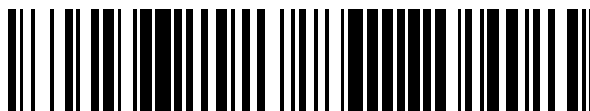


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 097**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08C 19/20 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01)

C08C 19/26 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/548 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2010 E 10776913 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2501559**

54 Título: **Polímero funcionalizado**

30 Prioridad:

16.11.2009 US 261431 P

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

10.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YAN, YUAN-YONG

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 475 097 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímero funcionalizado

Información sobre antecedentes

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

10 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. (Una reducción en la histéresis se determina comúnmente por una disminución en el valor $\tan \delta$ a una temperatura elevada, p.ej., 50° o 60°C. De manera inversa, el buen rendimiento de tracción en mojado se asocia comúnmente con un aumento en el valor $\tan \delta$ a una temperatura baja, p.ej., 0°C.)

15 La histéresis reducida y la tracción son, en gran medida, consideraciones competitivas: los neumáticos hechos de composiciones diseñadas para proporcionar una buena tracción en carretera normalmente presentan mayor resistencia a la rodadura y viceversa.

20 La(s) carga(s), polímero(s) y aditivos se eligen típicamente para proporcionar un compromiso o equilibrio aceptable de estas propiedades. 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 cargas puede ser mejorada aumentando su interacción con el (los) elastómero(s), lo que da como resultado comúnmente reducciones en la histéresis (véase anteriormente). 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.

25 Se usan a menudo diversos materiales elastoméricos en la fabricación de vulcanizados, tales como, p.ej., componentes de neumáticos. Además del caucho natural, algunos de los empleados más habitualmente incluyen el polibutadieno de alto cis, preparado a menudo por procedimientos que usan catalizadores, e interpolímeros de estireno/butadieno sustancialmente aleatorios, preparados a menudo por procedimientos que usan iniciadores aniónicos. Las funcionalidades que se pueden incorporar en polibutadieno de alto cis a menudo no pueden ser incorporadas en interpolímeros de estireno/butadieno iniciados aniómicamente y viceversa.

30 La solicitud de patente internacional WO 2008/076409 enseña la formación in situ de funcionalidades grandes, similares a partículas, sobre un término de un polímero vivo.

35 La solicitud de patente internacional WO 2007/120797 está dirigida a la síntesis secuencial de una pluralidad de polímeros funcionalizados, donde la funcionalidad terminal proporcionada a algunos de los polímeros interactúa preferentemente con un tipo de carga en partículas, mientras que la funcionalidad terminal proporcionada a otro de los polímeros interactúa preferentemente con otro tipo de carga en partículas.

La solicitud de patente internacional WO 2009/086519 está dirigida a polímeros que incluyen al menos un bloque que contiene dieno y al menos un bloque de butilo(BR), incluyendo uno o más de los bloques BR un grupo funcional en un extremo que está próximo a un bloque de dieno.

40 La solicitud de patente internacional WO 2008/156788 enseña la reacción de un polímero terminalmente activo con un compuesto de halosilano que incluye un grupo amino.

La solicitud de patente internacional WO 2006/128158 está dirigida a la provisión de un polímero con un grupo funcional amina primaria o secundaria terminal, que implica dotar a un polímero terminalmente activo del catión ácido del grupo funcional amina y permitir después que una funcionalidad ácido-reactiva de un material en una composición de caucho convierta el catión ácido en el grupo funcional amina deseado.

45 Compendio

50 En un aspecto se proporciona un método para proporcionar un polímero que tiene funcionalidad terminal que incluye al menos un átomo de azufre y al menos un átomo de silicio o estaño. Se hace reaccionar un polímero terminalmente activo con un compuesto cíclico que comprende en su estructura anular uno o más átomos de azufre y uno o más átomos M, donde M es silicio o estaño, para proporcionar un polímero que tiene funcionalidad terminal, en donde al menos uno de dichos uno o más átomos M está unido al menos a un átomo de halógeno o un grupo amina secundaria. La estructura anular del compuesto cíclico también puede contener átomos de S adicionales y/o otros heteroátomos.

En el aspecto anterior, el compuesto cíclico puede incluir en una posición del anillo adyacente al átomo de Si o Sn un átomo de azufre. Adicionalmente los restos unidos a un átomo de Si o Sn del anillo pueden ser independientemente grupos alcoxi.

5 En cada uno de lo anterior, algunas o todas las cadenas poliméricas incluye preferiblemente unidades méricas de polímero. En ciertas realizaciones, los polienos pueden ser dienos conjugados, y el mero de dieno conjugado resultante puede ser incorporado sustancialmente de manera aleatoria a lo largo de la cadena del polímero. En cada aspecto, el polímero puede ser sustancialmente lineal.

10 El polímero funcionalizado puede interactuar con una carga en partículas tal como, p.ej., negro de humo. Se proporcionan composiciones, incluyendo vulcanizados, que incluyen cargas en partículas y también dichos polímeros, así como métodos para proporcionar y usar dichas composiciones.

Otros aspectos de la invención serán evidentes para el experto en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada que sigue. 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.

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

"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 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

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

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

"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;

25 "directamente enlazado" significa unido covalentemente sin átomos o grupos intervinientes;

"polieno" significa una molécula, típicamente un monómero, con al menos dos dobles enlaces situados en la parte más larga o cadena de la misma, 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;

30 "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;

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

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

sistema anular" significa un único anillo o dos o más anillos condensados o anillos enlazados por un enlace simple, a condición de que cada anillo incluya insaturación;

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

"terminalmente activo" significa un polímero con un término vivo o pseudo-vivo; y

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

En todo este documento, todos los valores dados en forma de porcentajes son porcentajes en peso salvo que el texto de alrededor indique explícitamente una intención contraria.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

45 Como es evidente a partir de lo anterior, el polímero puede ser descrito o caracterizado de diversas maneras. De manera general, incluye unidades méricas insaturadas, típicamente unidades derivadas de uno o más tipos de polienos, y funcionalidad terminal que incluye al menos un átomo de S y al menos un átomo de Si o Sn. Un átomo de S y un átomo de Si o Sn pueden estar en posiciones adyacentes de la estructura anular. El átomo de Si o Sn puede estar enlazado a grupos amino secundarios, átomos de halógeno o cualquier combinación de los anteriores.

El polímero puede ser provisto haciendo reaccionar un polímero terminalmente activo con un compuesto cíclico que incluye en su estructura anular al menos un átomo de S y al menos un átomo de Si o Sn.

5 El polímero puede ser elastomérico y puede incluir unidades méricas que incluyen insaturación etilénica, tales como los derivados de polienos, particularmente dienos y trienos (p.ej., mirceno). Los polienos ilustrativos incluyen dienos C₄-C₁₂, particularmente dienos conjugados tales como, pero no limitados a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, y similares.

10 Los polienos se pueden incorporar en cadenas poliméricas en más de una forma. Especialmente para aplicaciones de banda de rodadura de neumáticos, puede ser deseable controlar esta manera de incorporación. 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 deseable para ciertas aplicaciones de uso final. Un polímero que tiene una microestructura 1,2 global de no más que ~ 50%, preferiblemente no más que ~ 45%, más preferiblemente no más que ~ 40%, incluso más preferiblemente no más que ~ 35%, y lo más preferiblemente no más que ~ 30%, en base al contenido de polieno total, se considera que es "sustancialmente lineal". Para ciertas aplicaciones de uso final, sin embargo, puede ser deseable mantener el contenido de enlaces 1,2 incluso más bajo, p. ej., hasta menos que ~ 7%, menos que 5%, menos que 2%, o menos que 1%;

20 Dependiendo del uso final pretendido, 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, particularmente los compuestos aromáticos vinílicos C₆-C₂₀ tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, los viniltoluenos, los vinilnaftalenos, y similares. Cuando se usan conjuntamente con uno o más polienos, las unidades méricas con grupos aromáticos colgantes pueden constituir (de ~ 1 a ~ 50%, de ~ 10 a ~ 45%, o de ~ 20 a ~ 35%, de la cadena del polímero; la microestructura de tales interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades méricas derivadas de cada tipo de monómero constituyente no forman bloques y, por el contrario, se incorporan de una manera esencialmente no repetitiva. La microestructura aleatoria puede proporcionar un beneficio particular en algunas aplicaciones de uso final tales como, p. ej., composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura.

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.

30 El peso molecular medio numérico (M_n) del polímero es típicamente tal que una muestra inactivada exhibe una viscosidad Mooney de goma (ML₄/ 100°C) de ~2 a ~ 150, más comúnmente de ~ 2,5 a ~ 125, incluso más comúnmente de ~ 5 a ~ 100, y lo más comúnmente de ~ 10 a ~ 75.

35 Los tipos anteriores de polímeros se pueden preparar por polimerización en emulsión o polimerización en disolución, proporcionando esta última mayor control con respecto a propiedades tales como aleatoriedad, microestructura, etc. Las polimerizaciones en disolución se llevan realizando desde aproximadamente mediados del siglo 20, por lo que los aspectos generales de las mismas son conocidos por el experto en la materia; no obstante, se proporcionan aquí ciertos aspectos por conveniencia de referencia.

40 Dependiendo de la naturaleza del polímero deseado, las condiciones particulares de la polimerización en disolución pueden variar significativamente. En la discusión que sigue, se describen primero polimerizaciones en vivo, seguido de una descripción de polimerizaciones catalizadas por catalizadores de coordinación. Después de estas descripciones, se discute la funcionalización y procesamiento de los polímeros hechos de esta forma.

45 La polimerización en disolución implica típicamente un iniciador tal como un compuesto de organolitio, particularmente compuestos de alquil-litio. Los ejemplos de iniciadores organolíticos incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestaño-litio; compuestos de dialquilamino-litio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio, dibutilaminolitio y similares; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio; y los compuestos de trialquil-estannil-litio que implican grupos alquilo C₁-C₄.

50 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 no se limitan a, 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.

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

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

- 5 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-
10 alquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanil-alcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.429.091) tales como 2,2-bis(2'-tetrahydrofuril)propano, di-piperidil-etano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina y similares.
- 15 Aunque el experto en la técnica entiende las condiciones usadas típicamente en la polimerización en disolución, 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.

- 20 La polimerización en disolución comienza típicamente cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de la adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que a menudo se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, el (los) monómero(s) y el coordinador se pueden añadir al iniciador. El procedimiento se lleva a cabo típicamente en condiciones anaeróbicas, anhídras. Los reaccionantes pueden ser calentados a una temperatura de hasta ~ 150°C y agitados. 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
25 reservar solamente para polimerizaciones, la mezcla de reacción se retira a un recipiente de post-polimerización para la funcionalización y/o inactivación. En este punto, la mezcla de reacción habitualmente se denomina un "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente alta.

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

- 35 Ciertas aplicaciones de uso final requieren polímeros que tienen propiedades que pueden ser difíciles de conseguir o no conseguirse mediante polimerizaciones aniónicas (vivas). Por ejemplo, en algunas aplicaciones, pueden ser deseables polímeros de dieno conjugado que tienen altos contenidos de enlace cis-1,4. Se pueden preparar polidienos mediante procedimientos que usan catalizadores (a diferencia de los iniciadores empleados en polimerizaciones vivas) y pueden mostrar características pseudovivas.

- 40 Algunos sistemas catalíticos dan como resultado preferentemente cis-1,4-polidienos, mientras que otros proporcionan preferentemente trans-1,4-polidienos. El experto habituado a la técnica está familiarizado con ejemplos de cada tipo de sistema. El resto de esta 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.

- 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 de lantánido se pueden usar para proporcionar cis-1,4-polidienos a partir de uno o más tipos de dienos conjugados.

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

- 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 aluminóxano; o (c) un compuesto de lantánido, un agente alquilante y un anión de no
55 coordinación o precursor del mismo.

Se pueden emplear diversos compuestos de lantánidos o mezclas de los mismos. Estos compuestos son preferentemente solubles en disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, p.ej., benceno, tolueno, xilenos, (di)etilbenceno, mesitileno, y similares; hidrocarburos alifáticos tales como alcanos C₅-C₁₀ lineales y

ramificados, éter de petróleo, keroseno, destilados de petróleo, y similares; o hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano, y similares; aunque pueden suspenderse compuestos de lantánidos insolubles en hidrocarburos en el medio de polimerización. Los compuestos de lantánidos preferidos incluyen los que incluyen al menos un átomo de Nd, La, o Sm o los que incluyen didimio (una mezcla comercial de elementos de tierras raras obtenida de la arena de monacita). El (los) átomo(s) lantánido(s) en los compuestos de lantánidos pueden estar en cualquiera de varios estados de oxidación, aunque se emplean típicamente compuestos que tienen un átomo lantánido en el estado de oxidación +3. Los compuestos de lantánidos ilustrativos incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β -dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudohaluros, oxihaluros, y similares; se pueden encontrar numerosos ejemplos de cada uno de estos tipos de compuestos de lantánidos en la patente de EE.UU. N° 6.699.813 mencionada anteriormente, así como en otros documentos de patente similares.

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

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

Otras composiciones de catalizadores contienen un anión de no coordinación o un precursor de anión de no coordinación. Aniones no coordinantes ilustrativos incluyen aniones tetraarilborato, particularmente aniones tetraarilborato fluorados. Los precursores de aniones de no coordinación de ejemplo incluyen compuestos de boro que incluyen grupos atractores de electrones fuertes.

Las composiciones catalíticas del tipo recién descrito 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 emplean un intervalo relativamente estrecho de concentraciones y proporciones de ingredientes. Además, se cree que los ingredientes del catalizador interactúan 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;

aluminóxano a compuesto de lantánido, específicamente equivalentes de átomos de aluminio en el aluminóxano a equivalentes de átomos de lantánido en el compuesto de lantánido (Al/Ln): de ~ 50:1 a ~ 50.000:1, preferiblemente de ~ 75:1 a ~ 30.000:1, más preferiblemente de ~ 100:1 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; se pueden producir de esta manera polidienos que tienen un amplio intervalo de pesos moleculares. En general, aumentar 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. Típicamente, esto necesita la retirada de residuos de catalizador del polímero para evitar efectos adversos tales como retardo de la velocidad de curado del azufre. La patente de EE.UU. N° 6.699.813 enseña que se pueden usar compuestos de níquel como reguladores del peso

molecular muy eficaces. 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.

5 Se pueden emplear diversos compuestos que contienen Ni o mezclas de los mismos. Los compuestos que contienen Ni son preferiblemente solubles en disolventes hidrocarbonados tales como los expuestos anteriormente, aunque los compuestos que contienen Ni insolubles en hidrocarburos se pueden suspender en el medio de polimerización para formar la especie catalíticamente activa.

10 El átomo de Ni en los compuestos que contienen Ni puede estar en cualquiera de varios estados de oxidación incluyendo los estados de oxidación 0, +2, +3, y +4, aunque se prefieren generalmente compuestos de Ni divalentes, donde el átomo de Ni está en el estado de oxidación +2. Los compuestos de Ni 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, níqueloceno, decametilníqueloceno, etc.), y similares.

15 La relación molar del compuesto que contiene Ni al compuesto de lantánido (Ni/Ln) generalmente varía 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:

20 (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 aproximadamente ~ 20° a ~ 80°C, antes de ser introducidos en el (los) monómero(s) de dieno conjugado.

25 (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 dieno conjugado a una temperatura de aproximadamente ~ 20° a ~ 80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado puede variar de ~ 1 a ~ 500 moles, preferiblemente de ~5 a ~250 moles, y más preferiblemente de ~10 a ~100 moles, por mol del compuesto de lantánido. La composición de catalizador resultante se añade al resto del o de los monómeros de dienos conjugados que se van a polimerizar.

30 (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 aproximadamente ~ 20° a ~ 80°C.

35 (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.

40 La producción de cis-1,4-polidieno se lleva a cabo por polimerización de monómero(s) de dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición catalítica. 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, preferiblemente de ~ 0,02 a ~ 1 mmol, y más preferiblemente de ~ 0,05 a ~ 0,5 mmol por 100 g de monómero de dieno conjugado. Todos los demás ingredientes en general se añaden en cantidades que se basan en la cantidad de compuesto de lantánido (véanse las diferentes proporciones expuestas previamente).

50 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 ingredientes del catalizador preferiblemente se solubilizan o suspenden en el líquido orgánico. La concentración de monómero presente en el medio de polimerización al comienzo de la polimerización varía generalmente de ~3 a ~ 80%, preferiblemente de ~ 5 a ~ 50%, y más preferiblemente de ~10% a ~30% en peso. (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).

55

Independientemente de si se emplea 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 tal como N₂, Ar o He. La temperatura de polimerización puede variar ampliamente, aunque típicamente se emplea una temperatura de ~20° a ~90°C; el calor se puede eliminar por enfriamiento externo y/o enfriamiento por evaporación del monómero o el disolvente. La presión de polimerización empleada puede variar ampliamente, aunque típicamente se usa una presión de ~0,1 a ~1 MPa.

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

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 de menos que ~7%, menos que ~5%, menos que ~2%, e incluso menos que ~1%.

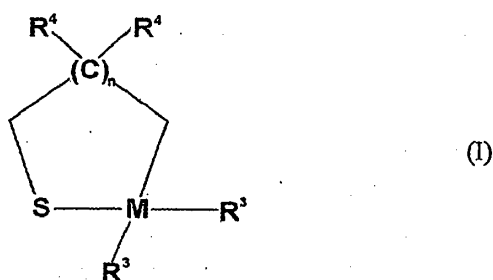
Ambos de los procedimientos de polimerización descritos dan como resultado ventajosamente cadenas de polímero que poseen terminales reactivos (vivos o pseudo-vivos), que pueden ser hechos reaccionar adicionalmente con uno o más agentes funcionalizadores para proporcionar polímeros funcionalizados. Como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

Como se mencionó anteriormente, el polímero incluye funcionalidad terminal. Este polímero, denominado en lo sucesivo polímero funcionalizado, puede ser provisto haciendo reaccionar un polímero terminalmente activo con un compuesto cíclico que incluye en su estructura anular al menos un átomo de S y al menos un átomo de Si o Sn. La estructura anular puede implicar de 5 a ~20 átomos, preferiblemente de 5 a 15 átomos, más preferiblemente de 5 a 10 átomos, y lo más preferiblemente de 5 a 7 átomos. (Donde la estructura anular implique de 8 a 20 átomos, puede implicar dos o más anillos, y estos anillos opcionalmente pueden estar condensados.)

Además de los heteroátomos mencionados anteriormente, el compuesto cíclico puede incluir cualesquiera átomos o grupos que no interfieran con sus propósitos pretendidos, incluyendo, de relevancia aquí, una capacidad para abrir el anillo en presencia de, y unirse a, polímeros terminalmente activos. Incluidos entre los tipos de átomos que se pueden incluir están heteroátomos que incluyen O, N y/o P. El compuesto cíclico también puede incluir más que un átomo de S y/o más que un átomo de Si o Sn.

Los átomos de silicio y estaño típicamente son tetravalentes, con lo que cualquier átomo de Si o Sn en una estructura anular está enlazado a dos sustituyentes adicionales. En los compuestos en cuestión aquí, estos grupos no deben interferir con la capacidad de formar el polímero funcionalizado deseado. Los sustituyentes ilustrativos incluyen grupos orgánicos monovalentes, particularmente grupos alcoxi (preferiblemente grupos alcoxi C₁-C₂₀, más preferiblemente C₁-C₆), además de los grupos amino secundario requeridos (preferiblemente los que tienen sustituyentes alquilo C₁-C₂₀, más preferiblemente C₂-C₁₀) o átomos de halógeno.

En el compuesto cíclico, un átomo de azufre y un átomo de silicio o estaño puede ocupar posiciones adyacentes en la estructura anular. Una clase no exclusiva de compuestos cíclicos útiles de este tipo puede ser definida por la fórmula



donde M representa un átomo de silicio o estaño; cada R³ es independientemente un grupo orgánico monovalente, preferiblemente un grupo alcoxi, un grupo amina secundaria, o un átomo de halógeno, a condición de que al menos un R³ sea un grupo amina secundaria o un átomo de halógeno; cada R⁴ es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, particularmente un grupo hidrocarbilo monovalente que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos (p.ej., O, S, N, P, Si, Sn, etc.) o grupo que contiene heteroátomos, a condición de que tal grupo no contenga ningún átomo de H activo (es decir, no produzca metano cuando sea sometido al ensayo de determinación de Zerewitinoff); y n es un número entero de 1 a aproximadamente 16 inclusive, preferiblemente de 1 a 6 inclusive, y más preferiblemente de 1 a 3 inclusive. Muchos de tales compuestos están disponibles en fuentes comerciales tales como Gelest, Inc. (Morrisville, Pennsylvania). Estos y otros pueden ser sintetizados, por ejemplo, introduciendo un compuesto de la fórmula general HS-(CH₂)_n-SiR³₂ a una base tal como un hidruro de metal alcalino.

No se necesita que un átomo de azufre ocupe una posición del anillo adyacente a un átomo de silicio o estaño en el compuesto cíclico. Ejemplos no limitantes de compuestos cíclicos donde un átomo de S no ocupa una posición del anillo adyacente a un átomo de Si o Sn incluyen



- 5 donde R³ se define como anteriormente. A partir de estos dos ejemplos no limitantes, el experto habitual en la técnica puede prever otros compuestos similares.

La reacción de estos tipos de compuestos con un polímero terminalmente activo se puede realizar de manera relativamente rápida (de unos minutos a pocas horas) a temperaturas moderadas (p.ej., 0° a 75°C). La unión se produce típicamente entre un átomo de C de la parte terminalmente activa de la cadena del polímero y un átomo de Si o Sn del compuesto cíclico (anillo abierto), actuando opcionalmente uno de los sustituyentes del átomo de Si o Sn como grupo saliente.

Aunque típicamente no se requiere, si se desea, se puede realizar una inactivación agitando el polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo, tal como un alcohol o ácido, durante hasta ~ 120 minutos a temperaturas de ~ 25° a ~ 150°C.

- 15 El disolvente puede ser retirado del cemento polimérico inactivado por técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado en extrusor, secado a vacío o similares, que pueden ser combinadas con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolvación térmica, etc.; Si se realiza la coagulación puede ser conveniente el secado en horno.

El polímero resultante se puede utilizar en un compuesto de material de banda de rodadura o se puede 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, EPR, EPDM, caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho etileno/acrílico, EVA, cauchos de epíclorhidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno y similares. Cuando un (unos) polímero(s) funcionalizado(s) se mezcla(n) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar de ~5 a ~99% del caucho total, con el (los) caucho(s) convencional(es) completando el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en gran medida del grado de reducción de histéresis deseado.

Se puede utilizar como carga sílice amorfa (SiO₂). 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. "Sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tiene una capacidad muy sustancial de desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastomérica, lo que se puede observar por microscopía de sección fina.

- 35 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. El área superficial BET de las sílices es generalmente menos que 450 m²/g, y los intervalos de superficie útiles incluyen de ~32 a ~400 m²/g, ~ 100 a ~250 m²/g, y ~ 150 a ~220 m²/g.

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

- 40 Algunos sílices disponibles comercialmente que pueden usarse incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (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).

La sílice se puede emplear en la cantidad de ~1 a ~100 phr, preferiblemente en una cantidad de ~5 a ~80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad que pueden comunicar tales cargas.

Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de humo, incluyendo, pero no limitadas a, negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, los ejemplos de negros de carbón incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno 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 negros de humo que tienen un área superficial (EMSA) de al menos 20 m²/g, preferiblemente al menos ~ 35 m²/g; los valores de área superficial se pueden determinar por ASTM D-1765 usando la técnica CTAB. 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.

- 5 La cantidad de negro de humo puede ser de hasta ~50 phr, siendo típico ~5 a ~40 phr. Cuando se usa negro de humo con sílice, la cantidad de sílice puede ser disminuida hasta tan poco como ~1 phr; al disminuir la cantidad de sílice, se pueden usar menores cantidades de adyuvantes de procesamiento, más silano si lo hay.

Los compuestos elastómeros típicamente están cargados a una fracción en volumen, que es el volumen total de carga(s) añadido dividido entre el volumen total del material elastómero, de ~25%; por consiguiente, las cantidades típicas (combinadas) de cargas reforzantes, es decir, sílice y negro de humo, es ~30 a 100 phr.

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

15 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. Nos. 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, etc.) o poliorganosiloxanos que llevan los grupos funcionales G y A mencionados antes. Un agente de acoplamiento ilustrativo es tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo].

20 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. n° 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 no se limitan a, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado) y mica, así como cargas no minerales tales como urea y sulfato de sodio. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también pueden ser útiles otras variantes. Las cargas adicionales pueden ser utilizadas en una cantidad de hasta ~40 phr, típicamente hasta ~20 phr.

30 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 y similares.

Todos los ingredientes se pueden mezclar usando equipos estándar tales como, p. ej., mezcladoras Banbury o Brabender. Típicamente, la mezcla ocurre en dos o más etapas. Durante la primera etapa (denominada a menudo etapa de la mezcla madre), la mezcla empieza típicamente a temperaturas de ~ 120° a ~ 130°C y aumenta hasta que se alcanza la llamada temperatura de caída, típicamente ~ 165°C.

35 Donde una formulación incluye sílice, a menudo se emplea una etapa de retrituración independiente para la adición independiente del (de los) componente(s) de silano. Esta etapa se lleva a cabo a menudo a temperaturas similares, aunque a menudo ligeramente inferiores, a las empleadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, subiendo desde ~ 90°C hasta una temperatura de caída de ~ 150°C.

40 Los compuestos de caucho reforzados se curan convencionalmente 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., 3ª ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, págs. 365-468. Los agentes de vulcanización, acelerantes, etc., se añaden en una etapa de mezcla final. Para asegurar que el comienzo de la vulcanización no ocurre prematuramente, esta etapa de mezcla se hace a menudo a temperaturas más bajas, p.ej., empezando a ~ 60° a ~ 65°C y no yendo más allá de ~ 105° a ~ 110°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.

50 Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio secados, sellados previamente con forros de septo extraídos y tapones corona perforados bajo una purga de N₂ positiva, a menos que se indique lo contrario. Se usó una disolución de butadieno (21,9% en hexano), disolución de estireno (33% en hexano), hexano, n-butil-litio (1,60 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)-propano (disolución 1,60 M en hexano, almacenada sobre CaH₂), y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.

Los reactivos y materiales de partida disponibles en el mercado incluyeron los siguientes, todos los cuales se usaron sin purificación adicional, a menos que se haga notar lo contrario en un ejemplo específico: N-(n-butil)-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano y 2,2-dimetoxi-1-tia-2-silaciclopentano (de Gelest, Inc.) y hexametilenimina ("HMI," 99% de pureza, de Sigma-Aldrich Co.; St. Louis, Missouri).

5 Los ejemplos marcados con un "*" se incluyen como ejemplos de referencia.

*Ejemplo 1: interpolímero de control

10 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,59 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno, y 2,49 kg de disolución de butadieno. El reactor se cargó con 3,30 ml de disolución de n-butil-litio, seguido de 1,1 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, después de ~27 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico a ~ 63°C. Después de ~30 minutos adicionales, el cemento polimérico se hizo gotear sobre isopropanol que contenía BHT. El polímero coagulado se secó en un tambor. Las propiedades de este polímero (muestra 1) se resumen a continuación en la Tabla 1.

*Ejemplo 2 y Ejemplo 3: interpolímeros funcionalizados

15 Se repitió esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1. Después de añadir cantidades idénticas de reactivos, el reactor se cargó entonces con 3,27 mL de disolución de n-butil-litio, seguido de 1,1 mL de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, después de ~25 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico a ~ 62°C. Después de ~30 minutos adicionales, se añadieron 5,3 mL de disolución de 2,2-dimetoxi-1-tia-2-silaciclopentano (DMTSCP) (1,0 M en hexano), y se agitó la composición a 50°C durante ~30 minutos adicionales. Este polímero funcionalizado (muestra 2) se coaguló y se secó en tambor de manera similar al polímero de control del Ejemplo 1.

25 De nuevo, se repitió esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1. Después de añadir cantidades idénticas de reactivos, el reactor se cargó con 1,57 mL de HMI (3,0 M en hexano) seguido de 3,27 mL de disolución de n-butil-litio. Después de 5 minutos de agitación a temperatura ambiente, se añadieron 1,1 mL de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó hasta 50 °C y, después de ~ 27 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico máximo a ~ 63°C. Después de ~ 30 minutos adicionales, se añadieron 5,3 mL de disolución de DMTSCP (disolución 1,0 M en hexano), y se agitó la composición a 50 °C durante ~ 30 minutos adicionales. Este polímero funcionalizado (muestra 3) se coaguló y se secó en tambor de manera similar al polímero de control del Ejemplo 1.

30 Las propiedades de estos interpolímeros funcionalizados, junto con las del control no funcionalizado (muestra 1), se resumen a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 1: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 1-3

	1*	2*	3
Mn (kg/mol)	119,7	145,8	145,9
Mw/Mn	1,04	1,18	1,23
Pf (kg/mol)	128,9	132,3	127,6
Tg (°C)	-37,8	-35,1	-38,3
% de acoplamiento	0	30,8	36,9

Ejemplos 4-6: composiciones cargadas y vulcanizados

35 Los polímeros de los Ejemplos 1-3 se usaron para preparar composiciones cargadas (compuestos), empleando la formulación mostrada en la Tabla 2a (negro de humo como única carga en partículas) y la Tabla 2b (sílice como única carga en partículas) donde la N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD) actúa como antioxidante y el 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MBTS), N-terc-butylbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS) y N,N'-difeniilguanidina (DPG) actúan como aceleradores. El aceite negro es un aceite extensor que contiene una cantidad relativamente baja de compuestos aromáticos policíclicos.

Tabla 2a: Formulación del compuesto con negro de humo

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero sintetizado	100
negro de humo (tipo N343)	50

ES 2 475 097 T3

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
Cera	2
6PPD	0,95
ácido esteárico	2
aceite negro	10
<u>Final</u>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
TBBS	0,5
MBTS	0,5
DPG	0,3
Total	170,25

Tabla 2b: Formulación del compuesto con sílice

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero sintético	80
caucho natural	20
sílice	52,5
cera	2
6PPD	0,95
ácido esteárico	2
aceite negro	10
<u>Relaminado</u>	
60% de disulfuro silano en vehículo	5
sílice	2,5
<u>Final</u>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
MBTS	2
TBBS	0,7
DPG	1,4
Total	183,05

Los compuestos fueron curados durante ~ 15 minutos a 171°C. Los resultados de los ensayos físicos sobre estos compuestos se muestran más adelante en la Tabla 3a (negro de humo) y 3b (sílice).

5 Los resultados de los ensayos físicos sobre vulcanizados preparados a partir de estos polímeros también se resumen más adelante en las Tablas 3a y 3b. Para la sección de barrido de Temp., la fila superior de datos son de medidas a 0°C, mientras que la fila inferior son de medidas a 60°C.

10 Los valores de la viscosidad Mooney (ML 1+4) se determinaron con un viscosímetro Mooney Alpha Technologies™ (husillo grande) usando un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de experimento de cuatro minutos; Las propiedades mecánicas de tracción se determinaron usando el procedimiento estándar descrito en el método ASTM-D412; los datos del efecto Payne ($\Delta G'$, es decir, la diferencia entre G' en valores de deformación de 0,25% y 14%) y de histéresis ($\tan \delta$) se obtuvieron a partir de experimentos dinámicos realizados a 60° y 10 Hz (barrido de deformación) y 2% de deformación y 10 Hz (barrido de temperatura). 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.

Tabla 3a: Propiedades de los compuestos y vulcanizados (negro de humo)

	4*	5*	6
polímero sintético (muestra n°)	1	2	3
<u>MDR2000 a 171°C (final)</u>			
ML (kg-cm)	0,91	4,01	2,02
MH (kg-cm)	17,19	16,63	16,44
t90 (min)	6,52	5,71	4,06
ML ₁₊₄ a 100°C (final)	44,2	96,0	93,3
<u>Tracción a 23°C (final, sin curar)</u>			
M50 (MPa)	1,65	1,62	1,44
M300 (MPa)	11,64	18,16	13,52
Tb (MPa)	16,3	18,8	16,4
Eb (%)	393	308	360
<u>Tracción a 100°C (final, sin curar)</u>			
M50 (MPa)	1,28	1,49	1,37
M200 (MPa)	5,65	9,14	7,62
Tb (MPa)	8,0	9,8	7,5
Eb (%)	262	211	199
<u>Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)</u>			
G' a 5% de deformación (MPa)	2,678	2,293	1,905
G'' a 5% de deformación (MPa)	0,593	0,328	0,170
$\tan \delta$ a 5% de deformación	0,2213	0,1428	0,0891
$\Delta G'$ (MPa)	3,431	1,312	0,437

<u>Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)</u>			
G' (MPa)	15,535	10,803	5,871
	5,590	4,062	3,152
G'' (MPa)	6,132	5,169	2,509
	1,214	0,584	2,877
tan δ	0,3944	0,4781	0,4274
	0,2171	0,1438	0,0913
Dynastat tan δ (60°C, final)	0,2068	0,1340	0,909
Caucho combinado (%)	9,6	54,1	22,6

Tabla 3b: Propiedades de los compuestos y vulcanizados (sílice)

	4*	5*	6
polímero sintético (muestra nº)	1	2	3
<u>MDR2000 a 171°C (final)</u>			
ML (kg·cm)	1,75	3,11	2,82
MH (kg·cm)	24,43	21,36	25,40
t90 (min)	6,26	5,32	5,30
ML1+4 a 100°C (final)	43,0	82,6	85,3
<u>Tracción a 23°C (final, sin curar)</u>			
M50 (MPa)	1,80	1,53	2,11
M300 (MPa)	13,58	15,27	14,30
Tb (MPa)	15,4	16,7	15,7
Eb (%)	330	318	323
<u>Tracción a 100°C (final, sin curar)</u>			
M50 (MPa)	1,66	1,45	1,87
M200 (MPa)	6,91	8,00	8,07
Tb (MPa)	7,3	7,3	7,7
Eb (%)	206	191	191
<u>Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)</u>			
G' a 5% de deformación (MPa)	4,528	2,537	2,607
G'' a 5% de deformación (MPa)	0,659	0,228	0,227
tan δ a 5% de deformación	0,1454	0,0899	0,0870
ΔG' (MPa)	5,282	1,130	1,106

<u>Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)</u>			
G' (MPa)	14,674	9,514	13,404
	7,527	4,546	6,775
G'' (MPa)	4,883	3,725	4,488
	0,946	0,397	0,667
tan δ	0,3324	0,3881	0,3324
	0,1256	0,0873	0,0985
Dynastat tan δ (60°C, final)	0,1139	0,0752	0,0704
Caucho combinado (%)	14,0	47,8	38,7

Aunque los datos de las Tablas 3a y 3b incluyen mucho de interés, una línea de particular interés es el dato tan δ de barrido de deformación a 60°C, donde se ve que los vulcanizados que emplean interpolímeros que tienen radicales terminales derivados de compuestos cíclicos que caen dentro de la fórmula (I) anterior exhiben reducciones significativas en tan δ en comparación con un vulcanizado que emplea un SBR de control. La presencia de un iniciador funcionalizado puede reforzar o potenciar esta reducción.

5

Se tabulan juegos más completos de resultados de ensayos de barrido de deformación y resultados de ensayos de barrido de temperatura en, respectivamente, las Tablas 4 y 5 a continuación.

Tabla 4: Resultados (tan δ) de ensayos de barrido de deformación a 60°C

Deformación (%)	4* (muestra 1)	5* (muestra 2)	6 (muestra 3)
0,249	0,0708	0,0575	0,0597
0,497	0,0859	0,0602	0,0621
0,745	0,0993	0,0647	0,0644
0,994	0,1091	0,0686	0,0674
1,243	0,1164	0,0726	0,0703
1,491	0,1221	0,0757	0,0714
1,738	0,1263	0,0786	0,0727
1,987	0,1297	0,0805	0,0741
2,236	0,1325	0,0823	0,0751
2,486	0,1347	0,0837	0,0760
2,735	0,1366	0,0849	0,0768
2,984	0,1383	0,0859	0,0775
3,230	0,1396	0,0867	0,0779
3,479	0,1407	0,0875	0,0783
3,727	0,1417	0,0882	0,0787
3,977	0,1428	0,0886	0,0792

ES 2 475 097 T3

Deformación (%)	4* (muestra 1)	5* (muestra 2)	6 (muestra 3)
4,226	0,1435	0,0891	0,0795
4,476	0,1442	0,0894	0,0797
4,726	0,1448	0,0896	0,0799
4,971	0,1454	0,0899	0,0801
5,471	0,1464	0,0903	0,0805
5,969	0,1468	0,0906	0,0806
6,464	0,1473	0,0908	0,0809
6,963	0,1476	0,0909	0,0811
7,463	0,1478	0,0909	0,0813
7,957	0,1480	0,0911	0,0814
8,458	0,1478	0,0911	0,0815
8,957	0,1477	0,0912	0,0817
9,452	0,1476	0,0910	0,0817
9,951	0,1472	0,0909	0,0817
10,449	0,1467	0,0909	0,0817
10,950	0,1467	0,0907	0,0818
11,445	0,1463	0,0905	0,0818
11,944	0,1460	0,0904	0,0817
12,938	0,1449	0,0901	0,0817
13,940	0,1440	0,0898	0,0817
14,183	0,1438	0,0896	0,0817
14,432	0,1435	0,0896	0,0815

Tabla 5: Resultados ($\tan \delta$) de ensayos de barrido de deformación a 2% de deformación

Temperatura (°C)	4* (muestra 1)	5* (muestra 2)	6 (muestra 3)
-79,75	0,0167	0,0182	0,0181
-65,74	0,0218	0,0224	0,0208
-60,22	0,0371	0,0404	0,0342
-55,94	0,0587	0,0613	0,0545
-50,37	0,0780	0,0735	0,0715

ES 2 475 097 T3

Temperatura (°C)	4* (muestra 1)	5* (muestra 2)	6 (muestra 3)
-46,38	0,0817	0,0794	0,0760
-40,17	0,1062	0,1223	0,1088
-36,50	0,1588	0,2013	0,1686
-30,52	0,3777	0,4711	0,3986
-26,59	0,6103	0,7315	0,6269
-22,94	0,7515	0,8472	0,7652
-20,63	0,7276	0,8154	0,7413
-14,61	0,4943	0,5894	0,5285
-10,79	0,3714	0,4660	0,4045
-5,61	0,4179	0,4632	0,4267
-0,23	0,3353	0,3658	0,3391
4,37	0,2788	0,2908	0,2764
4,06	0,2403	0,2366	0,2309
13,83	0,2115	0,1994	0,1994
18,72	0,1929	0,1713	0,1771
23,51	0,1787	0,1516	0,1607
28,78	0,1674	0,1371	0,1472
33,68	0,1605	0,1257	0,1365
38,80	0,1537	0,1156	0,1270
43,55	0,1471	0,1064	0,1185
48,41	0,1397	0,0983	0,1103
53,43	0,1325	0,0913	0,1041
58,33	0,1271	0,0867	0,0995
63,63	0,1224	0,0825	0,0955
68,52	0,1192	0,0790	0,0906
73,40	0,1157	0,0763	0,0878
78,07	0,1124	0,0736	0,0850
83,69	0,1089	0,0706	0,0816
93,82	0,1041	0,0654	0,0779
98,82	0,1011	0,0638	0,0758

* Ejemplos 7-9: interpolímeros

El procedimiento de síntesis descrito anteriormente en el Ejemplo 1 se repitió esencialmente. Una parte del interpolímero se terminó con isopropanol (muestra 7 más adelante), mientras que dos otras se hicieron reaccionar con, respectivamente, DMTSCP (muestra 8 más adelante) y N-(n-butil)-aza-2,2-dimetoxi-silaciclopentano (muestra 9 más adelante). (El uso del azasilacicloalcano para proporcionar funcionalidad terminal se describe en la patente de EE.UU. 7.504.457, con lo que la muestra 9 es una comparativa.) Estos polímeros se recogieron y procesaron como se describe en los ejemplos previos.

El ensayo de flujo en frío se realizó usando un medidor Scott™ (PTES Equipment Services, Inc.; Johnston, RI). Las muestras se prepararon por presión de fundido de 2,5 g de polímero a 100°C 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. Los ensayos se realizaron durante ~30 min. (medidos desde el momento que se liberó el peso), siendo registrados los grosores de las muestras en función del tiempo. Se considera generalmente que el grosor de las muestras a la conclusión de ~ 30 min es un indicador aceptable de la resistencia al flujo en frío para este tipo de polímero.

Las propiedades de los polímeros de las muestras 7-9 se resumen en la siguiente tabla, cuyos datos indican un rendimiento de flujo en frío significativamente mejorado de un interpolímero funcionalizado acorde con la presente invención (muestra 8) en relación a un interpolímero no funcionalizado de similar composición y microestructura (muestra 7).

Tabla 6: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 7-9

	7*	8*	9*
Mn (kg/mol)	139,0	247,3	195,9
Tg (°C)	-33,9	-33,0	-35,9
% de acoplamiento	2,6	90,8	60,7
Flujo en frío (mm)	2,6	4,6	6,8

Ejemplos 10-12: compuestos y vulcanizados

Usando la formulación de la Tabla 2b anterior, se usaron las muestras de polímero 7-9 para preparar composiciones cargadas. Los vulcanizados 10-12 se prepararon a partir de estas composiciones, usando el procedimiento expuesto anteriormente en relación con los Ejemplos 4-6.

Los resultados del ensayo sobre estos vulcanizados se muestran en la siguiente tabla. Los datos correspondientes al Índice de "Dispersión" (DI) se calcularon usando la ecuación

$$DI = 100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2H) + B]$$

donde F es el número de picos de rugosidad/cm, H es la altura media de pico de rugosidad, y A y B son constantes del Método B en ASTM-D 2663-89. Los datos de contorno F y H se adquirieron analizando muestras cortadas (~ 3,5 × 2 × 0,2 cm) con un perfilómetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island), usando el procedimiento descrito en el Método C (de ASTM-D 2663-89). donde F es el número de picos de rugosidad/cm, H es la altura media de pico de rugosidad, y A y B son constantes del Método B en ASTM-D 2663-89. Los datos de contorno F y H se adquirieron analizando muestras cortadas (~ 3,5 × 2 × 0,2 cm) con un perfilómetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, R.I.), usando el procedimiento descrito en el Método C (de ASTM-D 2663-89).

Tabla 7: Propiedades de los compuestos y vulcanizados (sílice)

	10*	11*	12*
polímero sintético (muestra nº)	7	8	9
DI	71,3	66,9	85,7
MDR2000 a 171°C (final)			

ML (kg·cm)	1,67	1,59	3,44
MH (kg·cm)	24,70	25,98	20,88
t90 (min)	6,74	6,53	5,65
ML1+4 a 100°C (final)	19,9	63,3	50,0
<u>Tracción a 23°C (final, sin curar)</u>			
M50 (MPa)	1,51	1,24	1,57
M300 (MPa)	8,12	8,95	16,37
Tb (MPa)	11,6	14,1	16,9
Eb (%)	392	405	308
<u>Tracción a 100°C (final, sin curar)</u>			
M50 (MPa)	1,39	1,23	1,46
M200 (MPa)	4,68	4,89	--
Tb (MPa)	7,0	6,9	6,8
Eb (%)	284	259	178
<u>Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)</u>			
G' a 5% de deformación (MPa)	3,598	2,289	2,450
G" a 5% de deformación (MPa)	0,556	0,179	0,196
tan δ a 5% de deformación	0,1546	0,0783	0,0801
ΔG' (MPa)	3,868	0,626	0,769
<u>Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)</u>			
G' (MPa)	15,544	7,261	5,897
	7,682	3,694	4,117
G" (MPa)	5,635	3,357	2,327
	0,923	0,245	0,280
tan δ	0,3603	0,4577	0,3846
	0,1201	0,0662	0,0680
tan δ pico	0,7759	0,9835	0,9423
Dynastat tan δ (60°C, final)	0,1197	0,0669	0,0680
Caucho combinado (%)	18,7	79,3	68,0

Aunque los datos de la Tabla 7 incluyen mucho de interés, una línea de particular interés es el dato tan δ de barrido de deformación a 60°C, donde se ve que los vulcanizados que emplean interpolímeros que tienen radicales terminales derivados de compuestos cíclicos que caen dentro de la fórmula (I) anterior exhiben reducciones significativas en tan δ en comparación con un vulcanizado que emplea un SBR de control. Esta es una indicación de la interacción aumentada entre la cadena del polímero y la carga en partículas.

ES 2 475 097 T3

Se tabulan juegos más completos de resultados de ensayos de barrido de deformación y resultados de ensayos de barrido de temperatura en, respectivamente, las Tablas 8 y 9 a continuación.

Tabla 8: Resultados de ensayos de barrido de deformación a 60°C

Deformación (%)	10* (muestra 7)		11* (muestra 8)		12* (muestra 9)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,248	0,0757	6,59	0,0605	2,65	0,0597	2,89
0,497	0,0928	6,13	0,0625	2,62	0,0621	2,85
0,746	0,1092	5,69	0,0643	2,59	0,0644	2,81
0,994	0,1218	5,34	0,0667	2,56	0,0674	2,78
1,243	0,1305	5,07	0,0688	2,53	0,0703	2,76
1,492	0,1369	4,85	0,0704	2,51	0,0714	2,71
1,739	0,1417	4,67	0,0721	2,49	0,0727	2,68
1,990	0,1454	4,52	0,0733	2,46	0,0741	2,66
2,237	0,1481	4,39	0,0742	2,44	0,0751	2,63
2,485	0,1500	4,28	0,0750	2,43	0,0760	2,61
2,735	0,1515	4,18	0,0759	2,41	0,0768	2,59
2,983	0,1526	4,09	0,0762	2,39	0,0775	2,57
3,234	0,1535	4,01	0,0768	2,38	0,0779	2,55
3,481	0,1542	3,93	0,0770	2,36	0,0783	2,54
3,728	0,1544	3,87	0,0774	2,35	0,0787	2,52
3,978	0,1549	3,81	0,0775	2,34	0,0792	2,51
4,227	0,1548	3,75	0,0778	2,32	0,0795	2,49
4,477	0,1552	3,70	0,0779	2,31	0,0797	2,48
4,724	0,1552	3,65	0,0778	2,30	0,0799	2,46
4,974	0,1547	3,60	0,0783	2,29	0,0801	2,45
5,471	0,1539	3,52	0,0781	2,27	0,0805	2,43
5,970	0,1531	1,56	0,0786	2,25	0,0806	2,40
6,469	0,1520	3,39	0,0784	2,23	0,0809	2,38
6,962	0,1510	3,33	0,0782	2,21	0,0811	2,36
7,465	0,1496	3,28	0,0785	2,19	0,0813	2,34
7,963	0,1483	3,23	0,0787	2,18	0,0814	2,32
8,459	0,1467	3,19	0,0783	2,16	0,0815	2,30

ES 2 475 097 T3

Deformación (%)	10* (muestra 7)		11* (muestra 8)		12* (muestra 9)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
8,955	0,1456	3,15	0,0781	2,15	0,0817	2,28
9,457	0,1443	3,10	0,0778	2,13	0,0817	2,26
9,953	0,1434	3,06	0,0783	2,12	0,0817	2,25
10,451	0,1424	3,02	0,0781	2,11	0,0817	2,23
10,954	0,1417	2,98	0,0775	2,09	0,0818	2,21
11,448	0,1411	2,93	0,0777	2,08	0,0818	2,20
11,944	0,1408	2,89	0,0776	2,07	0,0817	2,18
12,941	0,1397	2,80	0,0775	2,04	0,0817	2,15
13,938	0,1387	2,73	0,0770	2,02	0,0817	2,13
14,431	0,1385	2,69	0,0769	2,01	0,0815	2,11

Tabla 9: Resultados (tan δ) de ensayos de barrido de deformación a 2% de deformación

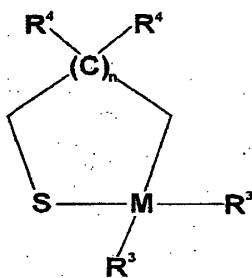
<u>Temperatura (°C)</u>	<u>10* (muestra 7)</u>	<u>11* (muestra 8)</u>	<u>12* (muestra 9)</u>
-79,33	0,0193	0,0200	0,0169
-71,16	0,0188	0,0191	0,0175
-65,32	0,0222	0,0222	0,0216
-61,47	0,0302	0,0294	0,0307
-55,65	0,0581	0,0568	0,0615
-53,66	0,0681	0,0661	0,0718
-51,53	0,0743	0,0709	0,0777
-45,51	0,0787	0,0745	0,0809
-39,52	0,0942	0,0984	0,1094
-35,58	0,1306	0,1442	0,1756
-29,77	0,2942	0,3275	0,4386
-25,79	0,5130	0,5649	0,7220
-23,72	0,6421	0,7143	0,8530
-19,70	0,7759	0,9578	0,9369
-17,83	0,7439	0,9833	0,8837
-15,70	0,6667	0,9455	0,8073
-9,61	0,4235	0,6912	0,5547

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>10* (muestra 7)</u>	<u>11* (muestra 8)</u>	<u>12* (muestra 9)</u>
-4,44	0,4416	0,5963	0,4885
0,66	0,3482	0,4393	0,3496
5,48	0,2838	0,3251	0,2814
10,27	0,2380	0,2442	0,2195
15,01	0,2074	0,1908	0,1751
20,15	0,1857	0,1548	0,1474
25,22	0,1716	0,1299	0,1264
30,27	0,1600	0,1112	0,1112
35,54	0,1522	0,0991	0,0999
40,11	0,1444	0,0886	0,0910
45,19	0,1366	0,0795	0,0847
50,39	0,1303	0,0735	0,0771
55,55	0,1239	0,0679	0,0722
60,45	0,1197	0,0661	0,0677
65,45	0,1149	0,0636	0,0636
75,79	0,1085	0,0573	0,0590
85,28	0,1011	0,0533	0,0552
95,50	0,0954	0,0487	0,0517

Las Tablas 6 y 7 muestran que los vulcanizados que emplean interpolímeros de SBR funcionalizados exhiben reducciones significativas en histéresis en relación con compuestos que emplean un SBR de control. Se pueden ver tendencias positivas similares en los datos de G' de estas tablas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para proporcionar un polímero que tiene funcionalidad terminal, comprendiendo dicho método hacer reaccionar un polímero terminalmente activo con un compuesto cíclico que comprende en su estructura anular uno o más átomos de azufre y uno o más átomos M, donde M es silicio o estaño, proporcionando de este modo un polímero que tiene funcionalidad terminal, en donde al menos uno de dichos uno o más átomos M está unido al menos a un átomo de halógeno o un grupo amina secundaria.
2. El método de la reivindicación 1, en donde al menos uno de dichos átomos M está unido al menos a un grupo alcoxi.
3. El método de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto cíclico se define por la fórmula



- 10 donde M es un átomo de silicio o estaño; cada R³ es independientemente un grupo orgánico monovalente o un átomo de halógeno, a condición de que al menos un R³ sea un grupo amina secundaria o un átomo de halógeno; cada R⁴ es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente que está exento de átomos de H activos; y n es un número entero de 1 a aproximadamente 16 inclusive.
- 15 4. El método de la reivindicación 3, en donde un R³ es un grupo alcoxi.
5. El método de la reivindicación 4, en donde R³ es un grupo amina secundaria.
6. El método de la reivindicación 4, en donde un R³ es un átomo de halógeno.
7. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero terminalmente activo comprende mero de polieno y, opcionalmente, grupos aromáticos colgantes.
- 20 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además aislar dicho polímero que tiene funcionalidad terminal y añadirlo a una composición que comprende uno o más tipos de carga en partículas.
9. El método de la reivindicación 8, que comprende además calentar dicha composición para formar un vulcanizado.
10. El método de la reivindicación 9, que comprende además formar un componente de neumático a partir de dicho vulcanizado.