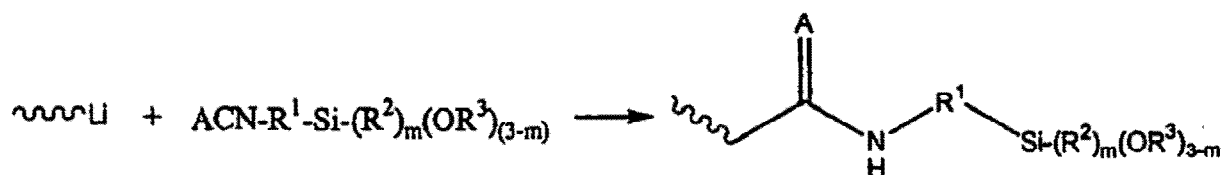
- 40 Los monómeros que se pueden emplear en la preparación de un polímero vivo polimerizado aniónicamente incluyen 1,3-butadieno y estireno. Cuando se preparan copolímeros elastoméricos, el 1,3-butadieno y el estireno se usan normalmente en una proporción de 95:5 a 50:50, y preferiblemente 95:5 a 65:35.

- 45 El polímero vivo de la presente invención es un copolímero de estireno y 1,3-butadieno (SBR). Preferiblemente, el contenido de estireno del copolímero SBR es de 10 a 50 por ciento en peso del polímero total, y más preferiblemente de 18 a 40 por ciento en peso del polímero total. De 8 a 99 por ciento de las unidades derivadas del 1,3-butadieno son preferiblemente de la microestructura 1,2-vinilo, más preferiblemente de 10 a 60 por ciento de las unidades derivadas del 1,3-butadieno son preferiblemente de la microestructura 1,2-vinilo. Preferiblemente, las unidades restantes derivadas del 1,3-butadieno están en la microestructura 1,4-cis o 1,4-trans en una proporción relativa de aproximadamente 3 unidades cis a 5 unidades trans.

- 50 Se puede emplear cualquier iniciador aniónico para iniciar la formación y propagación de los polímeros vivos. Preferiblemente el iniciador aniónico comprende al menos un elemento del Grupo 1 o el Grupo 2 de la Tabla Periódica, según la nueva notación de la IUPAC, reportada en Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (13ª Ed. 1997). Los elementos de los Grupos 1 y 2 se denominan comúnmente metales alcalinos y metales alcalinotérreos, respectivamente. Más preferiblemente, el iniciador aniónico comprende litio.

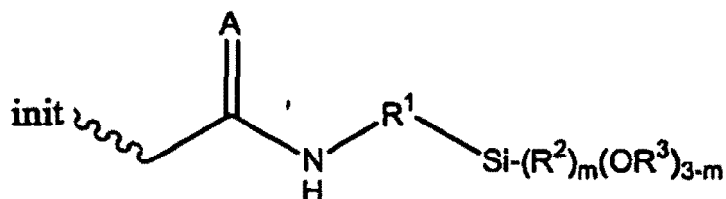
Iniciadores ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, iniciadores de alquil-litio tales como n-butil-litio, iniciadores de

- arenil-litio, iniciadores de arenil-sodio, amidas dihidrocarbonadas de N-litio, aminoalquil-litios, y alquil-estaño-litios. Otros iniciadores útiles incluyen N-litiohexametenimida, N-litio-pirrolidinida y N-litiododecametenimida, así como compuestos de organolitio tales como los aductos de alquil-litio de aldiminas sustituidas y cetiminas sustituidas, sales de N-litio de aminas secundarias sustituidas, y compuestos de organoazufre tales como heterociclos que contienen azufre. También se describen iniciadores ilustrativos en las siguientes patentes de EE.UU.: 5.332.810, 5.329.005, 5.578.542, 5.393.721, 5.698.646, 5.491.230, 5.521.309, 5.496.940, 5.574.109 y 5.786.441. Preferiblemente, la polimerización aniónica se realiza en ausencia de compuestos lantánidos tales como los usados en catálisis de coordinación.
- La cantidad de iniciador empleada al realizar polimerizaciones aniónicas puede variar ampliamente en base a las características deseadas del polímero. En una realización, se prefiere emplear de 0,1 a 100, y más preferiblemente de 0,33 a 10 mmol de litio por 100 g de monómero.
- Las polimerizaciones aniónicas se realizan típicamente en un disolvente polar tal como tetrahidrofurano (THF) o un hidrocarburo no polar tal como los diversos hexanos cíclicos y acíclicos, heptanos, octanos, pentanos, sus derivados alquilados, y mezclas de los mismos, así como benceno.
- Para promover la aleatorización en la copolimerización y controlar el contenido de vinilo, se puede añadir un coordinador polar a los ingredientes de polimerización. Las cantidades varían entre 0 y 90 o más equivalentes por equivalente de litio. La cantidad depende de la cantidad de vinilo deseada, el nivel de estireno empleado y la temperatura de la polimerización, así como la naturaleza del coordinador polar específico (modificador) empleado. Los modificadores de polimerización adecuados incluyen, por ejemplo, éteres y aminas.
- Los compuestos útiles como coordinadores polares incluyen los que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no enlazados. Los ejemplos incluyen éteres de dialquilo de mono- y oligoalquilenglicoles; éteres "corona", aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina (TMEDA), oligómeros de THF lineales, y similares. Los ejemplos específicos de compuestos útiles como coordinadores polares incluyen tetrahidrofurano (THF), oxolanilcanos oligoméricos lineales y cíclicos tales como 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, dipiperidiletano, dipiperidilmetano, hexametilfosforamida, N,N-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dimetilíco, éter dietilíco, tributilamina y similares. Los modificadores de oxolanilcanos oligoméricos lineales y cíclicos se describen en la patente de EE.UU. N° 4.429.091.
- Se pueden preparar polímeros vivos polimerizados aniónicamente por métodos discontinuos o bien continuos. Una polimerización discontinua es comenzada cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente alcano normal en un recipiente de reacción adecuado, seguido de la adición del coordinador polar (si se emplea) y un compuesto iniciador. Los reaccionantes son calentados a una temperatura de 20 a 200°C y se deja proseguir la polimerización durante 0,1 a 24 horas. Esta reacción produce un polímero reactivo que tiene un átomo de litio en su extremo reactivo o vivo. Preferiblemente, al menos 30 por ciento de las moléculas del polímero contienen un extremo vivo. Más preferiblemente, al menos 50 por ciento de las moléculas del polímero contienen un extremo vivo.
- Una polimerización continua es comenzada preferiblemente cargando monómero(s), iniciador y disolvente al mismo tiempo en un recipiente de reacción adecuado. Después, se sigue típicamente un régimen continuo que retira el producto después de un tiempo de residencia adecuado y repone los reaccionantes.
- Los compuestos terminadores de isocianato-alcoxilano reaccionan con el extremo del polímero vivo. La reacción se puede conseguir simplemente mezclando el compuesto de isocianato-alcoxilano con el polímero vivo. En una realización preferida, estos compuestos de terminación se añaden una vez que se observa una temperatura de polimerización pico, que es indicativa de conversión de monómero casi completa. Como los extremos vivos pueden autoterminarse, se prefiere especialmente añadir el agente de terminación dentro de 25 a 35 minutos de la temperatura de polimerización pico.
- El polímero vivo se pone en contacto típicamente con el agente de terminación en un disolvente o diluyente. El disolvente es preferiblemente uno en el que tanto el polímero como el agente de terminación son solubles. En una realización, la reacción se puede producir en el mismo medio en el que se produjo la polimerización.
- La cantidad de agente de terminación no está limitada, y puede variar ampliamente dependiendo del agente de terminación y la cantidad de funcionalización deseada. En una realización, se prefiere emplear de 0,3 a 1 equivalentes de agente de terminación por equivalente de iniciador, más preferiblemente, de 0,4 a 0,9 equivalentes de agente de terminación, e incluso más preferiblemente de 0,5 a 0,8 equivalentes de agente de terminación por equivalente de iniciador. Se apreciará que estos números están basados en la cantidad de iniciador añadida al sistema, y pueden reflejar o no la cantidad de iniciador que se asocia con el polímero.
- Preferiblemente, al menos 40 por ciento de las moléculas del polímero están funcionalizadas con el agente de terminación. Más preferiblemente, al menos 50 por ciento de las moléculas del polímero están funcionalizadas con el agente de terminación de la presente invención.
- Se cree que esta reacción da como resultado un polímero terminado que tiene tanto una funcionalidad amida como una funcionalidad alcoxilano, como se expone en el siguiente mecanismo de reacción:



donde $\sim\text{Li}$ es el polímero polimerizado aniónicamente descrito anteriormente y A, R¹, R², R³ y m son como se describieron anteriormente. Son posibles también, no obstante, otras estructuras como resultado de reacciones secundarias o reacciones de acoplamiento.

- 5 Cuando se emplea un iniciador funcionalizado, se cree que el resultado es un polímero multifuncionalizado tal como el descrito por la fórmula general:



donde inic es un residuo funcional de un iniciador funcional y A, R¹, R², R³ y m son como se describieron anteriormente. Preferiblemente, inic es una funcionalidad o grupo funcional que reacciona o interactúa con cargas del caucho o tiene de otro modo un impacto deseable sobre composiciones de caucho cargadas o vulcanizados. Los grupos o sustituyentes que reaccionan o interactúan con caucho o cargas del caucho o tienen de otro modo un impacto deseable sobre composiciones de caucho cargadas o vulcanizados son conocidos, y pueden incluir sustituyentes de trialquilestaño, grupos amina cíclicos, o heterociclos que contienen azufre. Se describen sustituyentes de trialquilestaño ilustrativos en la patente de EE.UU. N° 5.268.439. Se describen grupos amina cíclicos ilustrativos en las patentes de EE.UU. Nos. 6.080.853, 5.786.448, 5.025.450 y 6.046.288. Se describen heterociclos que contienen azufre ilustrativos en la solicitud de patente internacional WO 200/020475.

Después de la formación del polímero funcionalizado, se puede añadir un auxiliar de proceso y otros aditivos opcionales tales como aceite al cemento polimérico. El polímero funcionalizado y otros ingredientes opcionales son aislados después del disolvente y preferiblemente secados. Se pueden emplear procedimientos convencionales para la desolventización y el secado. En una realización, el polímero funcionalizado puede ser aislado del disolvente por desolventización con vapor o coagulación con agua caliente seguido de filtración. El disolvente residual se puede retirar usando técnicas de secado convencionales tales como secado en estufa o secado en tambor. Alternativamente, el cemento puede ser directamente secado en tambor.

Los polímeros funcionalizados de esta invención son particularmente útiles en la preparación de componentes de neumáticos. Estos componentes de neumáticos se pueden preparar usando los polímeros funcionales de esta invención solos o junto con otros polímeros de caucho. Otros elastómeros de caucho que se pueden usar incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos derivan típicamente de la polimerización de monómeros de dienos conjugados. Estos monómeros de dienos conjugados pueden ser copolimerizados con otros monómeros tales como monómeros aromáticos vinílicos. Otros elastómeros de caucho pueden derivar de la polimerización de etileno junto con una o más α -olefinas y opcionalmente uno o más monómeros de dieno.

Los elastómeros de caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclorohidrina, y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras moleculares, que incluyen estructuras de forma lineal, ramificada y de estrella. También se pueden añadir otros ingredientes que se emplean típicamente en la composición del caucho.

Las composiciones de caucho pueden incluir cargas tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Las cargas orgánicas incluyen negro de humo y almidón. Las cargas inorgánicas pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados), y mezclas de los mismos.

Se puede emplear una multitud de agentes de curado del caucho, incluyendo sistemas de curado basados en azufre o peróxidos. Se describen agentes de curado en 20 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 365-468, (3ª Ed. 1982), particularmente Vulcanization Agents and Auxiliay Materials, 390-402, y A.Y. Coran, Vulcanization, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (1ª Ed. 1989). Los agentes de vulcanización se pueden usar solos o en combinación.

Otros ingredientes que se pueden emplear incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de la vulcanización prematura o "scorch", auxiliares de proceso, óxido de cinc, resinas pegajosas, resinas reforzantes, ácidos grasos tales como ácido esteárico, peptizadores, y uno o más cauchos adicionales.

5 Estas materias primas son útiles para formar componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, sub-
bandas de rodadura, paredes laterales negras, superficies de capas del cuerpo del neumático, rellenos de bordes
del neumático, y similares. Preferiblemente, los polímeros funcionales se emplean en formulaciones para bandas de
rodadura, y estas formulaciones para bandas de rodadura incluirán de 10 a 100 % en peso del polímero funcional en
base al caucho total dentro de la formulación. Más preferiblemente, la formulación para bandas de rodadura incluirá
10 de 35 a 90 % en peso, y más preferiblemente de 50 a 80 % en peso del polímero funcional en base al peso total del
caucho dentro de la formulación. La preparación de composiciones vulcanizables y la construcción y curado del
neumático no son afectados por la práctica de esta invención.

Preferiblemente, la composición de caucho vulcanizable se prepara formando un lote maestro inicial que incluye el
componente de caucho y carga. Este lote maestro inicial se mezcla preferiblemente a una temperatura de partida de
15 25°C a 125°C, con una temperatura de descarga de 135°C a 180°C. Para impedir la vulcanización prematura
(también conocida como "scorch"), este lote maestro inicial excluye generalmente cualesquiera agentes
vulcanizantes. Una vez que el lote maestro inicial es procesado, los agentes vulcanizantes se pueden introducir y
mezclar en el lote maestro inicial a bajas temperaturas en una fase de mezcla final, que no inicia el proceso de
vulcanización. Opcionalmente, se pueden emplear fases de mezcla adicionales, llamadas a veces "remoliendas",
entre la fase de mezcla del lote maestro y la fase de mezcla final. Las técnicas de composición del caucho y los
20 aditivos empleados en las mismas son conocidos generalmente, como se describe en Stephens, The Compounding
and Vulcanization of Rubber, en Rubber Technology (2ª Ed. 1973). Las condiciones de mezcla y los procedimientos
aplicables a formulaciones para neumáticos cargadas con sílice también son bien conocidos, como se describe en
las patentes de EE.UU. Nos. 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022, así como la patente europea N° 890.606.

Donde las composiciones de caucho vulcanizables se emplean en la fabricación de neumáticos, estas
25 composiciones pueden ser procesadas en componentes de neumáticos según técnicas de fabricación de
neumáticos habituales, que incluyen técnicas estándar de conformado, moldeo y curado del caucho. Típicamente, la
vulcanización se efectúa calentando la composición vulcanizable en un molde; p.ej., se calienta hasta 140 a 180°C.
Las composiciones de caucho curadas o reticuladas pueden ser denominadas vulcanizados, que contienen
generalmente redes poliméricas tridimensionales que están termoendurecidas. Los otros ingredientes, tales como
30 auxiliares de proceso y cargas, están generalmente dispersados uniformemente en toda la red vulcanizada. Se
pueden preparar neumáticos como se discute en las patentes de EE.UU. Nos. 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y
5.971.046.

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

Ejemplos

Ejemplo 1

A un reactor de 18,9 L equipado con cuchillas agitadoras de turbina se añadieron 4,8 kg de hexano, 1,22 kg (33% en
peso) de estireno en hexano, y 7,39 kg (22,1% en peso) de 1,3-butadieno en hexano. Al reactor se cargaron 11 ml
40 de butil-litio 1,68 M en hexano y 3,83 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano, y la temperatura del lote
fue controlada a entre 50°C y aproximadamente 58°C. Después de aproximadamente 45 minutos, se enfrió el lote
hasta 32°C y después se transfirió una cantidad medida de cemento de poli(estireno-co-butadieno) vivo a una botella
de 800 ml purgada con nitrógeno y sellada. El contenido de la botella fue terminado después con isopropanol,
coagulado y secado por tambor. La T_g del polímero fue -32°C.

Ejemplo 2

Se transfirió una segunda cantidad medida del cemento de poli(estireno-co-butadieno) vivo preparado en el Ejemplo
1 a una botella purgada con nitrógeno y sellada, y a esto se añadió 1 equivalente de isocianatopropil-trimetoxisilano
(Silquest® A-Link 35) por equivalente de butil-litio. El contenido de la botella fue agitado a aproximadamente 50°C
durante aproximadamente 30 minutos. Después, el contenido de la botella fue coagulado y secado por tambor. Los
50 polímeros de los Ejemplos 1 y 2 fueron caracterizados como se expone en la Tabla I.

Tabla I

Ejemplo N°	1	2
M_n (kg/mol)	111	238
M_w/M_n	1,06	1,78

El caucho de los Ejemplos 1 y 2 se empleó en formulaciones de neumáticos con negro de humo y negro de humo/sílice. Las formulaciones se presentan en la Tabla II. Más específicamente, el caucho del Ejemplo 1 fue incorporado en las formulaciones de los Ejemplos 3 y 5. El caucho del Ejemplo 2 fue incorporado en las formulaciones de los Ejemplos 4 y 6.

5

Tabla II

Ejemplo N° (partes en peso)	3	4	5	6
Inicial				
Muestra de caucho	100	100	100	100
Negro de humo	55	55	35	35
Sílice	0	0	30	30
Cera	1	1	0	0
Antioxidante	0,95	0,95	0,95	0,95
Óxido de cinc	2,5	2,5	0	0
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5
Aceite aromático	10	10	10	10
Total	177,45	177,45	177,45	177,45
Intermedia				
Inicial	N/D	N/D	177,45	177,45
Agente protector de silano	N/D	N/D	4,57	4,57
Total	177,45	177,45	182,02	182,02
Formulación final				
Inicial	171,45	171,45	182,02	182,02
Azufre	1,3	1,3	1,7	1,7
Óxido de cinc	0	0	2,5	2,5
Inhibidor de pre-vulcanización	0	0	0,25	0,25
Aceleradores	1,9	1,9	2,0	2,0
Total	174,65	174,65	188,47	188,47

Ejemplos 3 y 4

- 10 Cada compuesto de caucho con negro de humo se preparó en dos fases, que se llaman Inicial (Lote maestro) y Final. En la fase inicial, el polímero del Ejemplo 1 o 2 se mezcló con negro de humo, un antioxidante, ácido esteárico, cera, aceite aromático, y óxido de cinc, en un mezclador Banbury de 65 g que funcionó a 60 RPM y 133°C. Específicamente, se puso primero el polímero en el mezclador, y después de 0,5 minutos, se añadieron los ingredientes restantes excepto el ácido esteárico. Después se añadió el ácido esteárico después de 3 minutos. Los iniciales fueron mezclados durante 5-6 minutos. Al final de la mezcla la temperatura era aproximadamente 165°C. La muestra fue transferida a un laminador que funcionaba a una temperatura de 60°C, donde fue laminada y posteriormente enfriada hasta la temperatura ambiente.
- 15 Los finales fueron mezclados añadiendo los iniciales y los materiales curativos al mezclador simultáneamente. La temperatura del mezclador inicial fue 65°C y estuvo funcionando a 60 RPM. El material final fue retirado del mezclador después de 2,25 minutos, cuando la temperatura del material estuvo entre 100 y 105°C.

- 20 Se prepararon especímenes de ensayo de cada formulación de caucho cortando la masa requerida de una lámina no curada (aproximadamente 2,5 mm a 3,81 mm de espesor), y se curó dentro de moldes de cavidad cerrada bajo presión durante 15 minutos a 171°C. Los especímenes de ensayo fueron sometidos después a diversos ensayos físicos, y los resultados de estos ensayos se reportan en la Tabla III. El módulo a 300% y la resistencia a la tracción se midieron según ASTM D 412 (1998), Método B. Las propiedades dinámicas se determinaron usando un

Analizador Dinámico Reométrico (RDA, por sus siglas en inglés).

El caucho unido, una medida del porcentaje del caucho unido, mediante alguna interacción, a la carga, se determinó por extracción en disolvente, con tolueno a temperatura ambiente. Más específicamente, se puso un espécimen de cada formulación de caucho no curada en tolueno durante tres días. Se retiró el disolvente y el residuo se secó y se pesó. El porcentaje de caucho unido fue determinado después según la fórmula

$$\% \text{ de caucho unido} = (100(W_d - F))/R$$

donde W_d es el peso del residuo seco, F es el peso de la carga y cualquier otra materia insoluble en el disolvente en la muestra original, y R es el peso del caucho en la muestra original.

Ejemplos 5 y 6

Se preparó cada compuesto de caucho con negro de humo/sílice en tres fases, llamadas Inicial, Intermedia y Final. En la parte inicial, el polímero del Ejemplo 1 o 2 fue mezclado con negro de humo, sílice, un antioxidante, ácido esteárico, y aceite aromático en un mezclador Banbury de 65 g que funcionó a 60 RPM y 133°C. Específicamente, se puso primero el polímero en el mezclador, y después de 0,5 minutos, se añadieron los ingredientes restantes excepto el ácido esteárico. Después se añadió el ácido esteárico después de 3 minutos. Los iniciales fueron mezclados durante 5-6 minutos. Al final de la mezcla la temperatura era aproximadamente 165°C. La muestra fue enfriada a menos que aproximadamente 95°C y transferida a un mezclador de remolienda.

En la fase intermedia, se añadieron simultáneamente la formulación inicial y un agente protector de silano a un mezclador que funcionaba a aproximadamente 60 RPM. El agente protector empleado en estos ejemplos fue EF(DiSS)-60, disponible en Rhein Chemie Corp. La temperatura de partida del mezclador fue aproximadamente 94°C. El material intermedio fue retirado del mezclador después de aproximadamente 3 minutos, cuando la temperatura del material estuvo entre 135 y 150°C.

Los finales fueron mezclados añadiendo el intermedio, óxido de cinc y los materiales curativos al mezclador simultáneamente. La temperatura del mezclador inicial fue 65°C y estuvo funcionando a 60 RPM. El material final fue retirado del mezclador después de 2,25 minutos, cuando la temperatura del material estuvo entre 100 y 105°C. Los especímenes de ensayo fueron preparados y sometidos a diversos ensayos físicos, como para los Ejemplos 3-4 anteriores. Los resultados de estos ensayos se reportan en la Tabla III.

Tabla III

Muestra N°	3	4	5	6
ML ₁₊₄ a 130°C	24,3	63,7	54,2	85,4
t ₅₀ (min)	3,13	3,11	6,84	5,45
Módulo 300% a 23°C (MPa)	14,08	15,55	10	12,7
Tracción a la rotura a 23°C (MPa)	17,15	20,58	12,3	14,9
tan δ 0,546 E (0°C)	0,2539	0,2969	0,2266	0,3238
ΔG' (50°C) (MPa)**	3,9008	2,1052	6,304	1,892
tan δ 0,5% E (0°C)	0,2665	0,2221	0,2431	0,1766
Caucho unido (%)	14,5	44,4	22,8	72,3
** ΔG' = G' (a 0,25% E) - G' (a 14,5% E)				

En algunas realizaciones, los polímeros funcionalizados de esta invención proporcionan ventajosamente vulcanizados de caucho cargados con negro de humo, negro de humo/sílice y sílice, que tienen pérdida por histéresis reducida, desgaste reducido, y tracción en mojado mejorada. También, ciertos vulcanizados de caucho cargados preparados con los polímeros funcionalizados de esta invención exhiben un efecto Payne reducido, y buena procesabilidad del polímero. Estos polímeros funcionalizados se pueden preparar fácilmente terminando polímeros vivos.

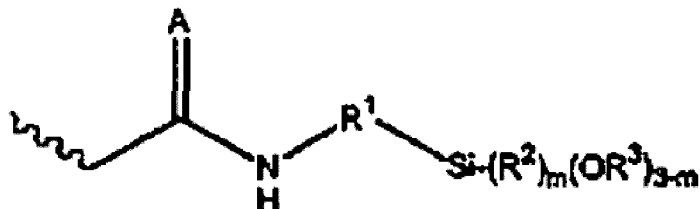
Diversas modificaciones y alteraciones que no se apartan del alcance de esta invención llegarán a ser evidentes para los expertos en la técnica. Esta invención no está forzosamente limitada a las realizaciones ilustrativas expuestas en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

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

poner en contacto un polímero vivo polimerizado aniónicamente con un isocianato-alcoxisilano o isotiocianato-alcoxisilano, donde el polímero polimerizado aniónicamente es un copolímero de estireno y 1,3-butadieno.

5 2. Un polímero funcionalizado, que se define por la fórmula



donde es un polímero polimerizado aniónicamente, A es oxígeno o azufre, R¹ es un grupo orgánico divalente, cada uno de R² y R³ es un grupo orgánico monovalente, y m es un número entero de 0 a 2, donde el polímero polimerizado aniónicamente es un copolímero de estireno y 1,3-butadieno.

10 3. El método de la reivindicación 1, donde el contenido de estireno del copolímero es de 10 a 50% en peso del polímero total, y donde de 10 a 60% de las unidades derivadas del 1,3-butadieno están en la microestructura 1,2-vinilo.

15 4. El polímero funcionalizado de la reivindicación 2, donde el contenido de estireno del copolímero es de 10 a 50% en peso del polímero total, y donde de 10 a 60% de las unidades derivadas del 1,3-butadieno están en la microestructura 1,2-vinilo.

5. El método de la reivindicación 1, donde el polímero polimerizado aniónicamente se forma usando un iniciador, y donde el polímero polimerizado aniónicamente es puesto en contacto con de 0,3 a 1 equivalentes de agente de terminación por equivalente de iniciador.

20 6. El método de la reivindicación 1, donde el compuesto de isocianato-alcoxisilano o compuesto de isotiocianato-alcoxisilano comprende gamma-isocianatopropil-trietoxisilano, gamma-isotiocianatopropil-trietoxisilano, gamma-isocianatopropil-trimetoxisilano, y gamma-isotiocianatopropil-trimetoxisilano.

7. El método de la reivindicación 1, donde el isocianato-alcoxisilano comprende gamma-isocianatopropil-trimetoxisilano.

25 8. Un vulcanizado preparado vulcanizando una formulación de caucho que comprende al menos un caucho vulcanizable y una carga, donde el al menos un caucho vulcanizable se prepara por el método de la reivindicación 1.

9. El vulcanizado de la reivindicación 8, donde la carga comprende negro de humo, sílice, o una mezcla de los mismos.

10. Un vulcanizado preparado vulcanizando una formulación de caucho que comprende al menos un caucho vulcanizable y una carga, donde el al menos un caucho vulcanizable se define en la reivindicación 2.