(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 458 120**

(51) Int. Cl.:

C08F 236/10 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010** **E 10794734 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014** **EP 2448984**

(54) Título: **Polímeros funcionalizados con hidroxiarilo**

(30) Prioridad:

30.06.2009 US 221595 P
30.06.2009 US 221604 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

YAN, YUAN-YONG;
QIN, ZENGQUAN y
PAN, XIAO-DONG

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 458 120 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

Polímeros funcionalizados con hidroxiarilo

Información sobre antecedentes

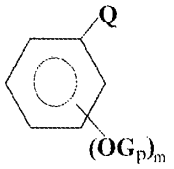
La buena tracción y resistencia a la abrasión son consideraciones importantes para las bandas de rodadura; sin embargo, la preocupación por la eficacia del combustible en los vehículos a motor aboga por una minimización de su resistencia a la rodadura, que se correlaciona con una reducción en la histéresis y acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Estas consideraciones están, en gran medida, en competencia y algo en contradicción: los neumáticos hechos de composiciones diseñadas para proporcionar una buena tracción en carretera normalmente presentan mayor resistencia a la rodadura y viceversa. Las composiciones de neumáticos normalmente contienen uno o más elastómeros y uno o más materiales de refuerzo tales como negro de carbón y sílice en partículas; véase, p. ej., The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th ed. (1990), pp. 603-04.

La(s) carga(s), polímero(s) y aditivos normalmente se eligen para proporcionar un compromiso o equilibrio aceptable de estas propiedades deseadas. Muchos de los polímeros usados en la fabricación de vulcanizados tales como, p. ej., componentes de neumáticos, son elastómeros. Además del caucho natural, algunos de los usados más habitualmente incluyen el polibutadieno de alto cis, hecho a menudo por procedimientos que usan catalizadores, e interpolímeros de estireno/butadieno sustancialmente aleatorios, hechos a menudo por procedimientos que usan iniciadores aniónicos.

El asegurarse que la o las cargas de refuerzo están bien dispersas por todo el o los materiales elastómeros, potencia la procesabilidad y además actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de las partículas de carga se puede mejorar aumentando su interacción con el o los elastómeros y/o disminuyendo la interacción entre sí. Los ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen mezclar a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación de superficie de materiales compuestos, injerto de superficie y modificación química del polímero, típicamente en un extremo del mismo. La modificación química terminal con frecuencia se produce por reacción de un polímero con extremo activo con un agente de terminación funcional. Sin embargo, las modificaciones químicas que se pueden llevar a cabo con polímeros carbaniónicos a menudo no funcionan para polímeros hechos por procedimientos catalíticos de Ziegler-Nata y, al menos en alguna medida, a la inversa.

Compendio

En un primer aspecto, un polímero funcionalizado incluye el producto de reacción de un polímero reactivo y un compuesto que incluye un grupo arilo que tiene al menos un sustituyente OG_p unido directamente, donde G_p es un grupo protector, y un sustituyente que carece de átomos de hidrógeno activos y que es, o conecta con el grupo arilo por, un resto que incluye un enlace múltiple de carbono a nitrógeno (p. ej., -C≡N o -C=N-). Usando un grupo fenilo como un grupo arilo de ejemplo, el compuesto puede tener la fórmula general

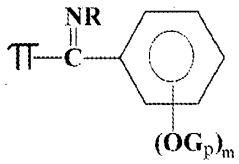


(I)

donde G_p es como se ha definido antes; m es un número entero de 1 a 5 inclusive; y Q es el sustituyente que carece de átomos de hidrógeno activos y que es, o conecta por, un resto que incluye un enlace múltiple de carbono a nitrógeno

En otro aspecto se proporciona un procedimiento para proporcionar un polímero funcionalizado en el que un polímero reactivo se hace reaccionar con un compuesto del tipo descrito en el párrafo previo. En una disolución que incluye un compuesto iniciador (carbaniónico) o una composición de catalizador (coordinación) y uno o más tipos de monómeros etilénicamente insaturados que incluyen al menos un tipo de polieno, el compuesto iniciador o la composición de catalizador pueden, respectivamente, iniciar de forma aniónica o catalizar la polimerización de los monómeros para así proporcionar, respectivamente, un polímero carbaniónico o pseudovivo. Un extremo activo del polímero resultante puede reaccionar con el sustituyente Q del compuesto, para así proporcionar un polímero que tiene como grupo funcional terminal el radical de un compuesto que incluye un grupo arilo que tiene al menos un sustituyente OG_p unido directamente.

La forma en la que el grupo funcional terminal y el polímero están conectados depende de la identidad del grupo Q. A modo de ejemplo no limitante, un compuesto de tipo fórmula I donde Q es un grupo nitrilo puede proporcionar un polímero de fórmula general



(II)

donde G_p y m se definen como antes, R es un átomo de H o un grupo (p. ej., OH, alquilo) que es resultado del procesamiento del polímero, y π es una cadena de polímero, típicamente una cadena de polímero que incluye unidades méricas derivadas de uno o más tipos de polienos. Al menos para los polímeros hechos por técnicas de inicio aniónico, la cadena de polímero puede incluir opcionalmente unidades méricas derivadas de al menos un tipo de compuesto aromático vinílico.

En cualquiera de los aspectos anteriores, el o los grupos protectores se pueden sustituir, típicamente por hidrólisis, por átomos de hidrógeno, para así proporcionar uno o más sustituyentes hidroxilo unidos directamente al grupo arilo. Cuando el grupo arilo es un grupo de fenilo, esto puede dar como resultado de 1 a 5 sustituyentes hidroxilo que están directamente unidos al grupo fenilo. (El número de sustituyentes hidroxilo puede ser mayor que 5, donde el grupo arilo es distinto de un grupo fenilo).

El polímero con extremo activo se puede proporcionar por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, que típicamente incluyen uno o más tipos de polienos, en particular dienos conjugados. En algunas realizaciones, también puede estar implicado en la polimerización al menos un tipo de compuesto aromático vinílico. En estas y/u otras realizaciones, el polímero puede ser sustancialmente lineal y/o puede incluir insaturación dentro y/o colgante en la cadena de polímero, como resultado de la incorporación de las unidades méricas de polieno, preferiblemente sustancialmente de forma aleatoria, en la cadena de polímero.

Independientemente de cómo se caracteriza, el polímero puede interaccionar con carga en partículas tales como, p. ej., negro de carbón y sílice. Se proporcionan composiciones, incluyendo vulcanizados, que incluyen cargas en partículas y también dichos polímeros, así como métodos para proporcionar y usar dichas composiciones.

En cualquiera o cada uno de estos aspectos, el polímero puede incluir grupos colgantes aromáticos directamente unidos, pueden ser sustancialmente lineales, y/o incluir insaturación dentro y/o colgante en la cadena de polímero. Esta insaturación puede ser resultado de la incorporación de unidades méricas de polieno y preferiblemente es sustancialmente aleatoria a lo largo de la cadena de polímero.

Otros aspectos de la presente invención serán evidentes para el experto en la técnica a partir de la siguiente descripción. Para ayudar a entender esta descripción, se proporcionan algunas definiciones inmediatamente a continuación, y se pretende que estas se apliquen en todo el documento, salvo que el texto de alrededor indique explícitamente una intención contraria.

"Polímero" significa el producto de polimerización de uno o más monómeros, e incluye homo, co, ter, tetra-polímeros;

"Mero" o "unidad mérica" significa la parte de un polímero derivada de una sola molécula reaccionante (p. ej., la unidad mérica etileno tiene la fórmula general $-CH_2CH_2-$);

"Copolímero" significa un polímero que incluye unidades méricas derivadas de dos reaccionantes, típicamente monómeros, e incluye copolímeros aleatorios, de bloques, segmentados, de injerto;

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

"interpolímero aleatorio" significa un interpolímero que tiene unidades méricas derivadas de cada tipo de monómero constituyente incorporado de una forma esencialmente que no se repite y que carece sustancialmente de bloques, es decir, segmentos de tres o más unidades méricas iguales;

"Polímero reactivo" significa un polímero que, debido a la presencia de un sitio activo que está asociado con el catalizador o iniciador, reacciona rápidamente con otras moléculas, incluyendo la expresión, entre otros, polímeros pseudovivos y carbaniónicos.

"Polieno" significa una molécula con al menos dos dobles enlaces situados en la parte más larga o cadena del mismo, e incluye específicamente dienos, trienos y similares;

"Polidieno" significa un polímero que incluye unidades méricas de uno o más dienos;

"phr" significa partes en peso (pbw) por 100 partes en peso de caucho;

"Composición de catalizador" es una expresión general que abarca una mezcla sencilla de ingredientes, un complejo de diferentes ingredientes que es producido por fuerzas físicas o químicas de atracción, un producción de reacción

químico de algunos o de todos los ingredientes, o una combinación de los anteriores, cuyo resultado es una composición que presenta actividad catalítica con respecto a uno o más monómeros del tipo adecuado;

"Viscosidad Mooney de la goma" es la viscosidad Mooney de un polímero no curado antes de la adición de cualquier carga o cargas;

"Viscosidad Mooney del compuesto" es la viscosidad Mooney de una composición que incluye, entre otros, un polímero no curado o parcialmente curado y carga o cargas en partículas;

"Anión no coordinante" significa un anión estéricamente voluminoso que no forma enlaces de coordinación con el centro activo de un sistema catalítico debido al impedimento estérico;

"Precursor de anión no coordinante" significa un compuesto que es capaz de formar un anión no coordinante en las condiciones de reacción;

"Carbaniónico" y "vivo" se usan de forma intercambiable;

"Sustituido" significa uno que contiene un heteroátomo o grupo funcional (p. ej., grupo hidrocarbilo) que no interfiere con el propósito previsto del grupo en cuestión;

"Oxima" significa un grupo >C=N-O- o un compuesto que incluye dicho grupo;

"Imina" significa un grupo >C=N-R' (donde R' es un grupo hidrocarbilo) o un compuesto que incluye dicho grupo;

"Arilamina" significa una imina donde R' es un resto arilo;

"Azina" significa un grupo >C=N-N=C< o un compuesto que incluye dicho grupo;

"Hidrazona" significa un grupo >C=N-N< o un compuesto que incluye dicho grupo;

"Unido directamente" significa unido covalentemente sin grupos o átomos intermedios o interpuestos;

"Radical" significa la parte de una molécula que permanece después de reaccionar con otra molécula, independientemente de si se pierde o gana cualquier átomo como resultado de la reacción;

"Grupo protector" significa un grupo que (1) es suficientemente reactivo frente al átomo de oxígeno de un grupo funcional hidroxilo que, en un primer conjunto de condiciones de reacción, puede sustituir el átomo de H de ese grupo, (2) no es reactivo frente a polímeros carbaniónicos y los iniciadores usados para proporcionarlos, y, opcionalmente, (3) se puede sustituir por un átomo de H en un segundo conjunto de condiciones de reacción, que difiere del primer conjunto;

"Extremo" significa un final de una cadena de polímero;

"Polímero con extremo activo" significa un polímero reactivo donde el o los sitios activos son o están en el extremo; y

"Resto terminal" significa un grupo o grupo funcional situado en un extremo.

Todos los valores de la presente memoria en forma de porcentajes son porcentajes en peso salvo que el texto de alrededor indique explícitamente una intención contraria.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

Los polímeros funcionalizados del tipo descrito en el resumen anterior, que se pueden caracterizar o definir en una variedad de formas, en general se proporcionan introduciendo un compuesto de tipo de fórmula I en un sistema que incluye uno o más tipos de polímeros reactivos.

Uno o más de los polímeros de la composición pueden ser elastómeros y puede incluir unidades méricas que incluyen insaturación, tales como las derivadas de polienos, en particular dienos y trienos (p. ej., mirceno). Los polienos ilustrativos incluyen dienos C_4-C_{12}, en particular dienos conjugados tales como, pero sin limitar, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno.

Los polienos se pueden incorporan en cadenas poliméricas en más de una forma. En especial para composiciones de caucho destinadas a aplicaciones de bandas de rodadura, puede ser conveniente controlar esta forma de incorporación del polieno. Una cadena de polímero con una microestructura 1,2 global, dado como un porcentaje numérico basado en el contenido total de polieno, de 10 a 80%, opcionalmente de 25 a 65%, puede ser conveniente para algunas aplicaciones de uso final. Los polímeros sustancialmente lineales son aquellos que, basado en el contenido total de polieno, tienen una microestructura 1,2 global de no más de aproximadamente 50%, preferiblemente no más de aproximadamente 45%, más preferiblemente no más de aproximadamente 40%, incluso más preferiblemente no más de aproximadamente 35%, y lo más preferiblemente no más de aproximadamente 30%. (La cantidad de microestructura 1,2 se puede determinar, por ejemplo, por RMN de protón). Para algunas

aplicaciones de uso final, puede ser conveniente mantener el contenido de enlaces 1,2 incluso más bajo, p. ej., hasta menos de 7%, menos de 5%, menos de 2%, o menos de 1%; los polímeros que incluyen unidad mérica de polieno (en particular dieno conjugado) incorporada principalmente en una forma de enlace cis-1,4 alta (p. ej., al menos 60%, al menos 75%, al menos 90%, e incluso al menos 95%) pueden ser difíciles o no se pueden conseguir por técnicas de polimerización aniónica, y en su lugar, a menudo se preparan por procedimientos que usan catalizadores en contraposición a los iniciadores usados en polimerizaciones aniónicas. Ambas técnicas se discuten con detalle a continuación.

Dependiendo del uso final previsto, una o más de las cadenas de polímero pueden incluir grupos aromáticos colgantes, que se pueden proporcionar, por ejemplo, mediante la incorporación de unidades méricas derivadas de compuestos vinílicos aromáticos, en particular compuestos vinílicos aromáticos C_8-C_{20} tales como, p. ej., estireno, α-metil-estireno, p-metil-estireno, los vinil-toluenos, y los vinil-naftalenos. Cuando se usan junto con uno o más polienos, las unidades méricas con grupos aromáticos colgantes pueden constituir hasta 60%, de 1 a 50%, de 10 a 45%, o de 20 a 35%, del número total de unidades méricas en la cadena de polímero. La microestructura de dichos interpolímeros puede ser aleatoria, lo que significa que la unidad mérica derivada de cada tipo de monómero constituyente no forma bloques y, en su lugar, se incorpora de una forma que esencialmente no se repite. La microestructura aleatoria puede proporcionar un beneficio particular en algunas aplicaciones de uso final tales como, p. ej., composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura.

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

El peso molecular medio numérico (M_n) del polímero típicamente es tal que una muestra inactivada presenta una viscosidad Mooney de la goma (ML_4/100°C) de 2 a 150, más habitualmente de 2,5 a 125, incluso más habitualmente de 5 a 100, y lo más habitualmente de 10 a 75.

Dichos polímeros se pueden hacer por cualquiera de una variedad de técnicas de polimerización. La polimerización en disolución en general da un grado mayor de control con respecto a propiedades tales como la aleatoriedad, microestructura, etc., aunque también se pueden usar otras técnicas, p. ej., polimerización en emulsión. Los disolventes de polimerización útiles incluyen diferentes alcanos cíclicos y acíclicos C_5-C_{12} así como sus derivados alquilados, determinados compuestos aromáticos líquidos, y mezclas de los mismos; el experto en la técnica es consciente de otras opciones y combinaciones de disolventes útiles.

Las polimerizaciones en disolución se han realizado desde mediados del siglo XX, por lo que sus aspectos generales son conocidos para el experto en la técnica; no obstante, se proporcionan aquí ciertos aspectos por conveniencia de referencia. Dependiendo de la naturaleza del polímero deseado, las condiciones particulares de la polimerización en disolución pueden variar significativamente. En la siguiente discusión, se describen primero las polimerizaciones de inicio aniónico, seguido de una descripción de polimerizaciones que usan sistemas catalíticos de coordinación. Después de estas descripciones, se discute la funcionalización y procesamiento de los polímeros hechos de esta forma.

Las polimerizaciones aniónicas (vivas) típicamente implican un iniciador en contraposición a un catalizador. Los iniciadores de ejemplo incluyen compuestos organolíticos, en particular compuestos de alquil-litio. Los ejemplos de iniciadores organolíticos incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestaño-litio; compuestos de dialquilaminolitio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio, dibutolaminolitio y similares; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio; y los compuestos de trialquil-estanil-litio que implican grupos alquilo C_1-C_{12}, preferiblemente C_1-C_4.

Los iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo vivo, también se pueden usar. Los ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, pero sin limitar, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitionaftaleno, 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-tetralitiociclohexano y 4,4'-dilitiobifenilo.

Además de iniciadores organolíticos, también se pueden usar los llamados iniciadores funcionalizados, que quedan incorporados en la cadena de polímero, proporcionando así un grupo funcional en el extremo de inicio de la cadena. Los ejemplos de dichos materiales incluyen ariltioacetales litiados (véase, p. ej., la patente de EE.UU. nº 7.153.919); los productos de reacción de compuestos organolíticos y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N, tales como aldiminas sustituidas, cetiminas, aminas secundarias, etc. opcionalmente que han reaccionado previamente con un compuesto tal como diisopropenil-benceno (véanse las patentes de EE.UU. nº 5.153.159 y 5.567.815); así como iniciadores que contienen hidroxiarilo, tales como los descritos en el documento WO 2009/086490.

En las polimerizaciones en disolución, se puede aumentar tanto la aleatorización como el contenido de vinilo (es decir, la microestructura 1,2) mediante la inclusión de un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo la cantidad, por ejemplo, de la cantidad de contenido de vinilo deseada, el nivel de monómero o monómeros no polieno usado, la temperatura de reacción, y la naturaleza del coordinador específico usado. Los

compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no enlazados (p. ej., O o N). Los ejemplos incluyen éteres de dialquilo de mono y oligo-alquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanil-alcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 4.429.091) tales como 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, di-piperidil-etano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, éter dietílico y tributilamina.

Aunque el experto en la técnica entiende las condiciones usadas típicamente en las polimerizaciones de inicio aniónico, se proporciona una descripción representativa para conveniencia del lector. Lo siguiente se basa en un procedimiento discontinuo, aunque la extensión de esta descripción a, p. ej., procedimientos semicontinuos o continuos está dentro de la capacidad del experto en la técnica.

Se puede cargar una mezcla de monómero(s) y disolvente(s) en un recipiente de reacción adecuado, seguido de la adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que a menudo se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, el(los) monómero(s) y el coordinador se pueden añadir al iniciador. La polimerización típicamente se lleva a cabo en condiciones anhidras anaerobias, debido principalmente a la sensibilidad a la humedad y al aire de la mayoría de los iniciadores y polímeros vivos hechos con los mismos. Los reaccionantes se pueden calentar (típicamente a no más de 150ºC) y después agitar.

Después de alcanzar un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se va a reservar solamente para polimerizaciones, la mezcla de reacción se retira a un recipiente de post-polimerización para la funcionalización y/o inactivación.

Algunas aplicaciones de uso final requieren polímeros que tienen propiedades que pueden ser difíciles de conseguir o no conseguirse mediante polimerizaciones aniónicas. Como se ha mencionado previamente, los polímeros que incluyen unidades méricas de dienos conjugados principalmente en una forma con alto contenido de enlace cis-1,4, pueden ser difíciles de conseguir o no conseguirse por técnicas de polimerización aniónica. En su lugar, dichos polímeros a menudo se preparan por procedimientos usando catalizadores. Los polímeros preparados usando composiciones de catalizadores de coordinación a menudo se considera que presenta características pseudovivas.

Se sabe que algunos tipos de sistemas catalíticos son útiles para producir 1,4-polidienos muy estereoespecíficos a partir de monómeros de dieno conjugado. Algunos sistemas catalíticos dan como resultado preferentemente cis-1,4-polidienos, mientras que otros proporcionan preferentemente trans-1,4-polidienos y el experto en la técnica está familiarizado con ejemplos de cada tipo. La siguiente descripción se basa en un sistema catalítico particular específico para cis, aunque este es simplemente para ilustrar y no debe considerarse que limite el método de funcionalización ni los compuestos. Se cree que también se pueden usar otros tipos de sistemas catalíticos, incluyendo los basados en otros tipos de metales (p. ej., Ni, Co, Ti, etc.); para información adicional, se dirige al lector interesado, por ejemplo, a las patentes de EE.UU. nº 3.856.764, 3.910.869, 3.962.375, 5.811.499 y 6.596.825, así como a los subsiguientes documentos de patentes que citan estos.

Los sistemas catalíticos de ejemplo pueden usar metales lantánidos que se sabe que son útiles para la polimerización de monómeros dienos conjugados. Específicamente, los sistemas catalíticos que incluyen un compuesto lantánido se pueden usar para proporcionar cis-1,4-polidienos a partir de uno o más tipos de dienos conjugados. Las composiciones de catalizadores lantánidos de ejemplo incluyen (a) un compuesto de lantánido, un agente alquilante y un compuesto que contiene halógeno (aunque el uso de un compuesto que contiene halógeno es opcional cuando el compuesto de lantánido y/o el agente alquilante contienen un átomo de halógeno); (b) un compuesto de lantánido y un aluminoxano; o (c) un compuesto de lantánido, un agente alquilante y un anión de no coordinación o precursor del mismo.

Se pueden usar diferentes compuestos de lantánidos o sus mezclas, dando preferencia a los que son solubles en líquidos aromáticos alifáticos y/o cicloalifáticos, aunque los compuestos de lantánido insolubles en hidrocarburo se pueden suspender en el medio de polimerización. Los compuestos de lantánidos preferidos incluyen aquellos que incluyen al menos un átomo de Nd, La o Sm o los que incluyen didimio. El átomo o átomos de lantánido en los compuestos de lantánido pueden estar en cualquiera de una serie de estados de oxidación, aunque el estado de oxidación +3 es el más común. Los compuestos de lantánidos de ejemplo incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β-dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, oxihaluros, etc.

Típicamente, el compuesto de lantánido se usa junto con uno o más agentes alquilantes, es decir, compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. Estos agentes típicamente son compuestos organometálicos de compuestos de metales electropositivos, tales como metales de los grupos 1, 2 y 3. Los agentes alquilantes de ejemplo incluyen compuestos de organoaluminio y compuestos de organomagnesio. Los primeros incluyen (1) compuestos que tienen la fórmula general $AlR^2_nX'_{3-n}$ donde n es un número entero de 1 a 3 inclusive, cada R^2 es independientemente un grupo orgánico monovalente (que puede contener heteroátomos tales como N, O, B, Si, S, P, y similares) conectado al átomo A1 por un átomo de C y cada X' independientemente es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido; y (2) aluminoxanos oligoméricos lineales o cíclicos, que se pueden hacer haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbilaluminio con

agua. Los últimos incluyen compuestos que tienen la fórmula general $MgR^3_yX'_{2-y}$ donde X' se define como antes, y es un número entero de 1 a 2 inclusive, y R^3 es igual que R1 excepto que cada grupo orgánico monovalente está conectado al átomo de Mg por un átomo de C.

Algunas composiciones de catalizadores contienen compuestos con uno o más átomos de halógeno lábiles. Los compuestos que contienen halógeno útiles incluyen halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos y mezclas de los mismos. Los compuestos que contienen halógeno preferiblemente son solubles en disolventes, tales como los descritos antes con respecto a los compuestos de lantánidos, aunque los compuestos insolubles en hidrocarburo se pueden suspender en el medio de polimerización.

Otras composiciones de catalizadores contienen un anión de no coordinación o un precursor de anión de no coordinación. Los aniones de no coordinación de ejemplo incluyen aniones de tetraarilborato, en particular aniones de tetraarilborato fluorados, y compuestos iónicos que contienen aniones de no coordinación y un contracatión (p. ej., tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio). Los precursores de aniones de no coordinación de ejemplo incluyen compuestos de boro que incluyen grupos atractores de electrones fuertes.

Las composiciones de catalizadores de este tipo tienen actividad catalítica muy alta para la polimerización de dienos conjugados en polidienos estereoespecíficos en un amplio intervalo de concentraciones y proporciones, aunque los polímeros que tienen las propiedades más deseables típicamente se obtienen a partir de sistemas que usan un intervalo relativamente estrecho de concentraciones y proporciones de ingredientes. Además, se cree que los ingredientes del catalizador interaccionan para formar una especie catalítica activa, de modo que la concentración óptima para cualquier ingrediente puede depender de las concentraciones de los otros ingredientes. Las siguientes proporciones molares se considera que son relativamente ilustrativas para una variedad de sistemas diferentes basados en los siguientes ingredientes:

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

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

aluminoxano a compuesto de lantánido, específicamente equivalentes de átomos de aluminio en el aluminoxano a equivalentes de átomos de lantánido en el compuesto lantánido (Al/Ln): de 10:1 a 50.000:1, preferiblemente de 50:1 a 30.000:1, más preferiblemente de 75:1 a 1.000:1; y

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

El peso molecular de los polidienos producidos con catalizadores basados en lantánidos se puede controlar ajustando la cantidad de catalizador usada y/o las cantidades de concentraciones de cocatalizador dentro del sistema catalítico. En general, el aumento de las concentraciones de catalizador y cocatalizador reduce el peso molecular de los polidienos resultantes, aunque los polidienos de peso molecular muy bajo (p. ej., polidienos líquidos) requieren concentraciones de catalizador extremadamente altas, que necesitan la eliminación de los residuos de catalizador del polímero para evitar los efectos adversos tales como el retardo de la velocidad de curación con azufre. La inclusión de uno o más compuestos que contienen Ni en composiciones catalíticas basadas en lantánido permite ventajosamente la regulación fácil del peso molecular del polidieno resultante sin efectos negativos significativos en la actividad catalítica y la microestructura del polímero. Se pueden usar diferentes compuestos que contienen Ni o sus mezclas, dando preferencia a los que son solubles en disolventes hidrocarbonados tales como los expuestos antes.

El átomo de Ni en los compuestos que contienen Ni puede estar en cualquiera de una serie de estados de oxidación, aunque en general se prefieren los compuestos de Ni divalentes, donde el átomo de Ni está en el estado de oxidación +2. Los compuestos de Ni de ejemplo incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β-dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, oxihaluros, compuestos de organoníquel (es decir, compuestos que contienen al menos un enlace C-Ni, tales como, por ejemplo, niqueloceno, decametilniqueloceno, etc.), y similares.

La relación molar del compuesto que contiene Ni al compuesto de lantánido (Ni/Ln) en general está en el intervalo de 1:1000 a 1:1, preferiblemente de 1:200 a 1:2, y más preferiblemente de 1:100 a 1:5

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

(1) In situ. Los ingredientes del catalizador se añaden a una disolución que contiene monómero y disolvente (o simplemente monómero en masa). La adición se puede producir por pasos o de forma simultánea. En este último caso, el agente alquilante se añade preferiblemente primero seguido, en orden, del compuesto de lantánido, el compuesto que contiene níquel (si se usa), y (si se usa) el compuesto que contiene halógeno o el anión de no coordinación o precursor del anión de no coordinación.

(2) Premezclado. Los ingredientes se pueden mezclar fuera del sistema de polimerización, en general a una temperatura de -20 a 80ºC, antes de introducirlos en el o los monómeros de dienos conjugados.

(3) Preformado en presencia del o de los monómeros. Los ingredientes del catalizador se mezclan en presencia de una pequeña cantidad de monómero(s) de dienos conjugados a una temperatura de -20° a 80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado puede estar en el intervalo de 1 a 500 moles, preferiblemente de 5 a 250 moles, y más preferiblemente de 10 a 100 moles, por mol de compuesto de lantánido. La composición de catalizador resultante se añade al resto del o de los monómeros de dienos conjugados que se van a polimerizar.

(4) Procedimiento en dos etapas.

(a) El agente alquilante se combina 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 -20° a 80°C.

(b) La mezcla de refuerzo y el resto de los componentes se cargan por pasos o de forma simultánea al resto de monómero(s) de dieno(s) conjugado(s) que se van a polimerizar.

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

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

La producción de 1,4-polidieno se lleva a cabo por polimerización de monómero dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador. La concentración total de catalizador que se va a usar en la masa de polimerización depende de la interacción de diferentes 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 muchos otros factores; por consiguiente, no se puede establecer una concentración total de catalizador específica de forma definitiva, excepto decir que se deben usar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes catalíticos. La cantidad del compuesto de lantánido usada en general varía de 0,01 a 2 mmol, de 0,02 a 1 mmol, y más preferiblemente de 0,03 a 0,5 mmol, por 100 g de monómero dieno conjugado. Todos los demás ingredientes en general se añaden en cantidades que se basan en la cantidad de compuesto de lantánido (véanse las diferentes proporciones expuestas previamente).

La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente orgánico, es decir, como una polimerización en disolución o de precipitación, donde el monómero está en una fase condensada. Los disolventes de polimerización útiles incluyen diferentes alcanos cíclicos y acíclicos C5-C12 así como sus derivados alquilados, determinados compuestos aromáticos líquidos, y mezclas de los mismos; el experto en la técnica es consciente de otras opciones y combinaciones de disolventes útiles. Los ingredientes del catalizador preferiblemente se solubilizan o suspenden en el líquido orgánico. La cantidad (% en peso) de monómero presente en el medio de polimerización al principio de la polimerización en general está en el intervalo de 3 a 80%, preferiblemente de 5 a 50%, y más preferiblemente de 10% a 30%. (La polimerización también se puede llevar a cabo mediante polimerización en masa, llevada a cabo en una fase líquida condensada o en una fase gaseosa).

Independientemente de si se usa un procedimiento discontinuo, continuo o semicontinuo, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente con agitación de moderada a enérgica en condiciones anaerobias proporcionadas por un gas protector inerte. La temperatura de polimerización puede variar ampliamente, aunque típicamente se usa una temperatura de 20ºC a 90ºC; el calor se puede eliminar por enfriamiento externo y/o enfriamiento por evaporación del monómero o el disolvente. La presión de polimerización usada puede variar ampliamente, aunque típicamente se usa una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 MPa.

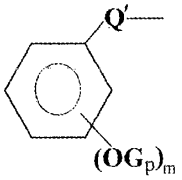
Los polidienos resultantes pueden tener ventajosamente un contenido de enlace cis-1,4, de al menos 60%, al menos 75%, al menos 90%, e incluso al menos 95%, y un contenido de enlace 1,2 menor de 7%, menor de 5%, menor de 2%, e incluso menor de 1%.

Cuando se polimeriza el 1,3-butadieno, el cis-1,4-polibutadieno en general tiene un Mn, determinado por GPC usando patrones de polibutadieno, de 5000 a 200.000 Daltons, de 25.000 a 150.000 Daltons, o de 50.000 a 125.000 Daltons. La polidispersidad de los polímeros en general está en el intervalo de 1,5 a 5,0, típicamente de 2,0 a 4,0.

En este punto, la mezcla de reacción habitualmente se denomina un "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente alta. Se puede proporcionar funcionalidad terminal al polímero reactivo mientras permanece en el recipiente de polimerización o, si se desea, el cemento polimérico se puede transferir a otros recipientes antes de reacción.

El grupo funcional terminal se puede proporcionar introduciendo en el polímero reactivo un compuesto que incluye un grupo arilo que tiene al menos un sustituyente OG_p directamente unido, donde G_p se define como antes, y un sustituyente que carece de átomos de hidrógeno activos y que es, o conecta con el grupo arilo por, un resto que incluyen un enlace múltiple de C a N o de N a N. Usando un compuesto de tipo de fórmula 1, que usa un grupo

fenilo como un grupo arilo de ejemplo, se puede proporcionar al polímero el grupo funcional terminal del tipo mostrado en la siguiente fórmula general:



(III)

siendo Q' el radical de Q (después de reacción con los sitios activos de un polímero reactivo), G_p es un grupo protector, y m es un número entero de 1 a 5 inclusive.

Cada una de las fórmulas I-III usa un anillo de fenilo, que es el anillo de arilo más sencillo. Esta elección se hace para facilitar la descripción y comprensión y, a partir de estos, el experto en la técnica puede concebir numerosos compuestos aromáticos policíclicos incluyendo, pero sin limitar, naftaleno, antraceno, tetraceno, y similares, así como versiones sustituidas de cada uno. La mayor parte del resto de la discusión se centra en las especies donde el grupo arilo es un grupo fenilo.

La fórmula I abarca un gran número de compuestos específicos. En los siguientes párrafos se discute cada una de las variables usadas en esta fórmula por separado y proporcionan algunas especies de ejemplo que están dentro de la fórmula genérica.

Como se ha indicado previamente, m puede ser cualquier número entero de 1 a 5 inclusive; cuando se usa un grupo arilo distinto de fenilo, el número de grupos funcionales OG_p puede ser mayor de 5, aunque siempre estará presente al menos uno. Con respecto al sustituyente Q, un solo grupo funcional OG_p puede estar situado en orto, meta o para en el anillo al que está unido Q, o puede estar unido a un átomo de C de otro anillo del grupo arilo. Cuando está presente más de un grupo funcional OG_p, pueden estar unidos a átomos de C del arilo no adyacentes o adyacentes; esto último constituye un tipo de realización preferida. Cuando están presentes tres o más grupos funcionales OG_p, dos de ellos pueden ser sustituyentes de un anillo (opcionalmente estando unido a átomos de C adyacentes) siendo el o los otros sustituyentes de otro u otros anillos. En una realización, dos grupos funcionales OG_p pueden estar en las posiciones 3 y 4 del mismo anillo dentro del grupo arilo, preferiblemente un grupo fenilo. Cuando el grupo arilo es distinto de un grupo fenilo e incluye más de un grupo funcional OG_p en más de un anillo, al menos preferiblemente dos grupos funcionales OG_p están al menos algo próximos, es decir, unidos directamente a átomos de C del anillo que están separados por no más de 4, preferiblemente 3, e incluso más preferiblemente 2 de otros átomos del anillo.

Los restos G_p de los grupos funcionales OG_p aseguran que no están presentes átomos de hidrógeno activos en el compuesto de terminación. Aunque no es necesario que todos los restos G_p sean iguales, la facilidad y simplicidad típicamente producen un solo tipo de resto G_p para un compuesto dado.

A menos que un G_p particular constituya un resto que sea capaz de potenciar la interactividad del polímero con carga en partículas (como se pone de manifiesto, por ejemplo, por valores de tan δ reducidos a 50ºC), preferiblemente también es capaz de ser hidrolizado. Los grupos trihidrocarbilsililo son un ejemplo no limitante del tipo de resto G_p que puede servir para este propósito doble; dichos restos se pueden proporcionar haciendo reaccionar el o los sustituyentes hidroxilo del grupo arilo, con un haluro de trihidrocarbilsililo, preferiblemente un haluro de trialquilsililo. Además de los restos trihidrocarbilsililo, otros restos G_p potencialmente útiles incluyen, pero sin limitar bencilo, t-butilo, alcoxialquilo (p. ej., CH_3OCH_2-), tetrahidropiranilo, alilo, sulfonamida, y ésteres voluminosos (p. ej. pivalatos).

Las etapas del procedimiento descritas a continuación (incluyendo la inactivación) pueden ser suficientes para hidrolizar al menos algunos de los restos G_p, proporcionando así uno o más sustituyentes hidroxilo en el grupo funcional del grupo arilo terminal. Alternativamente, se puede usar una etapa de reacción separada para promover la hidrólisis extensa, preferiblemente completa; a partir de la técnica de ejemplo usada en varios de los siguientes ejemplos, el experto en la técnica puede concebir otras reacciones potencialmente eficaces. Además, el experto en la técnica entiende que los sustituyentes OG_p u OH pueden sufrir reacción adicional durante el procedimiento y/o formar compuesto con uno o más tipos de cargas en partículas (descrito más adelante).

El compuesto de terminación reacciona con el polímero reactivo a través de Q, que es un sustituyente que carece de hidrógenos activos, que es o que conecta por un resto que incluye un enlace múltiple de C a N. Este puede ser un triple enlace (es decir, un grupo nitrilo) o un doble enlace, estando también unido el átomo de N a un átomo de C o un heteroátomo tal como S, N, O o P.

Los ejemplos no limitantes de sustituyentes Q útiles y restos Q' que resultan de los mismos, incluyen, pero sin limitar

Q	Q' resultante
oximas	>CH-NH-OR, donde R se define como antes
iminas	>CH-NHR', donde R' es un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, típicamente un grupo alquilo o arilo
hidrazonas	>CH-NH-R_N, donde R_N es un grupo cíclico unido al átomo de N de la amina secundaria por un átomo de N del anillo unido a dos átomos de C
nitrilos	>C=NR, donde R se define como antes
azinas	>CH-NH-N=CR^1 o >CH-N=$NCHR^1$, donde R^1 es un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo arilo que incluye al menos un sustituyente OG_p u OH

En los siguientes ejemplos, se proporcionan ejemplos específicos no limitantes de estos tipos de compuestos.

Típicamente no es necesario añadir el compuesto de terminación con mucho exceso, aunque típicamente se usa un ligero exceso molar del compuesto de terminación con respecto a los equivalentes del compuesto de inicio (para polimerizaciones aniónicas) o extremos pseudovivos (en polimerizaciones con catalizador de coordinación).

La inactivación, si se desea, se puede llevar a cabo por agitación del polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo, tal como un alcohol, agua o un ácido, durante hasta 120 min a temperaturas de 25° a 150°C.

El disolvente se puede eliminar del cemento polimérico (inactivado) por técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado en extrusora, secado a vacío, o similares, que se pueden combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor de agua y/o desolventización térmica. Si se realiza la coagulación puede ser conveniente el secado en horno.

Los polímeros tales como los descritos antes pueden presentar propiedades particularmente ventajosas, cuando se mezclan con, entre otros, cargas de refuerzo tales como negro de carbón y sílice. Se pueden usar en un compuesto de material de banda rodadura o se pueden mezclar con cualquier caucho de material de banda de rodadura usado convencionalmente incluyendo caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, p. ej., uno o más homo e interpolímeros que incluyen solo unidades méricas derivadas de polieno (p. ej., poli(butadieno), poli(isopreno), y copolímeros que incorporan butadieno, isopreno, y similares), SBR, caucho butilo, neopreno, caucho de etileno/propileno, caucho de etileno/propileno/dieno, caucho de acrilonitrilo/butadieno, caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho etileno/acrílico, intrepolímero de etileno/acetato de vinilo, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno. Cuando un polímero o polímeros funcionalizados se mezclan con un caucho o cauchos convencionales, las cantidades pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% del caucho total, con el o los cauchos convencionales completando el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en gran medida del grado de reducción de histéresis deseado.

Los compuestos (cauchos) elastómeros típicamente están cargados con una fracción en volumen, que es el volumen total de la o las cargas añadido dividido entre el volumen total del material elastómero, a menudo de 25%; las cantidades (combinadas) típicas de cargas de refuerzo están en el intervalo de 30 a 100 phr, estando definido el extremo superior del intervalo en gran medida por cómo puede el equipo de procesamiento manejar de forma eficaz las mayores viscosidades impartidas cuando se usan dichas cargas.

Las cargas útiles incluyen diferentes formas de negro de carbón incluyendo, pero sin limitar, negro de horno, negros de canal y negros de bujía. 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 de superabrasión intermedios, negros de horno de semirrefuerzo, negros de canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro, negros de canal conductores y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren los negros de carbón que tienen una superficie específica (EMSA, superficie específica por microscopía electrónica) de al menos 20 m^2/g, preferiblemente al menos 35 m^2/g; véase el método de ASTM D-1765 para los métodos de determinación de las superficies específicas de los negros de carbón. Los negros de carbón pueden estar en forma de pelets o como una masa floculante no peletizada, aunque se puede preferir la primera forma para usar en determinadas mezcladoras.

La cantidad de negro de carbón puede ser de hasta 50 phr, siendo típica de 5 a 40 phr.

Se puede usar también sílice amorfa (SiO_2) como una carga. Las sílices en general se clasifican como sílices hidratadas, de procedimiento en húmedo, porque son producidas por una reacción química en agua, de la cual precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados, que a su vez se combinan con menos fuerza en aglomerados. La "sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tiene una capacidad muy sustancial de desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastómera, que se puede observar por microscopio de una sección final.

La superficie específica da una medida fiable del carácter de refuerzo de las diferentes sílices; el método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309 et seq.) es un método reconocido para determinar la superficie específica. Las superficies específicas BET de sílices en general son menores de 450 m^2/g, normalmente de 32 a 400 m^2/g o de 100 a 250 m^2/g o de 150 a 220 m^2/g.

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

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

Cuando se usa sílice a menudo se añade un agente de acoplamiento tal como un silano, para así asegurar una buena mezcla en, e interacción con, el o los elastómeros. En general, la cantidad de silano que se añade está en el intervalo entre 4 y 20%, basado en el peso de la carga de sílice presente en el compuesto elastómero. Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general A-T-G, en donde A representa un grupo funcional capaz de unirse física y/o químicamente con un grupo en la superficie de la carga de sílice (p. ej., grupos silanol de superficie); T representa un grupo de unión; y G representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p. ej., mediante un enlace que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurados (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. nº 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 llevan los grupos funcionales G y A mencionados antes. Se puede usar la adición de un adyuvante de procesamiento para reducir la cantidad de silano usado. Véase, p. ej., la patente de EE.UU. nº 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos y azúcares usados como adyuvantes de procesamiento. Las cargas adicionales útiles como adyuvantes de procesamiento incluyen, pero sin limitar, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado) y mica, así como cargas no minerales tales como urea y sulfato sódico. Las micas de ejemplo contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque se pueden usar otras variantes. Se pueden usar cargas adicionales en una cantidad de hasta 40 phr, típicamente hasta 20 phr.

La sílice normalmente se usa en cantidades de hasta 100 phr, típicamente en una cantidad de 5 a 80 phr. Cuanto también está presente el negro de carbón, la cantidad de sílice se puede disminuir hasta tan bajo como 1 phr; al disminuir la cantidad de sílice, se pueden usar menores cantidades de adyuvantes de procesamiento, más silano si lo hay.

Preferiblemente se usan una o más cargas no convencionales que tienen energías libres interfaciales relativamente altas, es decir, valores de energía libre superficial en agua ($\gamma p1$), junto con o en lugar del negro de carbón y/o sílice. La expresión "relativamente alto" se puede definir o caracterizar en una variedad de formas tal como, por ejemplo, mayor que la de la interfase agua-aire, preferiblemente varios múltiplos (p. ej., al menos 2x, al menos 3x o incluso al menos 4x) de este valor; al menos varios múltiplos (p. ej., al menos 2x, al menos 4x, al menos 6x, al menos 8x, o incluso 10×) del valor de γpl para la sílice amorfa; en términos absolutos tal como, p. ej., al menos 300, al menos 500, al menos 750, al menos 1000, al menos 1500, y al menos 2000 mJ/m^2; en intervalos tales como, p. ej., de 400 a 5000 m/m^2, de 450 a 4000 mJ/m^2, de 500 a 5000 mJ/m^2, y diferentes subintervalos dentro de los anteriores y/u otras combinaciones de valores altos y bajos.

Los ejemplos no limitantes de materiales naturales con energías libres interfaciales relativamente altas incluyen F-apatito, goethita, hematita, cincita, tenorita, gibbsita, cuarzo, caolinita, todas las formas de pirita. Algunos óxidos complejos sintéticos también pueden presentar este tipo de energía libre interfacial alta.

Los tipos anteriores de minerales típicamente son más densos que el negro de carbón o la sílice amorfa; por lo tanto, la sustitución de una masa en partículas de negro de carbón o sílice por una masa igual de carga no convencional típicamente dará un volumen mucho menor de la carga general que está presente en un compuesto dado. Por consiguiente, la sustitución típicamente se hace en una base de un volumen igual, en contraposición a un peso igual. En general, se puede sustituir de 5 a 60% del material o materiales de carga en partículas convencionales por un volumen aproximadamente equivalente (de 0,8× a 1,2×) de partículas de carga no convencional; en determinadas realizaciones, es adecuada la sustitución de 15 a 55% del material o materiales de carga en partículas convencionales por un volumen aproximadamente equivalente (de 0,9× a 1,1×) de otras partículas de carga, mientras que en otras realizaciones más, puede ser preferida la sustitución de 18 a 53% del material o materiales de carga en partículas convencionales por un volumen aproximadamente equivalente (de 0,95× a 1,05×) de otras partículas de carga. El problema de desigualdad de peso se puede superar o mejorar usando partículas no estándar; por ejemplo, se pueden contemplar esencialmente partículas huecas de uno o más tipos de cargas no convencionales, así como partículas relativamente ligeras recubiertas de modo que tengan una superficie que incluye uno o más tipos de compuestos de carga no convencionales.

Las partículas de cargas no convencionales en general pueden tener aproximadamente el mismo tamaño que las cargas convencionales usadas en compuestos. En general, se prefieren partículas relativamente pequeñas tanto

para propósitos de refuerzo como para asegurar que un gran número de partículas está disponible en la superficie de la banda de rodadura.

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

Todos los ingredientes se pueden mezclar con equipamiento estándar tal como, p. ej., mezcladoras, Banbury o Brabender. Típicamente, la mezcla ocurre en dos o más etapas. Durante la primera etapa (a menudo denominada mezcla madre) la mezcla se empieza típicamente a temperaturas de 120º a 130ºC y aumentan hasta que se alcanza una llamada temperatura de vertido, típicamente 165ºC.

Cuando una formulación incluye cargas distintas de o además del negro de carbón, a menudo se usa una etapa separada de relaminado para la adición separada del o de los componentes de silano. Esta etapa se lleva a cabo a menudo a temperaturas similares, aunque a menudo ligeramente inferiores, que las usadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, subida de 90°C a una temperatura de vertido de 150°C.

Los compuestos de caucho reforzados convencionalmente se curan con 0,2 a 5 phr de uno o más agentes de vulcanización conocidos tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Para una descripción general de los agentes de vulcanización adecuados, se dirige al lector interesado a una revisión como la proporcionada en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3d ed., (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol. 20, pp. 365-468. Los agentes de vulcanización, acelerantes, se añaden en una etapa de mezcla final. Para reducir la posibilidad de sobrevulcanización localizada y/o inicio de vulcanización indeseados, esta etapa de mezcla a menudo se hace a temperaturas inferiores, p. ej., empezando a 60° - 65°C y no subiendo a más de 105° - 110°C

Posteriormente, la mezcla mezclada es procesada (p. ej., laminada) en láminas antes de formar una variedad de componentes y después vulcanizada, lo cual se produce típicamente de 5º a 15º más que las temperaturas más altas usadas durante las etapas de mezcla, lo más comúnmente 170°C.

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

Ejemplos

En los ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio secos previamente sellados con recubrimientos de septo extraídos y tapones corona perforados, con purga de N_2 positiva. Se usaron butadieno (en hexano, concentraciones indicadas en los ejemplos separados), estireno (al 33% en peso salvo que se indique lo contrario), hexano, n-butil-litio (1,60 M en hexano), disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (disolución 1,6 M en hexano, almacenada sobre CaH2), y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.

Los reactivos y materiales de partida disponibles en el comercio incluían los siguientes (con las purezas cuando se compraron dadas entre paréntesis), que se usaron sin más purificación salvo que se indique otra cosa en un ejemplo específico:

de Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) - 2-hidroxibenzonitrilo (99%), 3-hidroxibenzonitrilo (99%), 4-hidroxibenzonitrilo (95%), 4-hidroxi-3-metoxibenzonitrilo (98%), 4-hidroxibenzaldehído (98%), 4-(dimetilamino)benzonitrilo (98%), acetato de etilo (99,5%), 3,4-dihidroxibenzonitrilo (97%), 3,5-dihidroxibenzonitrilo, 2-hidroxibenzonitrilo, 3-hidroxibenzonitrilo, 4-hidroxibenzonitrilo, 3-hidroxibenzaldehído (97%), 4-hidroxibenzaldehído (98%), 3,4-dihidroxibenzaldehído (97%), 2,4,6-trihidroxibenzaldehído (97%), 3,4,5-trihidroxibenzaldehído monohidrato (98%), hidrocloruro de 1-aminopirrolidina, 1-aminopiperidina (97%), 1-aminohomopiperidina (95%), salicilaldoxima (97%), 4-di(metilamino)piridina (DMAP, 99%), hidrazina (98%), piridina (99.8%), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), cloruro de metileno (anhidro, >99,8%), trietilamina (99%), y 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (DEAB, 99%);

de ACROS Organics (Geel, Belgium) - cloruro de terc-butildimetilsililo (98%) y fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF, 1 M en THF que contiene 5% de agua); y

de Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts) - 3,4-dihidroxibenzaldoxima (98%).

Los ensayos para los datos en los ejemplos se llevaron a cabo en composiciones cargadas hechas de acuerdo con las formulaciones mostradas en las siguientes tablas. Los interpolímeros de estireno/butadieno se mezclaron de acuerdo con las formulaciones expuestas en las tablas 1a-1d, mientras que los cis-1,4-polibutadienos se mezclaron de acuerdo con la formulación expuesta en la tabla 1e. En estas tablas, la N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina actúa como un antioxidante, mientras que el 2,2'-ditiobisbenzotiazol, N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, y N,N'-difenilguanidina actúan como acelerantes.

Tabla 1a: Composiciones para vulcanizados, carga negro de carbón

Mezcla madre	Cantidad (phr)
interpolímero de SBR	100
negro de carbón (tipo N343)	50
cera	2
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilenodiamina	0,95
Ácido esteárico	2
aceite de procesamiento (contenido bajo de PCA)	10
Final	
Azufre	1,5
N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,5
N,N'-difenilguanidina	0,3
2,2'-ditiobisbenzotiazol	0,5
ZnO	2,5
Total	170,25

Tabla 1b: Composición para vulcanizados, carga sílice

Mezcla madre	Cantidad (phr)
interpolímero de SBR	80
poli(isopreno) (caucho natural)	20
Sílice	52,5
cera	2
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
Ácido esteárico	2
aceite de procesamiento (contenido bajo de PCA)	10
Relaminado	
Sílice	2,5
silano	5
Final	
Azufre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	2,0
N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,7
N,N'-difenilguanidina	1,4
Total	183,05

Tabla 1c: Composición para vulcanizados, negro de carbón e hidróxido de aluminio

Mezcla madre	Cantidad (phr)
interpolímero de SBR	100
negro de carbón (tipo N339)	25
Higilite™ H-43M Al(OH)3 (Showa Denko)	33,6
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilenodiamina	1,0
Ácido esteárico	2,0
Final	
Azufre	1,5
N,N'-difenilguanidina	0,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	1,0
ZnO	3,0
Total	167,6

Tabla 1d: Composición para vulcanizados, negro de carbón y dióxido de titanio

Mezcla madre	Cantidad (phr)
interpolímero de SBR	100
Tronox™ Cr-834 TiO_2 estabilizado con alúmina (Kerr-McGee)	116,7
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilenodiamina	1,0
Ácido esteárico	2,0
Final	
Azufre	1,3
N,N'-difenilguanidina	0,5
N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	1,0
2,2'-ditiobisbenzotiazol	1,0
ZnO	3,0
Total	226,5

Tabla 1e: Composición para compuestos cargados, polibutadienos

	Cantidad (phr)
cis-1,4-polibutadieno sintetizado	80
poliisopreno	20
negro de carbón (tipo N339)	50
aceite nafténico	10
cera	2
Antioxidante	1
ZnO	2,5
Ácido esteárico	2
acelerantes	1,3
Azufre	1,5
Total	170,3

Los datos correspondientes a "Caucho combinado" se determinaron usando el procedimiento descrito por J.J. Brennan et al., *Rubber Chem. and Tech.*, 40, 817 (1967).

Se usó GPC para la adquisición de datos de % de acoplamiento.

El ensayo de fluencia en frío se realizó usando un dispositivo de ensayo de plasticidad Scott™. Las muestras se prepararon por presión de fundido de 2,5 g de polímero a 100ºC durante 20 min en un molde usando una prensa precalentada. Las muestras cilíndricas resultantes, que tenían un grosor uniforme de ~12 mm, se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de retirarlas del molde. Las muestras se pusieron individualmente bajo el peso de un peso calibrado de 5 kg. Se registraron los grosores de la muestra en función del tiempo. El grosor de la muestra al final del tiempo adecuado (-30 minutos para interpolímeros de SBR, ~8 minutos para polibutadienos) se considera en general que es un indicador aceptable de la resistencia de la fluencia en frío.

Los datos correspondientes a "tan δ Dynastat" se adquirieron de los ensayos llevados a cabo en un espectrómetro mecánico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, Nueva York) usando las siguientes condiciones: 1 Hz (10 Hz para polibutadienos), masa estática de 2 kg y carga dinámica de 1,25 kg, una muestra de caucho vulcanizado cilíndrica (9,5 mm de diámetro × 16 mm de altura) y la temperatura indicada.

Los valores de la viscosidad Mooney del compuesto (ML1+4) se determinaron a las temperaturas indicadas con un viscosímetro Mooney Alpha Technologies™ (husillo grande) usando un tiempo de calentamiento de 1 min y un tiempo de experimento de 4 min. Los valores de "t50" y "t90" son los tiempos necesarios para alcanzar viscosidades que son, respectivamente 50% y 90% mayores que el mínimo, mientras que un valor "t5" representa el tiempo requerido para aumentar la viscosidad 5 unidades Mooney por encima de la viscosidad mínima.

Las propiedades mecánicas de tracción se determinaron usando el procedimiento estándar descrito en el método ASTM-D412; los datos del efecto Payne (ΔG', es decir, la diferencia entre G' en valores de deformación altos y bajos) y de histéresis (tan δ) se obtuvieron de experimentos dinámicos realizados con 2% de deformación y 10 Hz (barrido de temperatura) y las siguientes condiciones para el barrido de deformación:

interpolímeros SBR:	60°C y 10 Hz, de 0,25% a 24% de deformación, y
polibutadienos:	50°C y 15 Hz, de 0,1 % a 20% de deformación.

Con respecto a las propiedades de tracción, M_x es el módulo a X% de alargamiento, T_b es la resistencia a la tracción en la rotura, y E_b es el porcentaje de alargamiento en la rotura.

Ejemplos 1-9: Síntesis de benzonitrilos

En un matraz seco en atmósfera de nitrógeno se cargaron ~5,0 g de 3-hidroxibenzonitrilo, ~0,3 g de DMAP, ~20 ml de trietilamina, y -80 ml de THF. Después se añadió lentamente una disolución de ~46 ml de cloruro de terc-butildimetilsililo (1,0 M en CH_2Cl_2) mediante jeringa. La mezcla de reacción se agitó durante ~ hora a temperatura ambiente. El sólido se filtró y el filtrado se evaporó. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice (malla 200-425 de Fisher Scientific) con hexano/acetato de etilo (95:5, v/v) como eluyente. Se recuperaron aproximadamente 9,3 g (95% de rendimiento) de un producto aceitoso incoloro. Los análisis espectroscópicos de RMN de protón y ^{13}C (espectrofotómetro Varian™ 300 MHz) confirmaron el producto como el 3-(terc-butildimetilsiloxil)benzonitrilo [3-(TBDMSO)BN, ejemplo 1].

Se usaron procedimientos similares para hacer el 2-(terc-butildimetilsiloxil)benzonitrilo [2-(TBDMSO)BN, ejemplo 2] (94%, aceite incoloro) y el 4-(terc-butildimetilsiloxil)benzonitrilo [4-(TBDMSO)BN, ejemplo 3] (95%, sólido blanco).

En un matraz seco en atmósfera de N_2, se cargaron ~5,7 g de 3,4-dihidroxibenzonitrilo, ~9,4 g de trietilamina, y ~60 ml de DMF. Después de enfriar la disolución a 0ºC, se añadió gota a gota una disolución de ~14,0 g de cloruro terc-butildimetilsililo en 40 ml de DMF. La mezcla de reacción se agitó durante -3 h a temperatura ambiente antes de verterla en ~150 ml de hexano y ~50 ml de disolución saturada de NH_4Cl. La fase orgánica se lavó con 3 porciones de 50 ml de agua antes de secarla con $MgSO_4$ anhidro. Después de separar el disolvente, el residuo se separó en una columna de gel de sílice ultrarrápida con hexano/acetato de etilo (95:5, v/v) como eluyente, dando ~15,0 g de un aceite amarillo pálido (97,5%). Los análisis espectroscópicos de RMN de protón y ^{13}C confirmaron el producto como el 3,4-bis(terc-butildimetilsiloxil)benzonitrilo (BTBDMSBN, ejemplo 4).

En un matraz seco en atmósfera de N_2, se cargaron ~7,0 g de 3,4-dihidroxibenzonitrilo y ~0,25 g de DMAP; se añadieron ~150 ml de cloruro de metileno para dar una suspensión. A esta se añadieron ~15,9 ml de trietilamina, dando como resultado una disolución incolora, seguido de ~14,5 ml de clorotrimetilsilano (gota a gota). Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante ~2 h antes de separar todos los compuestos volátiles a presión reducida, seguido de adición de ~200 ml de hexano seco. La disolución final se filtró a otro matraz seco donde se separaron todos los disolventes, dando un aceite rosa pálido (92,7% de rendimiento). Los análisis espectroscópicos de RMN de protón y ^{13}C confirmaron el producto como el 3,4-bis(trimetilsililoxi)benzonitrilo (3,4-TMSO-BN, ejemplo 5).

Se usaron procedimientos sintéticos similares para producir otros 4 benzonitrilos, cuyas estructuras se confirmaron por RMN de ^{1}H y ^{13}C:

Ejemplo 6 - 3,5-bis(trimetilsililoxi)benzonitrilo (3,5-TMSO-BN), aceite incoloro (92,0% de rendimiento),

Ejemplo 7 - 2-trimetilsililoxibenzonitrilo (2-TMSO-BN), aceite rojo (90,7% de rendimiento),

Ejemplo 8 - 3-trimetilsililoxibenzonitrilo (3-TMSO-BN), aceite rojo (94,3% de rendimiento), y

Ejemplo 9 - 4-trimetilsililoxibenzonitrilo (4-TMSO-BN), aceite amarillo pálido (92,6% de rendimiento).

Ejemplos 10-13: Síntesis de benzaldehídos

En un matraz seco en atmósfera de nitrógeno, se cargaron ~8,5 g de 4-hidroxibenzaldehído, ~0,4 g de DMAP, 20 ml de trietilamina y 100 ml de THF. Se añadió lentamente una disolución de ~11,6 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 30 ml de THF mediante jeringa. La mezcla de reacción se agitó durante ~ hora a temperatura ambiente. El sólido se filtró y el filtrado se evaporó. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (90:10, v/v) como eluyente. Se recuperaron aproximadamente 16,3 g (98% de rendimiento) de un producto aceitoso incoloro. Los análisis espectroscópicos de RMN de protón y ^{13}C confirmaron el producto como el 4-(terc-butildimetilsiloxil)-benzaldehído [4-(TBDMSO)BA, ejemplo 10].

Se usaron procedimientos similares para hacer el 2-(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído [2-(TBDMSO)BA, ejemplo 11] y el 3-(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído [3-(TBDMSO)BA, ejemplo 12].

En un matraz seco equipado con un agitador magnético se introdujeron ~8,3 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, ~0,5 g de DMAP, 30 ml de trietilamina, y 100 ml de THF. Se añadió lentamente una disolución de ~19,0 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 50 ml de THF mediante jeringa. La mezcla de reacción se agitó durante ~ 1 hora a temperatura ambiente. El sólido se filtró y el filtrado se evaporó. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (90:10, v/v) como eluyente. Se obtuvieron aproximadamente 21,3 g (96,8% de rendimiento) de un producto céreo, aceitoso incoloro. Los análisis espectroscópicos de RMN de protón y ^{13}C confirmaron el producto como el 3,4-bis(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído [3,4-(TBDMSO)BA, ejemplo 13].

Ejemplos 14-17: Síntesis de piperidina-hidrazonas

A temperatura ambiente, se agitaron ~7,1 g de 4-(TBDMSO)BA (del ejemplo 5) y ~3,6 ml de 1-aminopiperidina en 40 ml de CH2Cl2 (40 ml) durante ~12 horas. El disolvente se separó por evaporación en rotavapor y el residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (94:6, v/v) como eluyente. Se obtuvieron aproximadamente 8,5 g (89% de rendimiento) de un sólido blanco. Los análisis espectroscópicos de RMN de protón y ^{13}C confirmaron el producto como la piperidina-hidrazona del 4-(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído [4-(TBDMSO)BAPH, ejemplo 14].

Se usaron procedimientos similares para hacer la piperidina-hidrazona del 2-(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído [2-(TBDMSO)BAPH, ejemplo 15] (90% de rendimiento, sólido blanco), piperidina-hidrazona del 3-(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído [3-(TBDMSO)BAPH, ejemplo 16] (90% de rendimiento, sólido blanco), y piperidina-hidrazona del 3,4-bis(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído [3,4-(TBDMSO)BAPH, ejemplo 17] (91 % de rendimiento, producto aceitoso).

Ejemplos 18-19: Síntesis de oximas protegidas

En un matraz seco equipado con un agitador magnético se introdujeron ~4,6 g de 3,4-dihidroxibenzaldoxima, ~0,4 g de DMAP, 10 ml de trietilamina, y 50 ml de THF. Se añadió lentamente una disolución de ~14,3 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 30 ml de THF mediante jeringa. La mezcla de reacción se agitó durante ~ 1 hora a temperatura ambiente. El sólido se filtró y el filtrado se evaporó. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (95:5, v/v) como eluyente. Se obtuvieron aproximadamente 13,4 g (90% de rendimiento) de un producto aceitoso. Los análisis espectroscópicos de RMN de protón y ^{13}C confirmaron el producto como el 3,4-bis(terc-butildimetilsiloxil)benzaldoxima-terc-butildimetilsiloxilo [3,4-(TBDMSO)BOx-(TBDMSO), ejemplo 18].

Se usó un procedimiento similar para hacer el 2-(terc-butildimetilsiloxil)benzaldoxima-terc-butildimetilsiloxilo [2-(TBDMSO)BOx(TBDMSO), ejemplo 19] (94% de rendimiento, producto aceitoso incoloro).

Ejemplos 20-22: Síntesis de azinas protegidas

A temperatura ambiente, se agitaron ~18,3 g de 3,4-(TBDMSO)BA (del ejemplo 13) y ~0,78 g de hidrazina en 40 ml de CH_2Cl_2 durante ~12 horas. El disolvente se separó por evaporación en rotavapor y el residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (95:5, v/v) como eluyente. Se obtuvieron aproximadamente 15,5 g (85% de rendimiento) de un sólido amarillo. Los análisis espectroscópicos de RMN de protón y ^{13}C confirmaron el producto como la azina del 3,4-bis(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído [3,4-(TBDMSO)Az, ejemplo 20].

Se usaron procedimientos similares para hacer la azina del 3-(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído [3-(TBDMSO)Az, ejemplo 21] (sólido amarillo) y la piperidina-azina del 4-(terc-butildimetilsiloxil)-benzaldehído [4-(TBDMSO)Az, ejemplo 22] (sólido amarillo).

Ejemplos 23-29: Síntesis de iminas

En atmósfera de nitrógeno, a una disolución de ~5,0 g de 3,4-bis(terc-butildimetilsiloxil)-benzaldehído en 20 ml hexano se añadieron 4 g de sulfato sódico anhidro, seguido de ~1,12 ml de propilamina. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Después de separar la sal y el disolvente, se obtuvo un aceite amarillo (92,8% de rendimiento). Los análisis espectroscópicos de RMN de protón y ^{13}C confirmaron el producto como la N-[3,4-bis(terc-butildimetilsiloxil)benciliden]propilamina [3,4-(BTBSO)PhCH=NPr, ejemplo 23].

Se usaron procedimientos similares para hacer la N-[3,5-bis(terc-butildimetilsiloxil)-benciliden]propilamina [3,5-(BTBSO)PhCH=NPr, ejemplo 24], N-[2,4-bis(terc-butildimetilsiloxil)benciliden]propilamina [2,4-(BTBSO)PhCH=NPr, ejemplo 25], N-[2,3-bis(terc-butildimetilsiloxil)benciliden]propilamina [2,3-(BTBSO)PhCH=NPr, ejemplo 26], N-[2,5-bis(terc-butildimetilsiloxil)benciliden]propilamina [2,5-(BTBSO)PhCH=NPr, ejemplo 27], N-[2,4,5-tris(terc-butildimetilsiloxil)benciliden]propilamina [2,4,5-(TTBSO)PhCH=NPr, ejemplo 28], y N-[3,4,5-tris(terc-butildimetilsiloxil)benciliden]propilamina [3,4,5-(TTBSO)PhCH=NPr, ejemplo 29].

Ejemplos 30-35: Copolímeros de estireno/butadieno funcionalizados con hidroxiaril-nitrilos

A un reactor purgado con N_2 equipado con un agitador, se añadieron 1,55 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno, y 2,52 kg de disolución de butadieno (21,6% en peso en hexano). El reactor se cargó con 3,40 ml de disolución de n-butil-litio, seguido de 1,10 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y después de ~32 minutos, la temperatura del lote subió a ~63,0ºC. Después de ~30 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió a botellas de vidrio.

Se inactivó una muestra con isopropanol antes de agitarla a 50°C durante ~30 minutos. Esta muestra de control se designa como ejemplo 30 más adelante.

A otra muestra se añadió una disolución de 4-(TBDMSO)BA (ejemplo 5) 1,0 M en hexano, controlando la cantidad de benzaldehído de modo que, respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, la relación molar era ~1:1. Esta muestra también se agitó a 50°C durante ~30 minutos antes de añadir disolución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto al iniciador) para hidrolizar los grupos protectores; la muestra se agitó durante otras ~2 horas a temperatura ambiente. Esta muestra comparativa se designa como ejemplo 31 más adelante.

Se añadieron a 3 muestras adicionales disoluciones 1,0 M en hexano de, respectivamente,

Ejemplo 32 - 2-(TBDMSO)BN (del ejemplo 2),

Ejemplo 33 - 3-(TBDMSO)BN (del ejemplo 1), y

Ejemplo 34 - 4-(TBDMSO)BN (del ejemplo 3),

todos en relaciones molares ~1:1 con respecto a la cantidad de iniciador. Estas muestras se agitaron a 50°C durante ~30 minutos antes de añadir disolución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto al iniciador); cada muestra se agitó durante otras ~2 horas a temperatura ambiente.

Se repitió esencialmente la polimerización anterior, usando las siguientes cantidades de reaccionantes y aditivos:

hexano	-	1,64 kg
disolución de estireno	-	0,41 kg
disolución de butadieno (22,4%)	-	2,43 kg
n-butil-litio	-	3,10 ml
disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano	-	1,10 ml

La temperatura del lote subió a ~61,2ºC. Después de ~30 minutos adicionales, se añadieron 5,3 ml de una disolución de 4-(dimetilamino)benzonitrilo 1,0 M en tolueno a una porción del cemento polimérico, y esta mezcla se agitó a 50ºC durante ~30 minutos. Esta muestra comparativa se designa como ejemplo 35 más adelante.

Los ejemplos 30-35 se inactivaron en isopropanol que contenía BHT y después se secaron en tambor. Las propiedades de estos polímeros se resumen a continuación en la tabla 2, representando Mp el peso molecular en el máximo del pico; los pesos moleculares se determinaron por GPC usando patrones de SBR. Los resultados del ensayo de fluencia en frío se resumen en la tabla 3.

Tabla 2: Propiedades de los polímeros

	30	31	32	33	34	35
M_n (kg/mol)	118	118	139	131	133	148
M_w/M_n	1,04	1,04	1,14	1,13	1,20	1,17
M_p (kg/mol)	122	122	122	122	122	137
T_g (°C)	-36,5	-36,5	-37,1	-37,3	-36,7	-35,5
acoplamiento (%)	0	0	31,8	19,0	24,4	22,9

Tabla 3: Ensayo de fluencia en frío de los polímeros (altura en mm)

Tiempo (s)	30	31	32	33	34	35
0	10,627	10,217	10,044	10,782	10,760	9,828
10	8,425	9,037	9,011	9,667	9,789	8,873
20	7,456	8,328	8,374	9,160	9,351	8,309
30	6,744	7,759	7,870	8,768	9,011	7,858
40	6,223	7,288	7,453	8,437	8,731	7,476
50	5,825	6,891	7,106	8,157	8,488	7,148
60	5,518	6,558	6,813	7,907	8,277	6,863
70	5,269	6,273	6,563	7,691	8,087	6,615
80	5,060	6,033	6,352	7,493	7,918	6,395
90	4,889	5,828	6,163	7,316	7,763	6,205
100	4,735	5,648	5,996	7,160	7,621	6,031
120	4,488	5,350	5,721	6,882	7,371	5,744
140	4,292	5,107	5,495	6,648	7,152	5,507
160	4,128	4,907	5,300	6,450	6,963	5,314
180	3,994	4,734	5,138	6,273	6,794	5,144
200	3,876	4,588	4,998	6,120	6,639	4,999
230	3,728	4,403	4,817	5,922	6,440	4,814
260	3,602	4,244	4,665	5,749	6,269	4,660
290	3,495	4,114	4,531	5,603	6,115	4,526
320	3,404	3,997	4,419	5,474	5,984	4,408
360	3,296	3,865	4,283	5,321	5,825	4,277
400	3,204	3,752	4,168	5,193	5,688	4,160
450	3,105	3,630	4,042	5,050	5,541	4,037
500	3,021	3,526	3,935	4,927	5,414	3,930
600	2,880	3,351	3,756	4,724	5,196	3,754
700	2,766	3,216	3,613	4,561	5,024	3,611
800	2,674	3,102	3,493	4,424	4,878	3,495
900	2,594	3,006	3,393	4,311	4,756	3,397
1000	2,527	2,924	3,307	4,215	4,649	3,310
1100	2,467	2,856	3,228	4,124	4,559	3,239

Tiempo (s)	30	31	32	33	34	35
1200	2,411	2,791	3,162	4,050	4,475	3,169
1300	2,366	2,734	3,101	3,978	4,401	3,108
1400	2,319	2,679	3,044	3,916	4,335	3,058
1500	2,280	2,635	2,995	3,858	4,274	3,006
1600	2,245	2,593	2,946	3,808	4,220	2,961
1700	2,209	2,552	2,903	3,757	4,164	2,919
1800	2,178	2,514	2,862	3,713	4,118	2,880

Ejemplos 36-41: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando la formulación de la tabla 1a anterior, se prepararon compuestos elastómeros vulcanizables que contenían cargas de refuerzo de los ejemplos 30-35. Los compuestos se curaron durante ~15 minutos a 171°C para proporcionar vulcanizados 36-41, respectivamente.

Los resultados del ensayo físico de los vulcanizados hechos de estos polímeros se resumen a continuación en la tabla 4; para la sección de "barrido de temperatura" las filas superiores de datos son mediciones a 0ºC, mientras que las filas inferiores son de mediciones a 60ºC.

Tabla 4: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 36-41

	36	37	38	39	40	41
polímero sintético (ejemplo nº)	30	31	32	33	34	35
Caucho combinado (%)	2,5	10,3	15,9	29,2	1,61	25,5
MDR2000 a 171°C (final)						
M_L (kg·cm)	0,78	0,84	1,39	1,32	1,39	0,96
M_H (kg·cm)	16,11	17,48	16,92	16,13	15,78	14,79
t_{90} (min)	6,47	7,70	6,02	6,28	7,06	6,96
ML_{1+4} a 100°C (final)	21,7	24,8	43,5	43,1	44,7	31,7
Dynatstat™ tan δ a 60°C (final)	0,2262	0,1989	0,1143	0,0989	0,1057	0,1340
Tracción a 23°C (final, sin curar)						
M_{50} (MPa)	1,74	1,89	1,75	1,63	1,62	1,58
M_{300} (MPa)	11,22	13,03	14,65	16,41	16,59	13,39
T_b (MPa)	12,2	15,6	17,7	15,6	18,6	16,6
E_b (%)	321	355	351	289	328	356
Tracción a 100°C (final, sin curar)						
M_{50} (MPa)	1,25	1,37	1,47	1,42	1,32	1,22
M_{200} (MPa)	5,43	6,42	7,50	8,38	7,74	6,44
T_b (MPa)	7,7	8,2	9,7	9,3	9,2	7,4
E_b (%)	266	245	241	214	225	220
Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)						
G' a 5% de deformación (MPa)	2,877	2,691	2,102	1,924	2,025	2,002
G" a 5% de deformación (MPa)	0,740	0,613	0,254	0,199	0,238	0,288
tan δ	0,2573	0,2280	0,1209	0,1034	0,1177	0,1437
ΔG' (MPa)	4,350	3,167	0,632	0,369	0,583	0,751

Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)						
G' (MPa)	15,242	14,984	10,712	8,023	7,929	10,806
	5,894	6,070	4,371	3,340	3,517	4,207
G" (MPa)	5,367	5,258	4,227	3,223	2,911	4,245
	1,337	1,323	0,642	0,403	0,419	0,694
	0,3520	0,3503	0,3944	0,4017	0,3670	0,3924
tan δ	0,2268	0,2179	0,1469	0,1207	0,1192	0,1649

Los datos de la tabla 4 indican, entre otros, que los vulcanizados que usan interpolímeros de estireno/butadieno que tienen unidades terminales derivadas de hidroxiaril-nitrilos (ejemplos 38-40) presentan una excelente interacción con las cargas de negro de carbón, como se pone de manifiesto por reducciones significativas de valores de tan δ a alta temperatura y ΔG' (efecto Payne), aumentos de tan δ a 0°C y caucho combinado, etc. Estos polímeros también presentan mejor resistencia al fluencia en frío comparado con los polímeros de control y comparativos.

Ejemplos 42-46: Copolímeros de estireno/butadieno funcionalizados con polihidroxiaril-nitrilos

A un reactor purgado con N_2 equipado con un agitador, se añadieron 4,44 kg de hexano, 1,16 kg de disolución de estireno, y 7,06 kg de disolución de butadieno (21,6% en peso en hexano). El reactor se cargó con 9,92 ml de disolución de n-butil-litio, seguido de 3,50 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C, y se dejó que la polimerización avanzara durante ~2 horas. Después de enfriar el cemento polimérico a temperatura ambiente, las muestras se transfirieron a botellas de vidrio, una de las cuales (ejemplo 42) se terminó con isopropanol y la otra (ejemplo 43) se funcionalizó por adición de una disolución de BTBDMSBN 1,0 M (del ejemplo 4) en hexano, controlando la cantidad de nitrilo, de modo que su relación molar con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, era ~1:1. La última muestra se agitó a 50°C durante ~30 minutos antes de añadir la disolución de TBAF (relación molar ~11:5 con respecto al nitrilo) y después se rotó en un baño de agua a 25°C durante ~2 horas.

Los cementos poliméricos se coagularon con isopropanol que contenía BHT y se secaron en tambor. Las propiedades de estos dos polímeros se proporcionan a continuación en la tabla 5, donde los porcentajes de microestructura 1,2 se basan en la cantidad total de butadieno usada.

Tabla 5: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 42-43

	42	43
Mn (kg/mol)	132	157
Mw/Mn	467 (1,03)	1,21
Tg (°C)	-29,0	-29,0
Estireno total (%)	21,6	21,6
Estireno bloqueado (%)	2,7	2,7
Microestructura 1,2 (%)	59,3	59,3
Flujo en frío (mm)	2,92	5,18

Como puede verse a partir de una comparación de los resultados del ensayo de fluencia en frío, un interpolímero de estireno/butadieno funcionalizado por reacción con un compuesto de polihidroxiaril-nitrilo presenta resistencia significativamente mejorada a la fluencia en frío con respecto a un SBR esencialmente idéntico sin dicha funcionalización terminal.

Se repitió esencialmente la polimerización anterior, usando las siguientes cantidades de reaccionantes y aditivos:

hexano	-	1,62 kg
disolución de estireno	-	0,41 kg
disolución de butadieno (22,2%)	-	2,45 kg
n-butil-litio	-	3,54 ml
disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano	-	1,25 ml

La camisa del reactor se calentó a 50°C, y se dejó que la polimerización avanzara durante ~75 minutos. Después de enfriar el cemento polimérico a temperatura ambiente, se vertió en isopropanol que contenía BHT. Este polímero de control se identifica como ejemplo 44 en la tabla 6 a continuación.

Se llevó a cabo otra polimerización similar, usando las siguientes cantidades de reaccionantes y aditivos:

hexano	-	1,45 kg
disolución de estireno	-	0,37 kg
disolución de butadieno (22,2%)	-	2,21 kg
n-butil-litio	-	3,19 ml
disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano	-	1,13 ml

La camisa del reactor se calentó a 50°C, y se dejó que la polimerización avanzara durante ~70 minutos antes de añadir 14,4 ml de una disolución de 3,4-bis(trimetilsiloxil)benzonitrilo 0,34 M (preparada usando un procedimiento similar al expuesto antes en el ejemplo 4) en hexano. El cemento de polímero se agitó a 50ºC durante ~30 minutos adicionales, antes de enfriarlo a temperatura ambiente y una porción se transfirió a una botella de vidrio. A la porción transferida se añadió una disolución de hidrólisis de disolución de HCl 1,0 M en isopropanol (exceso molar de 3 veces con respecto a los moles de 3,4-bis(trimetilsiloxil)benzonitrilo), y esta botella se rotó en un baño de agua a 50ºC durante ~30 minutos; este polímero se identifica como ejemplo 46 a continuación.

Esta muestra y el resto se coagularon en isopropanol con BHT, identificándose el polímero no hidrolizado como ejemplo 45 a continuación.

Tabla 6: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 44-46

	44	45	46
M_n (kg/mol)	114	122	127
M_w/M_n	1,06	1,17	1,20
T_g (ºC)	-37,5	-35,8	-35,6
Estireno total (%)	21,8	21,6	21,6
Microestructura 1,2 (%)	50,5	51,0	51,7

Ejemplos 47-58: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando las formulaciones de las tablas 1a, 1b, 1c y 1d anteriores, se prepararon compuestos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de los polímeros de los ejemplos 44-46. Los compuestos se curaron durante ~15 minutos a 171°C para proporcionar vulcanizados 47-58, respectivamente.

Los resultados del ensayo físico en los vulcanizados resultante se resumen a continuación en las tablas 7 y 8. Para los datos de G' de barrido de temperatura en la tabla 7, las mediciones para los ejemplos 47-49 (vulcanizados con negro de carbón) se tomaron a -10°C, mientras que los de los ejemplos 50-52 (vulcanizados con sílice) se tomaron a -11,3°C. Para los datos de barrido de deformación, las mediciones para los ejemplos 53-55 (vulcanizados con negro de carbón/Al(OH)3) se tomaron al 10,1% de deformación, mientras que para los ejemplos 56-58 (vulcanizados con TiO2 estabilizado con alúmina) se tomaron al 6,0% de deformación.

Los resultados del ensayo de barrido de la deformación para estos vulcanizados se tabulan en las tablas 9-12.

Tabla 7: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 47-52

	47	48	49	50	51	52
polímero sintético (ejemplo nº)	44	45	46	44	45	46
Tracción a 23°C (final, sin curar)						
M_{50} (MPa)	1,78	1,70	1,73	2,15	1,65	1,71
M_{100} (MPa)	3,11	3,06	3,19	3,90	3,12	3,32
M_{200} (MPa)	7,07	7,52	7,96	8,39	7,51	7,86
M_{300} (MPa)	11,7	13,1	13,6	13,6	13,1	13,6
T_b (MPa)	14,6	17,2	17,3	15,4	14,5	14,5
E_b (%)	141	373	363	130	322	314

Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)						
G' a 6% de deformación (MPa)	2,59	2,03	2,04	3,96	3,07	2,95
tan δ a 6% de deformación (MPa)	0,236	0,158	0,146	0,160	0,127	0,127
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)						
Temperatura a tan δ máximo (°C)	0,79	0,85	0,86	0,74	0,76	0,76
G" a 0,25% de deformación (MPa)	34,6	31,1	29,9	33,2	29,5	28,4

Tabla 8: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 53-58

	53	54	55	56	57	58
polímero sintético (ejemplo nº)	44	45	46	44	45	46
Dureza Shore A a 23°C	58,5	58,6	57,9	45,7	50,3	51,1
Recombinado a 50°C	50,8	60,8	60,8	53,0	61,2	62,4
Tracción a 23°C (final, sin curar)						
M_{50} (MPa)	1,40	1,51	1,49	0,64	1,02	1,04
M_{100} (MPa)	2,31	2,99	3,05	0,83	1,81	1,93
M_{200} (MPa)	4,91	7,30	7,96	1,24	4,06	4,69
M_{300} (MPa)	8,42	11,5	12,7	1,88	5,77	7,17
T_b (MPa)	11,6	14,6	15,1	6,7	6,4	8,4
E_b (%)	373	367	352	542	344	371
Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)						
G' (MPa)	2,00	1,74	1,82	1,30	1,55	1,37
tan δ (MPa)	0,164	0,091	0,092	0,129	0,082	0,064
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)						
Temperatura a tan δ máximo (°C)	1,01	1,46	1,44	1,27	1,96	1,94
G' a -11,9°C y 0,20% de deformación (MPa)	23,8	12,5	12,4	--	--	--
G' a -12°C y 0,20% de deformación (MPa)	--	--	--	18,1	6,7	7,3
G' a -21°C y 0,20% de deformación (MPa)	108,2	102,3	98,5	--	--	--

Tabla 9: Resultados del ensayo de barrido de deformación a 60°C, ejemplos 47-49

Deformación (%)	47		48		49	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,249	0,1145	5,65	0,1046	2,82	0,0958	2,70
0,498	0,1441	5,15	0,1126	2,74	0,1001	2,66
0,746	0,1705	4,72	0,1227	2,65	0,1064	2,61
0,995	0,1905	4,37	0,1306	2,58	0,1121	2,55
1,244	0,2050	4,11	0,1387	2,53	0,1176	2,50
1,493	0,2154	3,90	0,1423	2,45	0,1222	2,45
1,742	0,2233	3,72	0,1465	2,40	0,1265	2,41
1,990	0,2292	3,57	0,1498	2,36	0,1299	2,37
2,238	0,2334	1,56	0,1524	2,32	0,1328	2,33
2,486	0,2365	3,34	0,1547	2,29	0,1353	2,30
2,735	0,2388	3,25	0,1562	2,26	0,1374	2,27

Deformación (%)	47		48		49	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
2,987	0,2404	3,17	0,1576	2,23	0,1391	2,25
3,235	0,2414	3,09	0,1584	2,21	0,1405	2,22
3,483	0,2419	3,02	0,1589	2,19	0,1419	2,20
3,731	0,2421	2,96	0,1592	2,16	0,1430	2,18
3,979	0,2420	2,91	0,1599	2,15	0,1435	2,16
4,227	0,2415	2,86	0,1599	2,13	0,1442	2,14
4,480	0,2410	2,81	0,1596	2,11	0,1447	2,13
4,976	0,2396	2,73	0,1597	2,08	0,1452	2,10
5,472	0,2378	2,66	0,1590	2,06	0,1455	2,07
5,973	0,2358	2,59	0,1582	2,03	0,1455	2,04
6,469	0,2336	2,54	0,1570	2,01	0,1453	2,02
6,966	0,2314	2,49	0,1562	2,00	0,1449	2,00
7,466	0,2292	2,44	0,1554	1,98	0,1445	1,98
7,964	0,2270	2,40	0,1542	1,96	0,1439	1,97
8,462	0,2247	2,36	0,1527	1,95	0,1432	1,95
8,962	0,2227	2,32	0,1520	1,93	0,1426	1,94
9,459	0,2205	2,29	0,1505	1,92	0,1419	1,92
9,955	0,2185	2,26	0,1497	1,91	0,1412	1,91
10,455	0,2165	2,23	0,1485	1,90	0,1408	1,89
10,951	0,2145	2,20	0,1477	1,89	0,1400	1,88
11,449	0,2127	2,18	0,1467	1,88	0,1393	1,87
11,951	0,2110	2,15	0,1453	1,87	0,1388	1,86
12,446	0,2091	2,13	0,1445	1,86	0,1381	1,85
12,943	0,2076	2,11	0,1439	1,85	0,1375	1,84
13,442	0,2060	2,09	0,1431	1,84	0,1370	1,83
13,941	0,2045	2,07	0,1424	1,83	0,1363	1,82
14,437	0,2031	2,05	0,1417	1,82	0,1359	1,81

Tabla 10: Resultados del ensayo de barrido de deformación a 60°C, ejemplos 50-52

Deformación (%)	50		51		52	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,253	0,0879	7,52	0,0748	32,9	0,0774	4,42
0,505	0,1048	6,98	0,0837	4,56	0,0861	4,26
0,757	0,1185	6,52	0,0929	4,39	0,0950	4,11
1,008	0,1269	6,19	0,1003	4,23	0,1020	3,97
1,261	0,1335	5,92	0,1060	4,10	0,1075	3,86
1,511	0,1382	5,69	0,1101	3,99	0,1116	3,76
1,760	0,1421	5,50	0,1135	3,90	0,1149	3,67
2,012	0,1450	5,34	0,1160	3,81	0,1175	3,60

Deformación (%)	50		51		52	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
2,263	0,1474	5,19	0,1180	3,74	0,1193	3,53
2,519	0,1494	5,06	0,1197	3,67	0,1210	3,47
2,770	0,1511	4,94	0,1210	3,61	0,1222	3,42
3,022	0,1525	4,84	0,1221	3,55	0,1232	3,37
3,273	0,1537	32,9	0,1231	3,50	0,1241	3,32
3,523	0,1548	4,65	0,1238	1,56	0,1247	3,28
3,775	0,1556	4,56	0,1243	3,40	0,1253	3,24
4,027	0,1566	4,48	0,1248	3,35	0,1256	3,20
4,279	0,1572	4,40	0,1253	3,31	0,1259	3,16
4,530	0,1579	4,33	0,1257	3,27	0,1263	3,12
4,782	0,1585	4,26	0,1261	3,24	0,1266	3,09
5,034	0,1590	4,20	0,1264	3,20	0,1268	3,06
5,289	0,1594	4,14	0,1267	3,16	0,1269	3,03
5,540	0,1599	4,08	0,1268	3,13	0,1271	3,00
6,043	0,1605	3,96	0,1272	3,07	0,1272	2,95
6,547	0,1610	3,86	0,1274	3,01	0,1273	2,90
7,050	0,1613	3,76	0,1276	2,95	0,1272	2,85
7,555	0,1616	3,67	0,1276	2,90	0,1271	2,80
8,063	0,1616	3,59	0,1275	2,85	0,1270	2,76
8,566	0,1617	3,51	0,1275	2,81	0,1269	2,72
9,069	0,1618	3,44	0,1273	2,76	0,1266	2,68
9,573	0,1616	3,36	0,1272	2,72	0,1264	2,64
10,076	0,1615	3,30	0,1270	2,68	0,1261	2,61
10,583	0,1613	3,23	0,1267	2,64	0,1259	2,57
11,086	0,1610	3,18	0,1265	2,61	0,1266	2,56
11,590	0,1608	3,12	0,1261	2,57	0,1253	2,51
12,093	0,1604	3,06	0,1259	2,54	0,1250	2,48
12,595	0,1600	3,01	0,1255	2,51	0,1248	2,45
13,098	0,1596	2,96	0,1252	2,47	0,1243	2,42
13,591	0,1590	2,92	0,1248	2,44	0,1239	2,40

Tabla 11: Resultados del ensayo de barrido de deformación a 60°C, ejemplos 53-55

Deformación (%)	53		54		55	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,253	0,1081	3,38	0,0828	1,94	0,0799	2,05
0,504	0,1198	3,24	0,0834	1,93	0,0829	2,04
0,752	0,1293	3,11	0,0855	1,92	0,0841	2,03
1,001	0,1375	3,00	0,0865	1,91	0,0855	2,02
1,249	0,1435	2,91	0,0875	1,90	0,0869	2,01

Deformación (%)	53		54		55	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
1,497	0,1485	2,83	0,0881	1,89	0,0877	2,00
1,744	0,1525	2,77	0,0891	1,88	0,0885	1,99
1,992	0,1556	2,70	0,0895	1,87	0,0894	1,98
2,239	0,1583	2,65	0,0900	1,87	0,0900	1,97
2,486	0,1606	2,60	0,0904	1,86	0,0905	1,96
2,734	0,1624	2,56	0,0909	1,85	0,0910	1,95
2,981	0,1639	2,52	0,0912	1,85	0,0916	1,95
3,228	0,1650	2,48	0,0913	1,84	0,0917	1,94
3,470	0,1660	2,45	0,0916	1,83	0,0921	1,93
3,969	0,1673	2,39	0,0918	1,82	0,0923	1,92
4,216	0,1676	2,36	0,0918	1,82	0,0924	1,91
4,707	0,1682	2,31	0,0920	1,81	0,0925	1,90
5,207	0,1685	2,27	0,0919	1,80	0,0925	1,89
5,700	0,1685	2,23	0,0919	1,79	0,0924	1,89
6,191	0,1683	2,20	0,0918	1,79	0,0924	1,88
6,691	0,1680	2,16	0,0918	1,78	0,0922	1,87
7,182	0,1676	2,13	0,0917	1,77	0,0922	1,86
7,682	0,1671	2,11	0,0916	1,77	0,0921	1,86
8,172	0,1665	2,08	0,0915	1,76	0,0921	1,85
8,664	0,1660	2,06	0,0915	1,75	0,0919	1,84
9,164	0,1655	2,04	0,0914	1,75	0,0918	1,84
9,655	0,1649	2,02	0,0912	1,74	0,0917	1,83
10,155	0,1644	2,00	0,0910	1,74	0,0917	1,82
10,648	0,1638	1,98	0,0910	1,73	0,0915	1,82
11,140	0,1633	1,96	0,0909	1,73	0,0914	1,81
11,640	0,1628	1,95	0,0910	1,72	0,0914	1,81
12,131	0,1623	1,93	0,0907	1,72	0,0913	1,80
12,632	0,1618	1,92	0,0907	1,71	0,0912	1,80
13,124	0,1613	1,90	0,0907	1,71	0,0911	1,79
13,616	0,1608	1,89	0,0906	1,70	0,0912	1,78
14,115	0,1605	1,87	0,0905	1,70	0,0912	1,78
14,607	0,1599	1,86	0,0905	1,70	0,0911	1,77
15,107	0,1596	1,85	0,0905	1,69	0,0912	1,77

Tabla 12: Resultados del ensayo de barrido de deformación a 60°C, ejemplos 56-58

Deformación (%)	56		57		58	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,254	0,1050	1,86	0,0693	1,81	0,0603	1,45
0,507	0,1122	1,78	0,0706	1,80	0,0603	1,44

Deformación (%)	56		57		58	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,759	0,1173	1,71	0,0721	1,78	0,0609	1,44
1,012	0,1205	1,66	0,0736	1,76	0,0613	1,43
1,264	0,1229	1,62	0,0749	1,74	0,0619	1,43
1,517	0,1247	1,58	0,0762	1,73	0,0623	1,42
1,770	0,1260	1,55	0,0773	1,71	0,0626	1,42
2,021	0,1270	1,52	0,0782	1,70	0,0630	1,42
2,273	0,1278	1,50	0,0790	1,69	0,0632	1,41
2,526	0,1283	1,48	0,0798	1,67	0,0634	1,41
2,778	0,1288	1,46	0,0803	1,66	0,0636	1,40
3,030	0,1291	1,44	0,0808	1,65	0,0637	1,40
3,280	0,1293	1,42	0,0813	1,64	0,0639	1,40
3,528	0,1295	1,41	0,0817	1,63	0,0640	1,39
3,780	0,1297	1,40	0,0818	1,62	0,0640	1,39
4,028	0,1296	1,38	0,0820	1,61	0,0641	1,39
4,539	0,1297	1,36	0,0821	1,59	0,0642	1,38
5,042	0,1296	1,34	0,0821	1,58	0,0643	1,38
5,545	0,1295	1,32	0,0819	1,56	0,0643	1,37
6,046	0,1293	1,30	0,0816	1,55	0,0643	1,37
6,557	0,1291	1,29	0,0812	1,53	0,0643	1,36
7,059	0,1289	1,28	0,0808	1,52	0,0642	1,36
7,562	0,1287	1,26	0,0803	1,51	0,0642	1,35
8,060	0,1283	1,25	0,0797	1,50	0,0640	1,35
8,564	0,1281	1,24	0,0792	1,49	0,0639	1,35
9,074	0,1278	1,23	0,0785	1,48	0,0638	1,34
9,577	0,1275	1,22	0,0780	1,47	0,0638	1,34
10,079	0,1273	1,21	0,0775	1,47	0,0636	1,34
10,581	0,1270	1,20	0,0770	1,46	0,0637	1,33
11,093	0,1268	1,19	0,0765	1,45	0,0635	1,33
11,594	0,1266	1,19	0,0760	1,44	0,0634	1,32
12,097	0,1263	1,18	0,0755	1,44	0,0633	1,32
12,600	0,1261	1,17	0,0751	1,43	0,0622	1,32
13,109	0,1259	1,16	0,0747	1,43	0,0630	1,32
13,611	0,1257	1,16	0,0744	1,42	0,0629	1,31
14,112	0,1255	1,15	0,0740	1,42	0,0628	1,31
14,615	0,1254	1,15	0,0735	1,41	0,0628	1,31
15,118	0,1253	1,14	0,0732	1,40	0,0624	1,30

Los datos de las tablas 7-12 indican, entre otros, que los vulcanizados que usan interpolímeros de estireno/butadieno que tienen unidades terminales derivadas de polihidroxiaril-nitrilos (es decir, los polímeros de los ejemplos 45-46) presentan excelente interacción con una variedad de cargas, como se pone de manifiesto por

reducciones significativas en los valores de tan δ a alta temperatura y ΔG' (efecto Payne), aumentos en tan δ a 0°C y caucho combinado, etc.

Ejemplos 59-66: Copolímeros de estireno/butadieno funcionalizados con hidroxiaril-hidrazonas

A un reactor purgado con N_2 equipado con un agitador, se añadieron 1,62 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno, y 2,45 kg de disolución de butadieno (22,2% en peso en hexano). El reactor se cargó con 3,27 ml de disolución de n-butil-litio, seguido de 1,10 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y después de ~33 minutos, la temperatura del lote subió a ~63,2ºC. Después de ~30 minutos adicionales, el cemento de polímero se transfirió a botellas de vidrio. Una porción se terminó con isopropanol (ejemplo 59, control), mientras que la otra se hizo reaccionar con una disolución de 3-(TBDMSO)BA 1,0 M (del ejemplo 12) en hexano; las botellas de muestra se agitaron en un baño a 50ºC durante ~30 minutos. A la última se añadió disolución de TBAF (relación molar ~6:5 respecto al iniciador) antes de agitación durante otra hora a temperatura ambiente; esta muestra comparativa se designa como ejemplo 60 más adelante.

Se repitió esencialmente la polimerización anterior, usando las siguientes cantidades de reaccionantes y aditivos:

hexano	-	1,62 kg
disolución de estireno	-	0,41 kg
disolución de butadieno (22,2%)	-	2,45 kg
n-butil-litio	-	3,10 ml
disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano	-	1,10 ml

Después de -35 minutos, la temperatura del lote subió a □62,5°C. Después de ~30 minutos adicionales, se aisló una porción del cemento y se hizo reaccionar con una disolución 1,0 M de 4-(TBDMSO)BAPH (de ejemplo 14) en hexano, controlando la cantidad de piperidina de modo que, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, la relación molar era ~1:1; esta botella se agitó en un baño a 50°C durante -30 minutos. A la mitad de esta mezcla se añadió disolución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto al iniciador), y esta muestra (ejemplo 62) se rotó en un baño de agua a 25°C durante aproximadamente 1 h. La versión protegida (no hidrolizada de TBAF) se designa como ejemplo 61.

Se repitió esencialmente otra vez la polimerización anterior, usando las siguientes cantidades de reaccionantes y aditivos:

hexano	-	1,62 kg
disolución de estireno	-	0,41 kg
disolución de butadieno (22,2%)	-	2,45 kg
n-butil-litio	-	3,29 ml
disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano	-	1,10 ml

Después de ~34 minutos, la temperatura del lote subió a ~62,6ºC. Después de ~30 minutos adicionales, se aisló una porción del cemento y se hizo reaccionar con una disolución 1,0 M de 3-(TBDMSO)BAPH (del ejemplo 16) en hexano, controlando la cantidad de piperidina de modo que, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, la relación molar era ~1:1; esta botella se agitó en un baño a 50°C durante ~ 30 minutos. A la mitad de esta mezcla se añadió disolución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto al iniciador), y esta muestra (ejemplo 64) se rotó en un baño de agua a 25°C durante aproximadamente 1 h. La versión protegida (no hidrolizada de TBAF) se designa como ejemplo 63.

Se repitió esencialmente otra vez más la polimerización anterior, usando las siguientes cantidades de reaccionantes y aditivos:

hexano	-	1,62 kg
disolución de estireno	-	0,41 kg
disolución de butadieno (22,2%)	-	2,45 kg
n-butil-litio	-	3,27 ml
disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano	-	1,10 ml

Después de ~34 minutos, la temperatura del lote subió a ~62,5ºC. Después de ~30 minutos adicionales, se aisló una porción del cemento y se hizo reaccionar con una disolución 1,0 M de 3,4-(TBDMSO)BAPH (de ejemplo 17) en

hexano, controlando la cantidad de piperidina de modo que, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, la relación molar era ~1:1; esta botella se agitó en un baño a 50°C durante ~ 30 minutos. A la mitad de esta mezcla se añadió disolución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto al iniciador), y esta muestra (ejemplo 66) se rotó en un baño de agua a 25°C durante aproximadamente 1 h. La versión protegida (no hidrolizada de TBAF) se designa como ejemplo 65.

Los ejemplos 59-66 se inactivaron en isopropanol que contenía BHT y después se secaron en tambor. Las propiedades de estos polímeros se resumen a continuación en la tabla 13.

Tabla 13: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 59-66

	59	60	61	62	63	64	65	66
M_n (kg/mol)	127	126	135	135	125	125	126	129
M_w/Mn	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,06
M_p (kg/mol)	130	130	139	139	129	129	130	130
T_g (°C)	-37,0	-36,6	-38,2	-38,4	-38,1	-37,9	-37,3	-36,5
acoplamiento (%)	1,40	0,74	0	0	0	0	0	5,47

Ejemplos 67-82: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando las formulaciones de las tablas 1a y 1b anteriores, se prepararon compuestos elastómeros vulcanizables que contenían cargas de refuerzo, a partir de los polímeros de los ejemplos 59-66. Los compuestos se curaron durante ~15 minutos a 171°C para proporcionar los vulcanizados 67-82, respectivamente.

Los resultados del ensayo físico en los vulcanizados resultantes se resumen a continuación en las tablas 14 y 15. Para la sección de "barrido de temperatura" las filas superiores de datos son mediciones a 0ºC, mientras que las filas inferiores son de mediciones a 60ºC.

También se recogieron resultados detallados del ensayo de barrido de la deformación (tan δ). La tendencia general en los resultados era la siguiente:

negro de carbón 67 < 68 << 73 ≈ 69 < 70 < 71 << 72 < 74

sílice 75 ≈ 76 < 81 ≈ 77 < 78 ≈ 79 < 80 << 82

Tabla 14: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 67-74 (negro de carbón)

polímero sintético (ejemplo nº)	67	68	69	70	71	72	73	74
	59	60	61	62	63	64	65	66
Caucho combinado (%)	11,3	12,7	26,1	25,3	25,4	28,4	23,0	27,4
MDR2000 a 171°C (final)								
M_L (kg·cm)	0,90	0,95	1,19	1,25	1,09	1,15	0,99	1,16
M_H (kg·cm)	17,72	18,63	17,08	17,00	16,80	16,68	16,13	16,05
t_{90} (min)	6,26	8,05	5,50	6,04	5,85	616	6,40	7,72
ML_{1+4} a 100°C (final)	20,9	22,7	36,6	36,9	32,3	36,7	12,34	40,3
Dynatstat™ tan δ a 60°C (final)	0,2164	0,2080	0,1307	0,1279	0,1252	0,1094	0,1251	0,1044
Tracción a 23°C (final, sin curar)								
M_{50} (MPa)	1,74	1,78	1,65	1,64	1,62	1,57	1,68	1,63
M_{300} (MPa)	12,33	13,28	6,60	13,71	14,48	6,98	14,33	16,09
T_b (MPa)	16,8	18,8	20,8	15,8	16,9	18,3	14,9	15,3
E_b (%)	393	374	407	336	341	344	314	290

Tracción a 100°C (final, sin curar)								
M_{50} (MPa)	1,47	1,46	1,44	1,42	1,37	1,32	1,41	1,40
M_{200} (MPa)	6,76	7,11	7,75	7,38	7,28	7,40	7,01	7,59
T_b (MPa)	7,5	8,9	8,2	7,5	8,2	8,8	10,0	10,1
E_b (%)	219	241	214	204	218	225	261	244
Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)								
G' a 5% de deformación (MPa)	2,905	2,924	2,289	2,299	2,223	2,097	2,165	2,152
G" a 5% de deformación (MPa)	0,674	0,645	0,314	0,305	0,289	0,243	0,296	0,246
Tan	0,2322	0,2206	0,1373	0,1325	0,1299	0,1159	0,1367	0,1143
ΔG' (MPa)	3,651	3,467	1,000	0,944	0,835	0,629	0,796	0,632
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)								
G' (MPa)	15,733	15,995	11,745	11,661	10,992	10,027	11,673	9,995
	6,010	6,070	4,757	4,643	4,382	4,167	4,419	4,197
G" (MPa)	6,021	6,063	4,268	4,248	4,102	3,682	4,398	3,901
	1,249	1,221	0,758	0,717	0,646	0,536	0,716	0,543
tan δ	0,3803	0,3760	0,3608	0,3614	0,3694	0,3636	0,3736	0,3861
	0,2078	0,2012	0,1594	0,1543	0,1475	0,1286	0,1621	0,1292
tan δ máxima (°C)	0,77	0,78	0,85	0,85	0,88	0,92	0,86	0,92

Tabla 15: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 75-82 (sílice)

	75	76	77	78	79	80	81	82
polímero sintético (ejemplo nº)	59	60	61	62	63	64	65	66
Caucho combinado (%)	19,8	27,8	26,7	26,0	24,9	22,6	27,5	35,8
MDR2000 a 171°C (final)								
M_L (kg·cm)	2,40	1,86	2,46	2,01	1,90	1,88	1,60	1,54
M_H (kg·cm)	26,59	24,74	25,05	24,16	23,46	23,17	22,44	20,41
t_{90} (min)	8,74	5,80	6,57	5,82	5,69	4,72	5,23	4,58
ML1+4 a 100°C (final)	19,9	22,1	12,63	27,0	27,0	2,05	24,3	32,1
Dynatstat™ tan δ a 60°C (final)	0,1121	0,1114	0,1014	0,1005	0,0987	0,0878	0,1032	0,0727
Tracción a 23°C (final, sin curar)								
M_{50} (MPa)	1,90	1,82	1,76	1,75	1,67	1,75	1,90	1,84
M_{200} (MPa)	7,62	8,12	7,54	7,45	7,22	7,92	8,25	8,99
T_b (MPa)	11,4	12,3	12,8	10,2	11,3	12,1	12,2	13,5
E_b (%)	274	271	292	251	275	270	266	266
Tracción a 100°C (final, sin curar)								
M_{50} (MPa)	1,74	1,69	1,68	1,70	1,66	1,71	1,76	1,62
M_{100} (MPa)	3,08	3,12	3,02	3,11	3,03	3,21	3,32	3,21
T_b (MPa)	6,7	6,7	6,5	6,4	6,9	6,6	7,1	7,2
E_b (%)	200	188	191	185	199	181	191	188

Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)								
G' a 5% de deformación (MPa)	4,885	3,597	3,321	3,371	3,226	3,326	3,446	2,451
G" a 5% de deformación (MPa)	0,687	0,529	0,451	0,424	0,405	0,388	0,477	0,223
tan δ	0,1406	0,1469	0,1358	0,1258	0,1256	0,1168	0,1383	0,0911
ΔG' (MPa)	5,401	3,544	2,846	2,714	2,498	2,399	3,071	0,866
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)								
G' (MPa)	17,576	15,769	15,680	16,066	15,777	15,632	14,723	12,163
	9,479	8,751	8,902	8,602	8,657	8,453	7,617	6,436
G" (MPa)	4,823	4,826	4,493	4,524	4,420	4,590	4,321	3,833
	1,132	1,103	1,044	1,005	0,966	0,897	0,879	0,625
tan δ	0,2734	0,3050	0,2856	0,2806	0,2790	0,2927	0,2920	0,3134
	0,1194	0,1260	0,1173	0,1168	0,1115	0,1060	0,1153	0,0971
tan δ máxima (°C)	0,73	0,73	0,72	0,72	0,73	0,73	0,74	0,79

Los datos de las tablas anteriores muestran que los interpolímeros de SBR funcionales con hidrazina presentan una excelente interacción con la carga de negro de carbón en formas tanto protegida como hidrolizada, mientras que solo esta última presenta excelente interacción con la carga de sílice (como se pone de manifiesto por la disminución de tan δ a alta temperatura, reducción de ΔG', aumento de tan δ a baja temperatura, etc.).

Ejemplos 83-87: Copolímeros de estireno/butadieno funcionalizados con hidroxiaril-oximas

A un reactor purgado con N_2 equipado con un agitador, se añadieron 1,69 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno, y 2,39 kg de disolución de butadieno (22,8% en peso en hexano). El reactor se cargó con 2,90 ml de disolución de n-butil-litio (1,70 M en hexano), seguido de 1,10 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y después de -33 minutos, la temperatura del lote subió a ~62,2ºC. Después de ~30 minutos adicionales, el cemento polimérico (ejemplo 83, control) se terminó con isopropanol y se secó en tambor.

Se repitió el procedimiento anterior. Después de ~33 minutos, la temperatura del lote subió a ~62,5ºC. Después de ~30 minutos adicionales, se añadió una disolución de 3,4-(TBDMSO)BOx(TBDMSO) 1,0 M (del ejemplo 18) en hexano, controlando la cantidad de oxima de modo que, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, la relación molar era ~1:1; esta botella se agitó en un baño a 50°C durante ~ 30 minutos. El cemento polimérico se sacó del reactor a botellas de vidrio secas, con disolución de TBAF (relación molar ~6:5 respecto a 3,4-(TBDMSO)BOx(TBDMSO)), y esta muestra (ejemplo 85) se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 h. La versión protegida (no hidrolizada de TBAF) se designa como ejemplo 84. El contenido de cada botella se vertió en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Se repitió esencialmente la polimerización anterior, usando las siguientes cantidades de reaccionantes y aditivos:

hexano	-	1,62 kg
disolución de estireno	-	0,41 kg
disolución de butadieno (22,2%)	-	2,45 kg
n-butil-litio	-	3,10 ml
disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano	-	1,10 ml

Después de ~33 minutos, la temperatura del lote subió a ~63ºC. Después de ~30 minutos adicionales, se aisló una porción del cemento y se hizo reaccionar con una disolución de 2-(TBDMSO)BOx-(TBDMSO) 1,0 M (del ejemplo 19) en hexano, controlando la cantidad de oxima de modo que, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, la relación molar era ~1:1; esta botella se agitó en un baño a 50°C durante ~ 30 minutos. A la mitad de esta mezcla se añadió disolución de TBAF (relación molar ~6:5 molar con respecto a la oxima), y esta muestra (ejemplo 87) se agitó

a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 h. La versión protegida (no hidrolizada de TBAF) se designa como ejemplo 86. El contenido de cada botella se vertió en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Las propiedades de estos polímeros se resumen a continuación en la tabla 16.

Tabla 16: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 83-87

	83	84	85	86	87
M_n (kg/mol)	139	226	277	165	131
M_w/M_n	1,06	1,13	1,28	2,20	3,58
M_p (kg/mol)	146	279	285	297	294
T_g (°C)	-33,9	-33,6	-32,8	-34,4	-34,9
acoplamiento (%)	2,56	82,89	89,14	84,07	83,29

Ejemplos 88-97: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando las formulaciones de las tablas 1a y 1b anteriores, se prepararon compuestos elastómeros vulcanizables que contenían cargas de refuerzo, a partir de los polímeros de los ejemplos 82-87. Los compuestos se curaron durante ~15 minutos a 171°C para proporcionar los vulcanizados 88-92 (negro de carbón) y 93-97 (sílice), respectivamente.

Los resultados del ensayo físico en los vulcanizados resultantes se resumen a continuación en las tablas 17 y 18. para la sección de "barrido de temperatura" las filas superiores de datos son mediciones a 0ºC, mientras que las filas inferiores son de mediciones a 60ºC.

También se recogieron resultados detallados del ensayo de barrido de la deformación (tan δ). La tendencia general en los resultados era la siguiente:

negro de carbón 88 << 91 < 89 ≈ 90 < 92

sílice 93 << 94 < 96 < 97 << 95

Tabla 17: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 88-92 (negro de carbón)

	88	89	90	91	92
polímero sintético (ejemplo nº)	83	84	85	86	87
Caucho combinado con carga (%)	11,7	22,8	29,6	23,6	28,7
MDR2000 a 171°C (final)					
M_L (kg·cm)	1,02	3,26	3,21	2,84	3,35
M_H (kg·cm)	17,86	18,07	18,33	18,35	18,09
t_{90} (min)	7,04	7,15	8,88	7,133	4,06
ML_{1+4} a 130°C (final)	2,05	87,0	82,3	80,0	82,6
Dynatstat™ tan δ a 60°C (final)	0,2126	0,1359	0,1241	0,1370	0,1309
Tracción a 23°C (final, sin curar)					
M_{50} (MPa)	1,73	1,54	1,62	1,69	1,68
M_{200} (MPa)	7,68	6,98	8,50	8,49	9,80
T_b (MPa)	13,0	13,1	12,9	12,8	13,0
E_b (%)	298	311	274	106	244
Tracción a 100°C (final, sin curar)					
M50 (MPa)	1,48	1,38	1,42	1,44	1,55
M100 (MPa)	2,84	2,56	2,84	2,76	3,20
T_b (MPa)	6,9	5,7	7,0	6,6	6,2
E_b (%)	204	182	189	191	161

Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)					
G' a 5% de deformación (MPa)	3,104	2,425	2,555	2,463	2,407
G" a 5% de deformación (MPa)	0,665	0,336	0,330	0,327	0,317
tan δ	0,2142	0,1384	0,1292	0,1329	0,1318
ΔG' (MPa)	3,88	1,32	1,24	1,38	1,31
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)					
G' (MPa)	17,080	11,179	13,805	13,769	11,289
	6,216	4,556	5,308	5,267	4,667
G" (MPa)	7,200	4,888	6,122	6,242	5,144
	1,319	0,644	0,869	0,833	0,585
tan δ	0,4195	0,4338	0,4401	0,4493	0,4530
	0,2122	0,1413	0,1636	0,1581	0,1252
tan δ máxima (°C)	0,79	0,89	0,88	0,85	0,92

Tabla 18: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 93-97 (negro de carbón)

	93	94	95	96	97
polímero sintético (ejemplo nº)	83	84	85	86	87
Caucho combinado con carga (%)	18,6	27,2	32,3	25,9	34,2
MDR2000 a 171°C (final)					
M_L (kg·cm)	1,66	3,80	3,54	3,72	1,56
M_H (kg·cm)	23,38	24,55	22,92	24,83	22,58
t_{90} (min)	5,23	4,75	3,98	2,21	3,65
ML1+4 a 130°C (final)	22,5	69,0	66,4	64,7	59,1
Dynatstat™ tan δ a 60°C (final)	0,1117	0,0885	0,0872	0,0919	0,0821
Tracción a 23°C (final, sin curar)					
M_{50} (MPa)	2,01	1,90	1,92	1,91	2,09
M_{200} (MPa)	8,12	7,96	8,42	7,98	9,06
T_b (MPa)	11,9	13,2	12,6	11,8	12,4
E_b (%)	271	292	270	267	254
Tracción a 100°C (final, sin curar)					
M50 (MPa)	1,80	1,85	1,84	1,86	1,98
M100 (MPa)	3,35	3,40	3,50	3,41	3,82
T_b (MPa)	5,8	6,3	4,9	6,2	5,9
E_b (%)	167	174	137	174	151
Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)					
G' a 5% de deformación (MPa)	4,303	3,895	3,651	4,168	3,537
G" a 5% de deformación (MPa)	0,610	0,448	0,419	0,493	0,349
tan δ	0,1418	0,1151	0,1146	0,1182	0,0985
ΔG' (MPa)	4,854	3,388	3,046	3,848	2,333

Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)					
G' (MPa)	13,760	13,582	12,551	13,276	11,675
	7,258	7,197	6,710	7,139	6,109
G" (MPa)	4,515	4,098	3,935	4,493	4,034
	0,896	0,716	0,635	0,734	0,547
tan δ	0,3272	0,3016	0,3126	0,3372	0,3446
	0,1234	0,0995	0,0946	0,1028	0,0895
tan δ máxima (°C)	0,78	0,78	0,80	0,79	0,82

Los datos de las tablas anteriores muestran que los interpolímeros de SBR funcionalizados con hidroxilaril-oxima presentan una excelente interacción con cargas en partículas, en particular sílice, como se pone de manifiesto por la disminución de tan δ a alta temperatura, reducción de ΔG', aumento de tan δ a baja temperatura, aumentos significativos de caucho combinado, etc.

Ejemplos 98-103: Copolímeros de estireno/butadieno funcionalizados con hidroximil-azinas

A un reactor purgado con N_2 equipado con un agitador, se añadieron 1,55 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno, y 2,52 kg de disolución de butadieno (21,6% en peso en hexano). El reactor se cargó con 3,35 ml de disolución de n-butil-litio, seguido de 1,10 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y después de ~35 minutos, la temperatura del lote subió a ~64,3ºC. Después de ~30 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió a botellas de vidrio, una de las cuales se terminó con isopropanol (ejemplo 98, control) y la otra se hizo reaccionar con DMI 1,0 M en tolueno (ejemplo 99, comparativo). Se vertió cada muestra en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Se repitió esencialmente la polimerización anterior, usando las siguientes cantidades de reaccionantes y aditivos:

hexano	-	1,59 kg
disolución de estireno	-	0,41 kg
disolución de butadieno (21,9%)	-	2,49 kg
n-butil-litio	-	3,50 ml
disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano	-	1,10 ml

Después de ~34 minutos, la temperatura del lote subió a ~62,3ºC. Después de otros ~30 minutos adicionales, se aisló una porción del cemento y se hizo reaccionar con una disolución 1,0 M de 4-(TBDMSO)Az (del ejemplo 22) en hexano, controlando la cantidad de azina de modo que, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, la relación molar era ~1:1; esta botella se agitó en un baño a 50°C durante ~30 min. A la mitad de esta se añadió disolución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto a la azina) y esta muestra (ejemplo 101) se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 h. La versión protegida (no hidrolizada de TBAF) se designa como ejemplo 100. El contenido de cada botella se vertió en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Se repitió esencialmente otra vez la polimerización anterior, usando las siguientes cantidades de reaccionantes y aditivos:

hexano	-	1,61 kg
disolución de estireno	-	0,41 kg
disolución de butadieno (22,1%)	-	2,46 kg
n-butil-litio	-	3,51 ml
disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano	-	1,10 ml

Después de ~33 minutos, la temperatura del lote subió a 63,7ºC. Después de ~30 minutos adicionales, se aisló una porción del cemento y se hizo reaccionar con una disolución de 3,4-(TBDMSO)Az 1,0 M (del ejemplo 20) en hexano, controlando la cantidad de azina de modo que, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, la relación molar era ~1:1; esta botella se agitó en un baño a 50°C durante ~ 30 min. A la mitad de esta se añadió disolución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto a la azina) y esta muestra (ejemplo 103) se agitó a temperatura ambiente durante

aproximadamente 1 h. La versión protegida (no hidrolizada de TBAF) se designa como ejemplo 102. El contenido de cada botella se vertió en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Las propiedades de estos polímeros se resumen a continuación en la tabla 19.

Tabla 19: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 98-103

	98	99*	100	101	102	103
M_n (kg/mol)	123	64	160	127	149	135
M_w/M_n	1,03	1,38	1,57	1,13	1,40	1,19
M_p (kg/mol)	127	56	121	121	121	120
T_g (°C)	-37,1	-37,3	-35,9	-36,0	-36,4	-36,8
acoplamiento (%)	0	65,78	45,13	15,91	37,9	25,5
* Los polímeros funcionalizados con DMI tienden a reaccionar con los materiales de empaquetamiento de la columna GPC lo que afecta al tiempo de elución del polímero, distorsionando, por lo tanto, los resultados de peso molecular.						

Ejemplos 104-115: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando las formulaciones de las tablas 1a y 1b anteriores, se prepararon compuestos elastómeros vulcanizables que contenían cargas de refuerzo, a partir de los polímeros de los ejemplos 98-103. Los compuestos se curaron durante ~ 15 minutos a 171°C para proporcionar los vulcanizados 104-109 (negro de carbón) y 110-115 (sílice), respectivamente.

Los resultados del ensayo físico en los vulcanizados resultantes se resumen a continuación en las tablas 20 y 21; para la sección de "barrido de temperatura" las filas superiores de datos son mediciones a 0ºC, mientras que las filas inferiores son de mediciones a 60ºC.

También se recogieron resultados detallados del ensayo de barrido de la deformación (tan δ). La tendencia general en los resultados era la siguiente:

negro de carbón 104 << 108 < 106 < 107 < 105 < 109

sílice 110 < 114 << 112 < 113 << 111 << 115

Tabla 20: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 104-109 (negro de carbón)

	104	105	106	107	108	109
polímero sintético (ejemplo nº)	98	99	100	101	102	103
Caucho combinado (%)	3,50	24,83	30,81	24,12	28,38	30,27
MDR2000 a 171°C (final)						
M_L (kg·cm)	0,92	1,23	1,88	1,12	1,50	1,90
M_H (kg·cm)	17,14	15,78	15,36	16,62	15,17	16,76
t_{90} (min)	6,33	5,89	7,28	9,40	7,25	9,10
ML_{1+4} a 130°C (final)	23,7	39,7	42,8	33,8	36,4	57,1
Dynatstat™ tan δ a 60°C (final)	0,2120	0,1066	0,1536	0,1353	0,1543	0,919
Tracción a 23°C (final, sin curar)						
M_{50} (MPa)	1,76	1,62	1,56	1,62	1,71	1,78
M_{20} (MPa)	7,53	9,34	7,93	8,23	8,29	10,67
T_b (MPa)	17,2	16,5	15,7	14,5	19,0	15,9
E_b (%)	381	297	128	297	371	263

Tracción a 100°C (final, sin curar)						
M_{50} (MPa)	1,32	1,31	1,24	1,35	1,31	1,50
M200 (MPa)	2,60	2,77	6,65	7,10	6,90	4,06
T_b (MPa)	7,9	7,8	8,8	8,5	8,8	8,9
E_b (%)	235	196	243	226	239	200
Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)						
G' a 5% de deformación (MPa)	3,035	2,034	2,368	2,324	2,243	2,123
G" a 5% de deformación (MPa)	0,697	0,218	0,375	0,333	0,369	0,201
tan δ	0,2298	0,1072	0,1583	0,1431	0,1645	0,0945
ΔG' (MPa)	3,942	0,427	1,384	1,136	1,204	0,425
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)						
G' (MPa)	16,244	7,970	10,079	11,177	11,373	8,200
	5,837	3,340	4,093	4,606	4,376	3,721
G" (MPa)	6,287	3,312	3,864	4,059	4,582	3,205
	1,282	0,370	0,691	0,778	0,722	0,374
tan δ	0,3868	0,4153	0,3830	0,3625	0,3996	0,3866
	0,2196	0,1108	0,1689	0,1690	0,1649	0,1004
tan δ máxima (°C)	0,77	1,00	0,88	0,87	0,86	0,98

Tabla 21: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 110-115 (sílice)

	110	111	112	113	114	115
polímero sintético (ejemplo nº)	98	99	100	101	102	103
Caucho combinado con carga (%)	16,88	16,35	35,63	30,94	35,88	41,10
MDR2000 a 171°C (final)						
ML (kg·cm)	0,92	1,23	2,46	2,01	1,90	1,88
MH (kg·cm)	17,14	15,78	25,05	24,16	23,46	23,17
t90 (min)	6,33	5,89	6,57	5,82	5,69	4,72
ML1+4 a 130°C (final)	19,0	40,0	40,5	28,6	33,8	40,2
Dynatstat™ tan δ a 60°C (final)	0,1130	0,0823	0,1036	0,1044	0,1128	0,0688
Tracción a 23°C (final, sin curar)						
M_{50} (MPa)	1,93	1,90	2,03	1,95	1,84	1,85
M200 (MPa)	7,70	8,59	8,57	8,34	8,07	9,83
T_b (MPa)	13,4	13,2	12,5	12,8	13,1	12,3
E_b (%)	309	277	249	274	275	233
Tracción a 100°C (final, sin curar)						
M_{50} (MPa)	2,03	1,96	1,80	1,82	1,62	1,72
M100 (MPa)	3,68	3,74	3,48	3,52	3,06	3,53
T_b (MPa)	7,2	6,8	6,5	6,0	6,6	6,7
E_b (%)	187	167	178	164	189	163

Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)						
G' a 5% de deformación (MPa)	4,598	3,299	3,995	3,708	3,510	2,486
G" a 5% de deformación (MPa)	0,668	0,341	0,509	0,451	0,505	0,198
tan δ	0,1452	0,1032	0,1274	0,1216	0,1440	0,0796
ΔG' (MPa)	5,112	1,912	3,125	2,674	3,248	0,799
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)						
G' (MPa)	14,957	12,059	14,442	14,485	13,959	10,465
	7,969	6,705	7,084	7,179	7,343	5,568
G" (MPa)	4,326	3,818	4,761	4,773	4,238	3,486
	0,965	0,701	0,805	0,824	0,873	0,470
tan δ	0,2876	0,3146	0,3269	0,3269	0,3023	0,3312
	0,1210	0,1045	0,1135	0,1148	0,1189	0,0843
tan δ máxima (°C)	0,75	0,79	0,76	0,76	0,75	0,82

Los datos de las tablas anteriores muestran que los interpolímeros de SBR funcionalizados con hidroxilaril-azina presentan una excelente interacción con cargas en partículas, en particular sílice, como se pone de manifiesto por la disminución de tan δ a alta temperatura, reducción de ΔG', aumento de tan δ a baja temperatura, aumentos significativos de caucho combinado, etc. Además, estos interpolímeros funcionalizados presentan mejor resistencia a la fluencia en frío con respecto a un interpolímero funcionalizado con DMI equivalente.

Ejemplos 116-123: Copolímeros de estireno/butadieno funcionalizados con hidroxiaril-iminas

A un reactor purgado con N_2 equipado con un agitador, se añadieron 3,81 kg de hexano, 1,10 kg de disolución de estireno (34,5% en peso en hexano) y 7,74 kg de disolución de butadieno (19,7% en peso en hexano). El reactor se cargó con ~9,5 ml de disolución de n-butil-litio (1,67 M en hexano), seguido de ~3,5 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50ºC y después de que la temperatura del lote subiera a ~62°C, se dejó que la polimerización avanzara durante ~60 min adicionales. Después de enfriar el cemento de polímero a temperatura ambiente, las muestras se transfirieron a botellas de vidrio, que se procesaron como sigue:

Ejemplo 116 - vertido en isopropanol que contenía BHT.

Ejemplo 117 - disolución de 3,4-(BTBSO)PhCH=NPr 1,0 M (del ejemplo 23) en hexano añadida, controlando la cantidad de imina de modo que la relación molar, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, era ~1:1.

Ejemplo 118 - disolución de 3,5-(BTBSO)PhCH=NPr 1,0 M (del ejemplo 24) en hexano añadida, controlando la cantidad de imina de modo que la relación molar, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, era ~1:1.

Ejemplo 119 - disolución de 2,4-(BTBSO)PhCH=NPr 1,0 M (del ejemplo 25) en hexano añadida, controlando la cantidad de imina de modo que la relación molar, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, era ~1:1.

Ejemplo 120 - disolución de 2,3-(BTBSO)PhCH=NPr 1,0 M (del ejemplo 26) en hexano añadida, controlando la cantidad de imina de modo que la relación molar, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, era ~1:1.

Ejemplo 121 - disolución de 2,5-(BTBSO)PhCH=NPr 1,0 M (del ejemplo 27) en hexano añadida, controlando la cantidad de imina de modo que la relación molar, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, era ~1:1.

Ejemplo 122 - disolución de 2,4,5-(BTBSO)PhCH=NPr 1,0 M (del ejemplo 28) en hexano añadida, controlando la cantidad de imina de modo que la relación molar, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, era ~1:1.

Ejemplo 123 - disolución de 3,4,5-(BTBSO)PhCH=NPr 1,0 M (del ejemplo 29) en hexano añadida, controlando la cantidad de imina de modo que la relación molar, con respecto a la cantidad del iniciador butil-litio, era ~1:1.

Cada una de las botellas de los ejemplos 117-123 se agitó a 50°C durante ~30 minutos antes de añadir la disolución de TBAF (relación molar ~5:2 con respecto al iniciador) y después se rotaron en un baño de agua a 25°C durante ~2 horas antes de ser coagulado en isopropanol que contenía BHT.

Cada uno de los cementos poliméricos de los ejemplos 116-123 se secó con tambor. Las propiedades de estos dos polímeros se proporcionan a continuación en la tabla 22, donde los porcentajes de microestructura 1,2 se basan en la cantidad total de butadieno usada.

Como puede verse a partir de una comparación de los resultados del ensayo de fluencia en frío, los interpolímeros de estireno/butadieno funcionalizados por reacción con compuestos de polihidroxiaril-imina presentan resistencia significativamente mejorada a la fluencia en frío con respecto a un SBR esencialmente idéntico sin dicha funcionalización terminal.

Tabla 22: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 116-123

	116	117	118	119	120	121	122	123
M_n (kg/mol)	122	131	131	136	126	168	161	148
M_w/M_n	1,05	1,20	1,21	1,19	1,10	1,41	1,57	1,27
M_p (kg/mol)	126	124	125	127	126	128	128	127
Estireno total (%)	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4
Estireno bloqueado (%)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Microestructura 1,2 (%)	58,9	58,9	58,9	58,9	58,9	58,9	58,9	58,9
Flujo en frío (mm)	2,32	3,67	4,48	3,23	2,66	4,04	4,34	3,65

Ejemplos 124-139: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando las formulaciones de las tablas 1a y 1b anteriores, se prepararon compuestos elastómeros vulcanizables que contenían cargas de refuerzo, a partir de los polímeros de los ejemplos 116-123. Los compuestos se curaron durante ~ 15 minutos a 171°C para proporcionar los vulcanizados 124-131 (negro de carbón) y 132-139 (sílice), respectivamente.

Los resultados del ensayo físico en los vulcanizados resultantes se resumen a continuación en las tablas 23 y 24; para la sección de "barrido de temperatura" las filas superiores de datos son mediciones a 0ºC, mientras que las filas inferiores son de mediciones a 60ºC.

También se recogieron resultados detallados del ensayo de barrido de la deformación (tan δ). La tendencia general en los resultados era la siguiente:

negro de carbón 124 << 128 < 131 ≈ 127 < 126 ≈ 130 < 125 ≈ 129

sílice 132 << 135 << 139 < 136 < 134 ≈ 138 < 133 ≈ 137

Tabla 23: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 124-131 (negro de carbón)

	124	125	126	127	128	129	130	131
polímero sintético (ejemplo nº)	116	117	118	119	120	121	122	123
MDR2000 a 171°C (final)								
M_L (kg·cm)	0,83	1,21	1,06	1,04	1,00	1,62	1,58	1,31
M_H (kg·cm)	17,23	17,53	18,38	18,12	17,31	17,17	17,25	17,75
t_{50} (min)	2,87	1,68	1,66	1,83	2,13	1,73	1,59	1,79
t90 (min)	9,62	9,68	10,30	10,28	8,52	9,95	10,63	10,50
ML_{1+4} a 130°C (final)	19,7	36,4	33,3	29,3	27,8	43,2	41,3	36,1
Dynatstat™ tan δ a 60°C (final)	0,2184	0,1165	0,1173	0,1400	0,1552	0,1136	0,1165	0,1384
Tracción a 23°C (final, sin curar)								
M_{50} (MPa)	1,23	1,06	1,12	1,15	1,16	1,06	1,08	1,14
M_{300} (MPa)	5,85	6,54	7,07	6,55	6,33	6,84	6,93	6,46
T_b (MPa)	15,4	19,8	18,5	15,8	18,6	18,0	16,4	16,6
E_b (%)	672	672	609	576	698	599	554	610

Tracción a 100°C (final, sin curar)								
M_{50} (MPa)	0,88	0,90	0,99	0,98	0,86	0,91	0,90	0,92
M_{200} (MPa)	3,10	3,55	3,87	3,74	3,32	3,73	3,65	3,60
T_b (MPa)	7,4	8,5	8,7	8,6	7,7	7,7	7,5	9,2
E_b (%)	417	388	372	392	389	344	346	422
Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)								
G' a 5% de deformación (MPa)	2,92	2,15	2,22	2,24	2,32	2,19	2,17	2,31
G" a 5% de deformación (MPa)	0,71	0,26	0,28	0,33	0,38	0,26	0,27	0,34
tan δ	0,2432	0,1193	0,1263	0,1475	0,1628	0,1208	0,1248	0,1487
ΔG' (MPa)	4,04	0,71	0,81	1,01	1,34	0,74	0,79	1,21
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)								
G' (MPa)	16,45	10,10	10,69	11,95	13,04	9,63	8,93	12,15
	5,19	3,59	3,82	4,13	4,38	1,56	3,31	4,14
G" (MPa)	7,57	2,31	5,30	5,81	6,20	4,97	4,59	5,87
	1,22	0,54	0,60	0,76	0,88	0,48	0,42	0,76
tan δ	0,4591	0,5015	0,4939	0,4858	0,4739	0,5143	0,5133	0,4817
	0,2351	0,1493	0,1574	0,1849	0,2007	0,1387	0,1276	0,1822

Tabla 24: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 132-139 (sílice)

	132	133	134	135	136	137	138	139
polímero sintético (ejemplo nº)	116	117	118	119	120	121	122	123
MDR2000 a 171°C (final)								
M_L (kg·cm)	1,51	1,38	1,55	1,54	1,36	2,07	1,97	1,94
M_H (kg·cm)	23,82	21,78	23,44	23,82	22,90	23,43	23,23	24,39
t_{50} (min)	2,68	2,24	2,32	2,43	2,40	2,26	2,35	2,34
t_{90} (min)	8,02	6,42	7,15	6,71	6,61	6,30	7,07	6,35
ML_{1+4} a 130°C (final)	17,3	30,7	29,8	24,0	26,0	37,6	35,6	31,9
Dynatstat™ tan δ a 60°C (final)	0,1249	0,0772	0,0809	0,1081	0,0919	0,0783	0,0807	0,0865
Tracción a 23°C (final, sin curar)								
M_{50} (MPa)	1,81	1,61	1,82	1,84	1,77	1,75	1,78	1,96
M_{300} (MPa)	9,28	11,27	11,49	10,96	10,97	11,54	11,37	11,44
T_b (MPa)	12,4	14,8	13,7	14,5	15,0	13,9	14,7	14,3
E_b (%)	355	412	373	376	386	347	368	355
Tracción a 100°C (final, sin curar)								
M_{50} (MPa)	1,74	1,71	1,83	1,79	1,76	1,82	1,80	1,89
M_{200} (MPa)	6,14	6,47	6,58	6,31	6,45	5,42	6,66	6,40
T_b (MPa)	6,1	6,4	6,7	6,6	7,0	7,1	7,0	6,5
E_b (%)	202	198	203	208	217	208	209	193

Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)								
G' a 5% de deformación (MPa)	4,34	2,69	2,86	3,38	3,04	3,05	3,09	3,24
G" a 5% de deformación (MPa)	0,66	0,26	0,29	0,45	0,33	0,29	0,31	0,36
tan δ	0,1532	0,0955	0,1000	0,1328	0,1081	0,0937	0,1013	0,1119
ΔG' (MPa)	4,65	1,03	1,26	2,65	1,58	1,27	1,44	1,88
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)								
G' (MPa)	16,14	11,54	12,79	14,00	13,00	11,63	11,44	14,17
	7,15	5,25	6,04	6,47	5,82	5,29	5,20	6,20
G" (MPa)	6,31	5,27	5,53	5,85	5,63	5,38	5,23	6,02
	0,96	0,57	0,65	0,81	0,72	0,54	0,51	0,70
tan δ	0,3911	0,4566	0,4320	0,4176	0,4333	0,4624	0,4574	0,4250
	0,1342	0,1081	0,1070	0,1244	0,1229	0,1013	0,0982	0,1132

Los datos de las tablas anteriores muestran que los interpolímeros de SBR funcionalizados con hidroxilaril-imina presentan una excelente interacción con cargas en partículas, como se pone de manifiesto por la disminución de tan δ a alta temperatura, reducción de ΔG', aumento de tan δ a baja temperatura, etc.

Ejemplos 140-141: Síntesis de cis-1,4 polibutadienos (no modificados)

Se llevaron a cabo polimerizaciones separadas para proporcionar dos cis-1,4-polibutadienos de control: Las cantidades de componentes reaccionantes y catalíticos usados se resumen en la siguiente tabla. (Las concentraciones de las disoluciones de butadieno eran 22,4% para el ejemplo 140 y 21,6% para el ejemplo 141, ambas en peso en hexano.)

Tabla 25: Cantidades de los materiales usados en las polimerizaciones

	140	141
Monómero y disolvente		
hexano (kg)	1,41	1,32
1,3-butadieno en hexano (kg)	2,86	2,99
Ingredientes del catalizador		
metilaluminoxano 1,45 M en tolueno (ml)	17,6	14,7
1,3-butadieno en hexano (g)	3,6	3,2
versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano (ml)	0,48	0,40
hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano (ml)	5,37	4,48
cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano (ml)	1,02	0,85

Los ingredientes del catalizador se combinaron en una botella de 200 ml purgada durante □15 minutos antes de cargarlos en un reactor grande que contenía hexano y monómero. La camisa del reactor se calentó mediante agua a 60°C.

Después, las polimerizaciones se dejaron avanzar durante □60 min, los cementos de polímero se enfriaron a temperatura ambiente y se vertieron en isopropanol que contenía BHT.

Las características de los polímeros secados en tambor se resumen en la tabla 27.

Ejemplos 142-154: Síntesis de cis-1,4-polibutadienos modificados

El procedimiento de polimerización del ejemplo 140 se repitió. Después de enfriar el cemento polimérico a temperatura ambiente, se transfirieron porciones a botellas purgadas para reacciones de funcionalización separadas (proporcionando el ejemplo 142 una comparación):

Ejemplo 142 - 0,5 M DEAB en tolueno (0,6 ml/100 g de cemento)

Ejemplo 143 - 1,0 M 2-TMSO-BN (ejemplo 7) en hexano (0,3 ml/100 g de cemento)

Ejemplo 144 - 1,0 M 3-TMSO-BN (ejemplo 8) en hexano (0,3 ml/100 g de cemento)

Ejemplo 145 - 1,0 M 4-TMSO-BN (ejemplo 9) en hexano (0,3 ml/100 g de cemento)

Cada reacción de funcionalización se llevó a cabo durante ~30 minutos en un baño a 65°C antes de la disolución de TBAF (1,0 M en THF, 1,5 ml/100 g de cemento de polímero). Cada cemento polimérico se vertió en isopropanol que contenía BHT. Las características de estos polímeros funcionalizados se resumen a continuación en la tabla 27.

Se repitió esencialmente otra vez el procedimiento de los ejemplos 140-141. Las cantidades de componentes reaccionantes y catalíticos usados se resumen en la siguiente tabla. (Las concentraciones de las disoluciones de butadieno eran 22,2% en peso en hexano.)

Tabla 26: Cantidades de materiales usadas en las polimerizaciones

	Cantidades
Monómero y disolvente	
hexano (kg)	1,35
1,3-butadieno en hexano (kg)	2,88
Ingredientes del catalizador	
metilaluminoxano 1,45 M en tolueno (ml)	17,6
1,3-butadieno en hexano (g)	3,2
versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano (ml)	0,48
hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano (ml)	4,97
cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano (ml)	0,96

Después de dejar avanzar la polimerización durante □60 minutos, el cemento de polímero se enfrió a temperatura ambiente, se transfirieron porciones a botellas purgadas para reacciones de funcionalización separadas:

Ejemplo 146 - 1,0 M 3,4-TMSO-BN (ejemplo 5) en hexano (0,48 ml/100 g de cemento)

Ejemplo 147 - 1,0 M 3,5-TMSO-BN (ejemplo 6) en hexano (0,48 ml/100 g de cemento)

Cada reacción de funcionalización se llevó a cabo de forma similar a la de los ejemplos 142-145. Las características de estos polímeros funcionalizados se resumen a continuación en la tabla 27.

Tabla 27: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 140-147

	140	141	142	143	144	145	146	147
M_n (kg/mol)	120	141	122	82	114	116	107	116
M_w/M_n	1,72	1,62	1,61	2,06	1,62	1,60	2,74	2,13
M_p	163	204	165	160	165	164	147	148
contenido de enlaces cis 1,4 (%)	93,3	94,9	92,9	92,9	92,9	92,9	92,3	92,3
contenido de enlaces trans 1,4 (%)	6,1	4,5	6,5	6,5	6,5	6,5	7,1	7,1
contenido de enlaces 1,2 (%)	0,55	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,60	0,60
Mooney de la goma, ML_{1+4} a 100°C	20,2	36,6	20,4	51,8	45,5	42,8	60,2	44,0
Grosor de la muestra de la fluencia en frío (mm)	1,58	1,99	1,57	2,50	2,41	2,46	3,28	3,19

Se repitió otra vez esencialmente el procedimiento de los ejemplos 140-141, usando 1,39 kg de hexano y 2,84 kg de disolución de 1,3-butadieno (22,5% en peso en hexano), y la composición del catalizador se hizo usando la misma receta expuesta antes en la tabla 26. Después de dejar avanzar la polimerización durante □60 minutos, el cemento de polímero se enfrió a temperatura ambiente antes de transferir porciones a botellas purgadas para reacciones de funcionalización separadas (siendo cada disolución que contenía agente de funcionalización 1,0 M en hexano y añadiéndose en una relación de 0,48 ml por 100 g cemento de polímero):

Ejemplo 148 - 3,4-(BTBSO)PhCH=NPr (Ejemplo 23)

Ejemplo 149 - 3,5-(BTBSO)PhCH=NPr (Ejemplo 24)

Ejemplo 150 - 2,4-(BTBSO)PhCH=NPr (Ejemplo 25)

Ejemplo 151 - 2,3-(BTBSO)PhCH=NPr (Ejemplo 26)

Ejemplo 152 - 2,5-(BTBSO)PhCH=NPr (Ejemplo 27)

Ejemplo 153 - 2,4,5-(TTBSO)PhCH=NPr (Ejemplo 28)

Ejemplo 154 - 3,4,5-(TTBSO)PhCH=NPr (Ejemplo 29)

Cada reacción de funcionalización se llevó a cabo de forma similar a la de los ejemplos 142-145. Las características de estos polímeros funcionalizados se resumen a continuación en la tabla 28, en la que "t80" representa el tiempo necesario para alcanzar una viscosidad que es 80% mayor del mínimo.

Tabla 28: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 148-154

	148	149	150	151	152	153	154
M_n (kg/mol)	117	134	130	122	132	148	126
M_w/M_n	1,66	2,33	2,20	1,87	2,13	2,35	1,89
M_p	167	182	181	177	182	201	181
contenido de enlaces cis 1,4 (%)	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6
contenido de enlaces trans 1,4 (%)	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
contenido de enlaces 1,2 (%)	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
Mooney de la goma, ML1+4 a 100°C	12,34	45,6	28,0	25,6	28,1	41,8	23,1
t50 (minutos)	1,97	2,37	1,96	1,66	1,79	2,25	1,89
Grosor de la muestra de la fluencia en frío (mm)	2,34	2,89	2,08	1,82	1,97	3,03	2,01

Ejemplos 155-169: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando la formulación expuesta antes en la tabla 1e, se prepararon compuestos cargados a partir de los polibutadienos de los ejemplos 140-154 respectivamente. Todos los compuestos se curaron durante □15 minutos a 171°C para proporcionar los vulcanizados.

Las propiedades físicas de los vulcanizados preparados a partir de los compuestos que usan los polibutadienos de los ejemplos 140-147 se resumen a continuación en la tabla 29, mientras que las propiedades físicas de los vulcanizados preparados a partir de los compuestos que usan los polibutadienos de los ejemplos 148-154 se resumen en la tabla 30.

Tabla 29: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 155-162

	155	156	157	158	159	160	161	162
polímero sintético (ejemplo nº)	140	141	142	143	144	145	146	147
MDR2000 a 145°C (final)								
M_L (kg·cm)	2,34	3,02	2,46	2,40	2,48	2,47	3,30	2,75
M_H (kg·cm)	20,10	21,69	19,22	20,75	2029	20,65	21,08	20,10
t_{50} (min)	5,90	5,61	5,67	5,58	5,50	5,54	5,71	5,62
t_{90} (min)	9,14	8,91	8,99	8,60	8,49	8,80	9,07	9,01
ML_{1+4} a 130°C (final)	42,9	57,1	46,5	43,8	46,3	47,9	61,9	53,8
t5 (min)	8,62	8,03	8,48	8,47	8,37	8,40	8,77	9,25
Dynatstat™ tan δ a 50°C (final)	0,1348	0,1112	0,1076	0,1162	0,1093	0,1037	0,0884	0,0889

Tracción a 23°C (final, sin curar)								
M_{300} (MPa)	9,58	10,10	10,44	10,07	10,28	10,71	9,56	10,62
T_b (MPa)	12,07	13,26	13,80	13,03	12,93	13,57	14,69	12,37
E_b (%)	358	369	369	365	358	358	412	335
Tracción a 100°C (final, sin curar)								
M_{200} (MPa)	4,72	4,97	5,22	5,14	5,32	5,41	4,91	5,28
T_b (MPa)	7,41	6,25	7,50	3,42	7,38	8,22	7,94	7,51
E_b (%)	301	246	273	282	264	283	306	106
Barrido de deformación (50°C, 15 Hz, final)								
G' a 3% de deformación (MPa)	3,50	3,51	3,23	3,38	3,30	3,42	3,47	3,41
ΔG' (MPa)	3,19	2,94	2,40	2,71	2,44	2,50	2,24	2,26
tan δ a 3% de deformación	0,1477	0,1311	0,1278	0,1352	0,1296	0,1253	0,1033	0,1089
Δ tan δ	0,0761	0,0677	0,0596	0,0654	0,0602	0,0566	0,0469	0,0468

Tabla 30: Propiedades del compuesto y vulcanizado, ejemplos 163-169

	163	164	165	166	167	168	169
polímero sintético (ejemplo nº)	148	149	150	151	152	153	154
MDR2000 a 145°C (final)							
M_L (kg·cm)	3,08	3,18	3,01	2,73	2,88	3,51	2,79
M_H (kg·cm)	20,39	21,54	21,17	20,85	21,52	21,87	21,57
t_{50} (min)	3,59	2,38	2,54	2,56	2,53	2,41	2,46
t_{90} (min)	6,04	4,62	2,31	4,35	5,11	4,51	4,99
ML_{1+4} a 130°C (final)	65,8	98,9	83,3	77,7	81,8	106,8	77,7
t_5 (min)	5,47	4,00	4,24	4,22	4,21	3,96	4,27
Dynatstat™ tan δ a 50°C (final)	0,0915	0,1035	0,1134	0,1143	0,1128	0,1014	0,1112
Tracción a 23°C (final, sin curar)							
M_{300} (MPa)	10,42	11,20	11,11	10,84	10,40	11,78	9,73
T_b (MPa)	13,89	13,68	13,67	11,93	12,57	12,58	12,90
E_b (%)	371	352	353	128	349	319	374
Tracción a 100°C (final, sin curar)							
M_{200} (MPa)	5,12	5,50	5,56	5,27	2,31	6,05	4,85
T_b (MPa)	6,59	6,15	6,76	6,76	5,75	6,63	6,23
E_b (%)	250	222	240	252	225	220	251
Barrido de deformación (50°C, 15 Hz, final)							
G' a 3% de deformación (MPa)	2,92	3,29	3,53	3,55	3,66	3,77	3,58
ΔG' (MPa)	1,54	2,11	2,56	2,73	2,92	2,77	2,76
tan δ a 3% de deformación	0,1050	0,1156	0,1251	0,1252	0,1304	0,1159	0,1264
Δ tan δ	0,0443	0,0562	0,0612	0,0640	0,0678	0,0626	0,0657

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que proporciona un polímero funcionalizado que comprende permitir que un polímero con extremo activo reaccione con un compuesto que comprende un grupo arilo que comprende al menos un sustituyente OG_p unido directamente, donde G_p es un grupo protector, y un segundo tipo de sustituyente,

careciendo dicho segundo tipo de sustituyente de átomos de hidrógeno activos y siendo, o conectando dicho grupo arilo por, un resto que comprende un enlace múltiple de carbono a nitrógeno,

produciéndose dicha reacción de dicho compuesto con dicho polímero por dicho segundo tipo de sustituyente,

proporcionando así dicho polímero funcionalizado.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho polímero con extremo activo se proporciona a partir de una disolución que comprende un compuesto iniciador y uno o más tipos de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un tipo de polieno y opcionalmente al menos un tipo de compuesto vinílico aromático, en donde se permite que dicho compuesto iniciador inicie de forma aniónica la polimerización de dichos monómeros etilénicamente insaturados.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde dicho uno o más tipos de polieno comprenden al menos un tipo de dieno conjugado.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho polímero con extremo activo se proporciona por polimerización de uno o más tipos de monómeros de dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición de catalizador, que comprende un compuesto de lantánido, preparándose opcionalmente dicha composición de catalizador a partir de una o más de las siguientes combinaciones de ingredientes:

(a) un compuesto de lantánido, un agente alquilante y un compuesto que contiene halógeno,

(b) un compuesto de lantánido halogenado y un agente alquilante,

(c) un compuesto de lantánido y un agente alquilante halogenado,

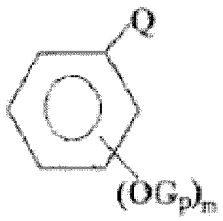
(d) un compuesto de lantánido y un aluminoxano; y

(e) un compuesto de lantánido, un agente alquilante y un anión de no coordinación o precursor del mismo.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde G_p es un grupo trihidrocarbilsililo, siendo opcionalmente cada grupo hidrocarbilo un grupo alquilo lineal o ramificado.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho grupo arilo es un grupo fenilo.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde dicho compuesto tiene la fórmula general



donde

Q es un sustituyente que carece de átomos de hidrógeno activos y es, o conecta con dicho grupo fenilo por, un resto que comprende un enlace múltiple de carbono a nitrógeno, cada G_p es independientemente un grupo protector, y

m es un número entero de 1 a 5 inclusive.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde m es 2, estando cada uno de dichos dos grupos OG_p en átomos de C del anillo adyacentes de dichos grupo fenilo.

9. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde Q es un grupo nitrilo.

10. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde Q conecta dicho grupo fenilo por un resto que comprende un doble enlace de carbono a nitrógeno.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde Q se selecciona de

- CH=N-OG_p donde G_p es un grupo protector,

- CH=N-R_N donde R_N es un grupo cíclico unido al átomo de N de dicho doble enlace de carbono a nitrógeno por un átomo de N de amino terciario,

- CH=NR' donde R' es un resto hidrocarbilo, y

- CH=N-N=CHR^1 donde R^1 es un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido.

12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que además comprende hidrolizar dicho al menos un sustituyente OG_p directamente unido y, opcionalmente aislar dicho polímero funcionalizado.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, que además comprende mezclar dicho polímero funcionalizado con ingredientes que comprenden uno o más tipos de carga en partículas, para así proporcionar un compuesto de caucho.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde dicho uno o más tipos de carga en partículas comprenden al menos uno de negro de carbón o sílice.

15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, que además comprende vulcanizar dicho compuesto de caucho.