

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 944**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/00** (2006.01)

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08G 81/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2008 E 08866297 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2235082**

54 Título: **Interpolímeros que contienen unidades méricas de isobutileno y dieno**

30 Prioridad:

**28.12.2007 US 17240**

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

**08.08.2014**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, KYOBASHI 1-CHOME  
CHUO-KU, TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**WANG, XIAORONG y  
YAN, YUAN-YONG**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 483 944 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**

Interpolímeros que contienen unidades méricas de isobutileno y dieno.

Campo de la descripción

5 Esta descripción se refiere a un interpolímero en bloque de dieno y polímero de butilo, y métodos para hacer lo mismo. Estos polímeros pueden usarse en composiciones de caucho de neumáticos, tal como bandas de rodadura y compuestos de revestimiento interior de goma.

Fundamento

10 Con el propósito de retener la presión interna de los neumáticos, puede usarse caucho de butilo y/o caucho de butilo halogenado y similares como un componente principal de un revestimiento interior de goma. También se sabe que el caucho de butilo puede mejorar las propiedades de tracción de una banda de rodadura de neumático. Sin embargo, dicho caucho de butilo puede ser inmiscible con los cauchos de dieno empleados normalmente en composiciones de caucho de neumático. Tratar de mezclar componentes inmiscibles a través de procedimientos de mezcla mecánicos típicos puede dar por resultado existencias que muestran separación de fase, sangrado, y/o tienen propiedades de resistencia a la tracción reducidas. Adicionalmente, las composiciones de caucho de butilo pueden tener menor adhesión a las composiciones de caucho de dieno, y pueden además tener comparablemente menos pegajosidad en el estado no curado que las composiciones de caucho de dieno.

15 Así, lo que se necesita en la técnica es una forma de elaborar caucho de butilo con caucho de dieno, de manera que los cauchos sean más compatibles. También se necesita una composición de caucho de butilo que muestre adhesión mejorada a las composiciones que contienen caucho de dieno. También se necesita una composición de caucho de butilo que muestre pegajosidad mejorada en el estado no curado.

20 El documento EP 0 959 096 A1 se refiere a un método para producir copolímeros en bloque polimerizando monómeros de dieno conjugado con un iniciador particular y hacer reaccionar entonces el polímero obtenido con un polímero con base de isobutileno modificado en el extremo.

25 El documento JP 11 080364 A describe un copolímero en bloque de buteno-dieno y una composición de caucho que contiene este copolímero. El copolímero comprende un copolímero en bloque de un homopolímero o un copolímero de un compuesto con base de dieno (preferiblemente isopreno) con un polibuteno y preferiblemente polibuteno que tiene un extremo alcoxisililo, un extremo anhídrido de ácido o extremo éster.

Breve compendio de la descripción

30 Esta descripción se refiere a un interpolímero en bloque que comprende al menos un bloque dieno y al menos un bloque butilo, en donde dicho al menos un bloque de butilo comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente a dicho(s) bloque(s) de dieno;

en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.

35 La descripción también se refiere a un método para producir un interpolímero en bloque como se describe anteriormente que comprende hacer reaccionar un polímero de dieno funcionalizado con un polímero de butilo funcionalizado;

en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.

40 Además, la descripción se refiere a un método para producir un interpolímero en bloque como se describe anteriormente que comprende hacer reaccionar un polímero de dieno vivo con un polímero de butilo funcionalizado;

en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.

45 Además, la descripción se refiere a un método para producir un interpolímero en bloque como se describe anteriormente que comprende hacer reaccionar un polímero de dieno pseudo-vivo con un polímero de butilo funcionalizado;

en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.

50 Otros aspectos de la presente descripción serán evidentes para el experto habitual a partir de la siguiente descripción. Para ayudar en la comprensión de la descripción de varias realizaciones que siguen, ciertas definiciones se proporcionan inmediatamente debajo. Se pretende que se apliquen a través de toda la memoria a menos que el texto circundante indique explícitamente una intención contraria:

"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 derivado de una sola molécula reactiva (por ejemplo, mero de etileno tiene la fórmula general  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ );

- 5 "copolímero" significa un polímero que incluye unidades méricas derivadas de dos reactivos, típicamente monómeros, e incluye copolímeros aleatorios, en bloque, segmentados, de injerto, etc.;

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

"polímero de butilo" se usa en esta memoria para representar poliisobutileno y/o poliisobutileno-co-isopreno;

- 10 "bloque de butilo" se usa en esta memoria para representar un bloque de poliisobutileno y/o poliisobutileno-co-isopreno;

"PIB" representa poliisobutileno; y

"phr" significa partes en peso de un material de referencia por 100 partes en peso de caucho, y es un término reconocido por aquellos que tienen competencias en la técnica de elaboración de caucho.

- 15 Breve descripción de los dibujos

FIGURA 1 es un gráfico de tangente de delta frente a amplitud de deformación para los Ejemplos 18-24.

FIGURA 2 es un gráfico de tangente de delta y G' frente a temperatura para los Ejemplos 18-24.

FIGURA 3 es un gráfico de tangente de delta frente a amplitud de deformación para los Ejemplos 28-30.

Descripción detallada

- 20 Esta descripción se refiere a un interpolímero en bloque que comprende al menos un bloque dieno y al menos un bloque butilo, en donde dicho al menos un bloque butilo comprende un residuo de un agente de funcionalización o al menos un extremo adyacente a dicho(s) bloque(s) de dieno;

en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo a partir de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.

- 25 En una realización, el interpolímero en bloque de esta descripción puede producirse haciendo reaccionar un polímero de dieno vivo con un polímero de butilo funcionalizado, en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.

- 30 Monómeros de dieno adecuados para formar el bloque dieno incluyen, aunque no están limitados a, dienos  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{12}$ , particularmente dienos conjugados, tal como 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno. Mezclas de dos o más dienos pueden utilizarse también. La cadena polimérica puede incluir también grupos aromáticos colgantes tal como pueden proporcionarse a través de la incorporación de unidades méricas derivadas de compuestos aromáticos de vinilo, particularmente los compuestos aromáticos de vinilo  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{20}$  tales como, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, los viniltoluenos y los vinil-naftalenos. Cuando se usan en conjunto con uno o más dienos, las unidades méricas con aromaticidad colgante pueden constituir de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, de aproximadamente 10 a aproximadamente 45% en peso, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 35% en peso, de la cadena polimérica; dichos interpolímeros constituyen una clase ejemplar de polímeros. La microestructura de dichos interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades méricas derivadas de cada tipo de monómero constituyente preferiblemente no forman bloques y, por el contrario, se incorporan de una manera esencialmente aleatoria, no repetitiva.

- 40 Los polímeros de dieno pueden hacerse por polimerización en emulsión, polimerización en disolución o polimerización en masa. Las polimerizaciones en disolución se han realizado desde aproximadamente mediados del siglo XX, y los aspectos generales de las mismas se conocen por el experto habitual; no obstante, se proporcionan aquí ciertos aspectos por conveniencia de referencia.

- 45 La polimerización en disolución típicamente implica un iniciador, tal como un iniciador monofuncional, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con un extremo vivo. Iniciadores monofuncionales ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, compuestos de organolitio, particularmente compuestos de alquil-litio. Ejemplos de iniciadores de organolitio monofuncionales incluyen, aunque no están limitados a, N-litio-hexametilenimina; n-butillitio; tributilestaño-litio; compuestos de dialquilaminolitio 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  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ , preferiblemente  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ .

Los iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo vivo, también pueden usarse. Los ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, aunque no están limitados a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-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-tetralitiocicosano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano y 4,4'-dilitiobifenilo.

Además de iniciadores de organolitio, también pueden ser útiles los llamados iniciadores funcionalizados. Estos van a incorporarse en la cadena polimérica, proporcionando así un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Ejemplos de dichos materiales incluyen aril-tioacetales litiados (véase, por ejemplo, el documento WO 2004/041870) 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, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.159 y 5.567.815).

El iniciador se emplea en una cantidad designada para dar por resultado el peso molecular deseado del polímero. La relación de milimoles del iniciador por cien gramos del monómero de dieno oscila entre 0,1 milimoles a 100 milimoles, o entre 0,2 milimoles a 20 milimoles, o entre 0,5 milimoles a 4 milimoles.

Los disolventes de polimerización útiles incluyen diversos alcanos cíclicos y acíclicos además de sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos y mezclas de los mismos. El experto habitual es consciente de otras opciones y combinaciones de disolventes útiles.

En las polimerizaciones en disolución, puede aumentarse tanto el contenido de vinilo (es decir, la microestructura 1,2) como la aleatorización de las unidades méricas mediante la inclusión de un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Puede usarse 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 que no es dieno empleado, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que tienen un heteroátomo con un par de electrones no enlazados (por ejemplo, O o N). Los ejemplos incluyen éteres de dialquilo de mono y oligo-alquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletildiamina; THF; oligómeros de THF; hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, dietiléter, tributilamina y similares. Detalles de coordinadores de oxolanilo oligoméricos lineales o cíclicos pueden encontrarse en, por ejemplo, la Patente de EE.UU. núm. 4.429.091.

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

La polimerización en disolución comienza típicamente cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de 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 pueden añadirse al iniciador. El procedimiento se lleva a cabo típicamente en condiciones anaeróbicas, anhidras. Los reactivos pueden calentarse a una temperatura de hasta aproximadamente 150°C y agitarse. Después de que un grado de conversión deseado se ha alcanzado, la fuente de calor (si se usa) puede eliminarse. En este punto, la mezcla de reacción habitualmente se denomina como un "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero vivo relativamente alta.

El polímero de dieno tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 2.000.000, en otras realizaciones de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 550.000, en otras realizaciones de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000, en otras realizaciones de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 120.000 y en otras realizaciones de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 50.000 como se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para caucho de polibutadieno o estireno-butadieno. La polidispersión del polímero de dieno puede ser de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0, y en otras realizaciones de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,0.

De forma alternativa, el polímero de dieno vivo puede ser un polímero de dieno pseudo-vivo. Como se sabe bien por los expertos en la técnica, los polímeros de dieno pseudo-vivos pueden formarse iniciando monómeros de dieno con un sistema catalítico de coordinación, tal como, por ejemplo, un sistema catalítico con base de lantánido. Este tipo de polimerización pseudo-viva se muestra en, por ejemplo, la Patente de EE.UU. núm. 6.699.813.

Por ejemplo, una composición catalítica de coordinación con base de lantánido puede formarse combinando (a) un compuesto lantánido, (b) un agente alquilante, (c) un compuesto que contiene níquel y (d) un compuesto que contiene halógeno.

- 5 Varios compuestos lantánidos o mezclas de los mismos pueden emplearse como ingrediente (a) de la composición catalítica de coordinación. Preferiblemente, estos compuestos son solubles en disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. Los compuestos lantánidos insolubles en hidrocarburo, sin embargo, pueden suspenderse en el medio de polimerización para formar las especies catalíticamente activas y también son útiles.
- Los compuestos lantánidos incluyen al menos un átomo de lantano, neodimio, cerio, praseodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y didimio. Preferiblemente, estos compuestos incluyen neodimio, lantano, samario o didimio. El didimio es una mezcla comercial de elementos de las tierras raras obtenidos de arena monacítica.
- 10 El átomo de lantánido en los compuestos lantánidos pueden estar en varios estados de oxidación que incluyen, aunque no están limitados a los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Se prefiere los compuestos lantánidos trivalentes, en donde el átomo lantánido está en el estado de oxidación +3. Los compuestos lantánidos adecuados incluyen, aunque no están limitados a, carboxilatos de lantánido, organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido, organofosfinatos de lantánido, carbamatos de lantánido, ditiocarbamatos de lantánido, xantatos de lantánido, β-dicetonatos de lantánido, alcóxidos o arilóxidos de lantánido, haluros de lantánido, pseudo-haluros de lantánido, oxihaluros de lantánido y compuestos de organolantánido.
- 15 Varios agentes alquilantes o mezclas de los mismos pueden usarse como componente (b) de la composición catalítica de coordinación. Los agentes alquilantes, que pueden denominarse también como agente hidrocarbilar, son 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 (metales de los Grupos IA, IIA, y IIIA). Los agentes alquilantes preferidos incluyen compuestos de organoaluminio y organomagnesio. Cuando el agente alquilante incluye un átomo de halógeno lábil, el agente alquilante también puede servir como el compuesto que contiene halógeno.
- 20 Varios compuestos que contienen níquel o mezclas de los mismos pueden emplearse como ingrediente (c) de la composición catalítica de coordinación. Preferiblemente, estos compuestos que contienen níquel son solubles en disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. Los compuestos que contienen níquel insolubles en hidrocarburos, sin embargo, pueden suspenderse en el medio de polimerización para formar las especies catalíticamente activas y también son útiles.
- 25 El átomo de níquel en los compuestos que contienen níquel puede estar en varios estados de oxidación que incluyen, aunque no están limitados a, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Se prefieren los compuestos de níquel divalentes, donde el átomo de níquel está en el estado de oxidación +2. Los compuestos que contienen níquel adecuados incluyen, aunque no están limitados a, carboxilatos de níquel, organofosfatos de níquel, organofosfonatos de níquel, organofosfinatos de níquel, carbamatos de níquel, ditiocarbamatos de níquel, xantatos de níquel, p-dicetonatos de níquel, alcóxidos o arilóxidos de níquel, haluros de níquel, pseudo-haluros de níquel, oxihaluros de níquel y compuestos de organoníquel.
- 30 Varios compuestos, o mezclas de los mismos, que contienen uno o más átomos de halógeno lábiles, pueden emplearse como ingrediente (d) de la composición catalítica de coordinación. Estos compuestos pueden denominarse simplemente como compuestos que contienen halógeno. Ejemplos de átomos de halógeno incluyen pero no están limitados a, flúor, cloro, bromo y yodo. También puede utilizarse una combinación de dos o más átomos de halógeno. Se prefieren compuestos que contienen halógeno que son solubles en un disolvente hidrocarbonado. Los compuestos que contienen halógeno insolubles en hidrocarburo, sin embargo, pueden suspenderse en el medio de oligomerización para formar las especies catalíticamente activas y por lo tanto son útiles.
- 35 Los tipos útiles de compuestos que contienen halógeno incluyen, aunque no están limitados a, halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos y mezclas de los mismos.
- 40 En la composición catalítica de coordinación descrita anteriormente, la relación molar del compuesto que contiene níquel al compuesto lantánido (Ni/Ln) puede variarse de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 1:1, más preferiblemente de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,5:1, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,2:1. La relación molar del agente alquilante al compuesto lantánido (agente alquilante/Ln) puede variarse de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, más preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 100:1, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 50:1. La relación molar del compuesto que contiene halógeno al compuesto lantánido (átomo de halógeno/Ln) puede variarse de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 6:1. El término relación molar, como se usa en esta memoria, se refiere a la relación equivalente de componentes relevantes de los ingredientes, por ejemplo, equivalentes de átomos de halógeno en el compuesto que contiene halógeno a átomos de lantánido en el compuesto de lantánido.
- 45
- 50
- 55

La composición catalítica de coordinación descrita anteriormente puede formarse combinando o mezclando los ingredientes catalíticos (a), (b), (c) y (d). Aunque se cree que una especie catalítica activa resulta de esta combinación, no se conoce el grado de interacción o reacción entre los diversos ingredientes o componentes con un alto grado de certeza. Por lo tanto, el término "composición catalítica" se ha empleado para abarcar unas mezclas simples de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes que está provocado por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de los ingredientes, o una combinación de los anteriores.

Para formar el interpolímero en bloque de la descripción, según una realización, el polímero de dieno vivo puede hacerse reaccionar con un caucho de butilo funcionalizado, en donde dicho al menos un bloque de dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) de butilo. Un polímero funcionalizado es un polímero que incluye un grupo funcional. Generalmente, como se usa en esta memoria, un grupo funcional se define como un grupo distinto de un grupo alquilo que será capaz de asociarse con otro grupo funcional de otra molécula, polímero o relleno para formar una unión o una mezcla más compatible. Los polímeros funcionalizados pueden prepararse haciendo reaccionar un monómero o polímero con un compuesto funcional que da por resultado la inserción o unión del grupo funcional deseado a la cadena polimérica.

El polímero de butilo funcionalizado contendría funcionalidad en al menos un extremo de cadena. Además de en los extremos de cadena, el polímero puede contener también grupos funcionales en diversos puntos a lo largo del esqueleto polimérico. Los grupos funcionales pueden añadirse a lo largo del esqueleto polimérico, por ejemplo, usando una pequeña cantidad de monómeros de dieno cuando se polimeriza el monómero de butilo, y hacer reaccionar adicionalmente el dieno con un grupo funcional. Otro método para incorporar grupos funcionales a lo largo del esqueleto polimérico de butilo se va a usar un monómero funcional, tal como anhídrido maleico cuando se polimeriza el monómero de butilo.

El(los) grupo(s) funcional(es) presente(s) en el polímero de butilo sería(n) capaz(aces) de reaccionar o interactuar con el(los) extremo(s) vivo(s) del polímero de dieno. Grupos funcionales adecuados incluyen, aunque no están limitados a, grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, ciano, amino, amido, imido, mercapto, carbamilo, azido, éster, éter, uretano, peróxido, imidazolilo y piridina, además de derivados de esos grupos. Cuando el polímero de butilo contiene grupos funcionales múltiples, el mismo grupo funcional puede estar presente en el polímero, o grupos funcionales diferentes pueden estar presentes. En una realización, el polímero de butilo contiene funcionalidad anhídrido. La funcionalidad anhídrido adecuada puede derivarse de anhídrido succínico, anhídrido octenilsuccínico, anhídrido alquenilsuccínico (ASA), anhídrido málico, anhídrido maleico, mezclas de los mismos y similares.

El polímero de butilo funcionalizado tiene un peso molecular que oscila típicamente de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000.000. De forma alternativa, el peso molecular oscila de aproximadamente 1000 a aproximadamente 100.000. De forma alternativa, el peso molecular oscila de aproximadamente 1000 a aproximadamente 5000. El polímero de butilo está preferiblemente en un estado líquido a 23°C.

Un poliisobutileno funcionalizado con anhídrido maleico puede prepararse haciendo reaccionar un monómero de isobutileno con un monómero de anhídrido maleico. La cantidad de unidades de isobutileno y unidades de anhídrido maleico variará dependiendo de la funcionalidad deseada del polímero resultante. Típicamente, las unidades de anhídrido maleico oscilarán de aproximadamente 5 a 99 por ciento en moles y las unidades de isobutileno oscilarán de 1 a 95 por ciento en moles. Los co-monómeros, en este caso anhídrido maleico e isobutileno, puede distribuirse de forma aleatoria o alternante en la cadena. Puede ser preferible tener los co-monómeros alternantes a lo largo de la cadena de esqueleto polimérico produciendo así más funcionalidad en el polímero. Esto, a su vez, proporciona mayor capacidad para el polímero funcionalizado de interactuar con el relleno de una composición de caucho, que es una característica preferida del polímero funcionalizado.

De forma alternativa, un polímero de butilo funcionalizado puede comprarse comercialmente si está disponible. Por ejemplo, anhídrido poliisobutilenosuccínico está disponible comercialmente en Chevron Chemicals bajo la marca registrada OLOA 15500.

El grupo funcional del polímero de butilo funcionalizado puede funcionalizarse adicionalmente haciendo reaccionar el grupo funcional con un compuesto que tiene la capacidad de impartir una funcionalidad diferente al polímero. Por ejemplo, el poliisobutileno funcionalizado con anhídrido puede funcionalizarse adicionalmente haciendo reaccionar el polímero con otro compuesto tal como una amina. Como se sabe bien en la técnica, cuando una amina primaria reacciona con un anhídrido, una imida se forma en una reacción de imidización. Véase la Patente de EE.UU. núm. 6.133.354.

Así, hacer reaccionar el polímero funcionalizado con anhídrido con una amina producirá un polímero funcionalizado con imida. Si el monómero de partida es isobutileno, entonces el polímero funcionalizado con imida será un poliisobutileno funcionalizado con imida, que es un polímero funcionalizado preferido. Por supuesto, una amina puede hacerse reaccionar con otros polímeros funcionales, justo como otros compuestos además de aminas pueden hacerse reaccionar con el polímero funcional.

La amina es preferiblemente una amina primaria que contiene un grupo funcionalizado. Debería anotarse que las alquilaminas, mientras que no contengan un grupo funcional adicional, son también aceptables con tal que alguna funcionalidad permanezca en el polímero posterior a la reacción. Una amina preferida tiene la fórmula  $H_2N-(CH_2)_x-A$ , donde x es un número entero que oscila de 0-60 y A es un grupo funcional. Grupos funcionales adecuados para A incluyen, grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo, alcoxi, alcoxicarbonilo, ciano, amino, amido, imido, mercapto, carbamilo, azido, éster, éter, uretano, peróxido, imidazolilo y piridina, además de derivados de esos grupos. Preferiblemente, x oscila de 1-18, y más preferiblemente de 1-6. Mientras la cadena de unión  $CH_2$  representa un grupo alquileo insaturado, de cadena lineal, que conecta la amina con el grupo funcional, la cadena de unión puede contener además un grupo alquileo sustituido y/o ramificado. El grupo funcional en la amina es preferiblemente un grupo amino secundario. Lo más preferiblemente, la amina es 3-(dimetilamino)propilamina.

El poliisobutileno funcionalizado con imida portará tanto la funcionalidad imida como el grupo funcionalizado impartido por la amina. Si la 3-(dimetilamino)propilamina se hace reaccionar con el poliisobutileno funcionalizado con anhídrido, el polímero funcionalizado resultante portará las funcionalidades tanto imida como amido. Dicho polímero funcionalizado se prefiere por su capacidad aumentada para interactuar con el relleno en la composición de caucho.

La reacción entre un polímero funcionalizado con anhídrido y una amina para formar el polímero funcionalizado con imida se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura que oscila de temperatura ambiente a aproximadamente 300°C, bajo condiciones esencialmente secas. Los reactivos se mezclan preferiblemente en su estado sólido, es decir, mezclados en seco en ausencia de disolventes en un aparato de mezcla adecuado que incluyen un mezclador interno tal como un mezclador Brabender o extrusor de doble husillo. El mezclador se purga preferiblemente con un gas no reactivo tal como nitrógeno  $N_2$  antes de cargar los reactivos. El tiempo de reacción oscila típicamente de 10 minutos a 10 horas, con mezcla vigorosa que se da preferiblemente durante al menos una hora. La amina puede añadirse en una única carga o en cargas parciales secuenciales en el reactor que contiene polímero funcionalizado con anhídrido. Preferiblemente la amina se carga en una relación entre 0,8 a 1,0 mol de amina por unidades derivadas del anhídrido del polímero funcionalizado con anhídrido. Se cree que una reacción química se da cuando se observa una temperatura aumentada sustancial, por ejemplo, un aumento de temperatura de 23° a 65°C. Después de darse la reacción, el material puede deshidratarse en un vacío bajo condiciones de deshidratación, por ejemplo, a temperaturas de 100°C o por encima de 12 o más horas.

En la realización descrita anteriormente, hacer reaccionar el polímero de butilo funcionalizado con un polímero de dieno vivo que se inició con un iniciador monofuncional proporcionará un interpolímero dibloque que contiene un bloque dieno y un bloque butilo. Hacer reaccionar el polímero de butilo funcionalizado con un polímero de dieno vivo que se inició con un iniciador multifuncional proporcionará un interpolímero que tiene un bloque dieno y al menos dos bloques butilo. Por ejemplo, un polímero de dieno iniciado con un iniciador difuncional proporcionará un interpolímero tribloque que contiene un bloque dieno y dos bloques butilo (bloque butilo - bloque dieno - bloque butilo). Además, hacer reaccionar un polímero de dieno vivo con un polímero de butilo funcionalizado que contiene funcionalidad en ambos extremos de la cadena, o de forma alternativa, en un extremo de la cadena y a lo largo del esqueleto polimérico, proporcionará un interpolímero que tiene al menos dos bloques dieno y un bloque butilo. En cualquier caso, el(los) bloque(s) butilo contendrá(n) un residuo de un agente de funcionalización, donde el residuo está en al menos un extremo adyacente al(a los) bloque(s) dieno. En otras palabras, el residuo del agente de funcionalización está unido al(a los) bloque(s) butilo y está entre el(los) bloque(s) butilo y el(los) bloque(s) dieno. En una realización, el residuo del agente de funcionalización es capaz de interactuar con un relleno tal como negro de carbono y/o sílice. Por "interactuar con un relleno," se entiende que una o más propiedades físicas y/o viscoelásticas se mejorarán. Por ejemplo, el módulo puede aumentarse, o la tangente delta (histéresis) puede disminuirse.

El polímero de dieno vivo y el polímero de butilo funcionalizado pueden hacerse reaccionar añadiendo el polímero de butilo funcionalizado al polímero de dieno vivo. El polímero de dieno vivo y el polímero de butilo funcionalizado pueden hacerse reaccionar durante aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente una hora, y a una temperatura de aproximadamente 72°C a aproximadamente 160°C. Después de que el polímero de butilo funcionalizado y el polímero de dieno vivo se dejan reaccionar, el polímero puede terminarse con un agente de terminación. Los compuestos de hidrógeno activo tales como agua o alcohol son ejemplos no limitantes de terminadores adecuados.

En otra realización, el interpolímero en bloque de esta descripción puede producirse haciendo reaccionar un polímero de dieno funcionalizado con un polímero de butilo funcionalizado, en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.

Se describen anteriormente polímeros de butilo funcionalizados adecuados. El(los) grupo(s) funcional(es) presente(s) en el polímero de butilo sería(n) capaz(aces) de reaccionar o interactuar con el(los) grupo(s) funcional(es) presentes en el polímero de dieno funcionalizado.

Monómeros de dieno adecuados para formar el polímero de dieno funcionalizado incluyen los mencionados anteriormente en el párrafo 0024.

Un polímero de dieno funcionalizado puede prepararse usando un iniciador funcional que proporciona funcionalidad a la cabeza de la cadena polimérica. Dichos iniciadores se conocen bien por el experto. Ejemplos de dichos iniciadores incluyen aril-tioacetales litiados (véase, por ejemplo, el documento WO 2004/041870) 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, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Núms. 5.153.159 y 5.567.815).

El polímero de dieno funcionalizado puede prepararse también uniendo un grupo funcional a la cola de un polímero de dieno polimerizado aniónicamente terminando un polímero de dieno vivo con un compuesto funcionalizado. Como un experto puede apreciar fácilmente, un polímero de dieno polimerizado aniónicamente iniciado con un iniciador monofuncional y terminado con un compuesto funcionalizado portará un grupo terminal funcional. Además, un polímero de dieno polimerizado aniónicamente con un iniciador multifuncional y terminado con un compuesto funcionalizado portará múltiples grupos terminales funcionales. Por ejemplo, un polímero de dieno iniciado con un iniciador difuncional y terminado con un compuesto funcional portará típicamente dos grupos terminales funcionales. De forma alternativa, el monómero de dieno puede polimerizarse con un sistema catalítico de coordinación, tal como un sistema catalítico con base de lantánido, para formar un polímero pseudo-vivo, y este polímero puede entonces funcionalizarse por reacción con un compuesto funcional. La polimerización pseudo-viva de monómeros de dieno se describe anteriormente. Además, los grupos funcionales pueden impartirse a lo largo del esqueleto polimérico de dieno polimerizando monómeros funcionalizados. Los monómeros funcionalizados pueden ser monómeros de dieno funcionales, monómeros funcionales capaces de copolimerizar con monómeros de dieno, o una combinación de ambos.

Agentes de funcionalización útiles incluyen los empleados convencionalmente en la técnica. Los tipos de compuestos que se han usado para funcionalizar en el extremo polímeros vivos incluyen dióxido de carbono, benzofenonas, benzaldehídos, imidazolidonas, pirrolidinonas, carbodiimidias, ureas, isocianatos, aminas y bases de Schiff que incluyen las descritas en las Patentes de EE.UU. núms. 3.109.871, 3.135.716, 5.332.810, 5.109.907, 5.210.145, 5.227.431, 5.329.005, 5.935.893.

Los ejemplos específicos incluyen haluros de trialkylestano tal como cloruro de triisobutylestano, como los descritos en las Patentes de EE.UU. núms. 4.519.431, 4.540.744, 4.603.722, 5.248.722, 5.349.024, 5.502.129 y 5.877.336. Otros ejemplos incluyen compuestos amino cíclicos tal como alquilcloruro de hexametilenoimina, como se describe en las Patentes de EE.UU. núms. 5.786.441, 5.916.976 y 5.552.473.

Otros ejemplos incluyen aminocetonas N-sustituidas, tioaminocetonas N-sustituidas, aminoaldehídos N-sustituidos y tioaminoaldehídos N-sustituidos, que incluyen N-metil-2-pirrolidona o dimetilimidazolidinona (es decir, 1,3-dimetiletilenurea) como se describe en las Patentes de EE.UU. núms. 4.677.165, 5.219.942, 5.902.856, 4.616.069, 4.929.679, 5.115.035 y 6.359.167. Ejemplos adicionales incluyen azaheterociclos que contienen azufre o que contienen oxígeno tal como los descritos en el documento WO 2004/020475, Serie de EE.UU. núm. 11/331.663 y Patente de EE.UU. núm. 6.596.798.

Otros ejemplos incluyen terminadores que contienen boro tal como los descritos en la Serie de EE.UU. núm. 60/591.065. Aún otros ejemplos incluyen siloxanos cíclicos tal como hexametilciclotrisiloxano, que incluyen los descritos en la Publicación Internacional núm. WO2006/047328. Además, los ejemplos incluyen  $\alpha$ -halo- $\omega$ -aminoalcanos, tal como 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, que incluyen los descritos en la Publicación Internacional núm. WO2006/050486.

El polímero de dieno funcionalizado puede comprender funcionalidad carbonilo como se describe en la Publicación de EE.UU. núm. 2007-0078232. En una realización adicional, la funcionalidad carbonilo se deriva de 1-(trimetilsilil)-2-pirrolidinona.

El polímero de dieno funcionalizado puede comprender funcionalidad múltiple como se describe en la Publicación de EE.UU. Núm. 2006-0135701. En una realización, la funcionalidad deriva de 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano.

En otra realización, el polímero de dieno funcionalizado puede incluir una funcionalidad hidrazona, como se describe en la Serie de EE.UU. núm. 11/877105.

La funcionalidad hidrazona puede proporcionarse haciendo reaccionar un polímero carbaniónico (vivo) con un compuesto de hidrazona. En una realización, la funcionalidad hidrazona se deriva de ciclohexanocarboxaldehído piperidina hidrazona.

Monómeros funcionales adecuados incluyen, aunque no están limitados a, acrilamida, metacrilamida, 4-vinilanilina, (meta)acrilato de aminometilo, (meta)acrilato de aminoetilo, (meta)acrilato de aminopropilo, (meta)acrilato de aminobutilo, anilinoestirenos tal como anilinoestireno,  $\beta$ -fenil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -ciano-p-anilinoestireno,  $\beta$ -ciano- $\beta$ -metil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -cloro-p-anilinoestireno,  $\beta$ -carboxi-p-anilinoestireno,  $\beta$ -metoxicarbonil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -(2-hidroxietoxi)carbonil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -formil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -formil- $\beta$ -metil-p-anilinoestireno,  $\alpha$ -carboxi- $\beta$ -carboxi- $\beta$ -fenil-p-anilinoestireno y similares, anilinofenilbutadienos tales como 1-anilino-1,3-butadieno, 1-anilino-3-metil-1,3-butadieno, 1-anilino-3-cloro-1,3-butadieno, 3-anilino-2-metil-1,3-butadieno, 1-

anilínofenil-2-cloro-1,3-butadieno, 2-anilínofenil-1,3-butadieno, 2-anilínofenil-3-metil-1,3-butadieno, 2-anilínofenil-3-cloro-1,3-butadieno y similares, y (meta)acrilatos de hidroxialquilo N-monosustituido, tal como (meta)acrilato de 2-hidroxietilo, compuestos vinilaromáticos que contienen grupo hidroxilo tal como o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, o-hidroxí- $\alpha$ -metilestireno, m-hidroxí- $\alpha$ -metilestireno, p-hidroxí- $\alpha$ -metilestireno, alcohol de p-vinilbencilo y similares. Se conocen otros por los expertos en la técnica.

El polímero de dieno funcionalizado tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 2.000.000, en otras realizaciones de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 550.000, en otras realizaciones de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000, en otras realizaciones de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 120.000, y en otras realizaciones de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 50.000 como se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con estándares de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para poli-butadieno. La polidispersión del polímero de dieno funcionalizado puede ser de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5,0, y en otras realizaciones de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,0.

En la realización descrita anteriormente, hacer reaccionar el polímero de butilo funcionalizado con un polímero de dieno funcionalizado que contiene un grupo terminal funcional proporcionará un interpolímero dibloque que contiene un bloque dieno y un bloque butilo. El residuo del agente de funcionalización interactuará y/o reaccionará el uno con cada uno de los otros y estará entre el bloque dieno y el bloque butilo. Hacer reaccionar el polímero de butilo funcionalizado con un polímero de dieno funcionalizado que contiene un residuo de un agente de funcionalización en más de un extremo proporcionará un interpolímero que tiene un bloque dieno y al menos dos bloques butilo. Por ejemplo, un polímero de dieno funcionalizado que contiene residuo de un agente de funcionalización en dos extremos proporcionará un interpolímero tribloque que contiene un bloque dieno y dos bloques butilo (bloque butilo - bloque dieno - bloque butilo). Como con el interpolímero dibloque, el residuo de los agentes de funcionalización interactuará y/o reaccionará con cada uno de los otros y estará entre el bloque dieno y los bloques butilo. Adicionalmente, hacer reaccionar un polímero de dieno funcionalizado con un polímero de butilo funcionalizado que contiene funcionalidad en ambos extremos de la cadena, o de forma alternativa, en un extremo de la cadena y a lo largo del esqueleto polimérico, proporcionará un interpolímero que tiene al menos dos bloques dieno y un bloque butilo. Hacer reaccionar un polímero de dieno funcionalizado que contiene funcionalidad a lo largo del esqueleto polimérico con un polímero de butilo funcionalizado dará por resultado un interpolímero que tiene un esqueleto de dieno con bloques de butilo colgantes. Como se describe anteriormente, los grupos funcionales pueden impartirse a lo largo del esqueleto polimérico de dieno polimerizando monómeros funcionalizados. En cualquier caso, el(los) bloque(s) butilo y bloque(s) dieno contendrá(n) un residuo de un agente de funcionalización, donde los residuos del(de los) bloque(s) butilo y bloque(s) dieno están adyacentes los unos a otros. En otras palabras, los residuos de los agentes de funcionalización están entre el(los) bloque(s) butilo y el(los) bloque(s) dieno. En una realización, al menos uno de los residuos de los agentes de funcionalización es capaz de interactuar con un relleno tal como negro de carbono y/o sílice.

En una realización, el polímero de dieno funcionalizado y el polímero de butilo funcionalizado se mezclan en su estado sólido, es decir, mezclados en seco en ausencia de disolventes en un aparato de mezcla adecuado tal como un mezclador brabender o banbury. El tiempo de mezcla típicamente oscila de 1 minuto a 10 horas, en ciertas realizaciones oscilando de 2 minutos a 1 hora. Otros métodos de mezcla adecuados incluyen mezcla en fusión, que incluye mezclar y tratar dinámicamente con calor los componentes, y otros métodos conocidos en la técnica. Es aceptable equipo convencional para mezclar los componentes, tal como un rodillo de mezcla de tipo abierto, mezclador Banbury tipo cerrado, mezclador Brabender tipo cerrado, máquina extrusora, amasadora, mezcladora continua, etc. En una realización, se usa el mezclador Brabender tipo cerrado, y mezclar en un medio gaseoso inactivo, tal como N<sub>2</sub> o Ar, también se usa.

Los interpolímeros en bloque de esta descripción pueden comprender de 1-99% en moles de unidades méricas de dieno y 1-99% en moles de unidades méricas de butilo, o alternativamente 50-90% en moles de unidades méricas de dieno y 10-50% en moles de unidades méricas de butilo, o alternativamente 70-90% en moles de unidades méricas de dieno y 10-30% en moles de unidades méricas de butilo, o alternativamente 80% en moles de unidades méricas de dieno y 20% en moles de unidades méricas de butilo.

Los interpolímeros en bloque de dieno y butilo resultantes de esta descripción son particularmente útiles en la preparación de composiciones de caucho que pueden usarse, por ejemplo, como componentes de neumático, tales como revestimiento interior de goma, bandas de rodadura, sub-bandas de rodadura, bandas laterales negras, capas de recubrimiento, relleno del talón, y similares. Por ejemplo, los interpolímeros en bloque que tienen bloques dieno con mayores pesos moleculares promedio en número (por ejemplo, aproximadamente 50.000 o más) pueden usarse solos o junto con otros polímeros elastoméricos como el componente de caucho de una composición de caucho. En una o más realizaciones, estas composiciones de caucho pueden incluir de aproximadamente 1% a aproximadamente 100% en peso, en otras realizaciones de aproximadamente 10% a aproximadamente 90% en peso, y en otras realizaciones de aproximadamente 15% a 60% en peso del interpolímero en bloque en base al peso total del caucho en la formulación. Otros polímeros elastoméricos que pueden usarse incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Polímeros elastoméricos útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, poli-butadieno, poliisobutileno halogenado y/o no halogenado, poliisobutileno-co-isopreno halogenado y/o no halogenado, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-

butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epíclorhidrina, y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras macromoleculares que incluyen lineales, ramificadas y en forma de estrella. En una realización, el polímero elastomérico es caucho de butilo, en otra realización el polímero elastomérico es caucho de halobutilo. Otros ingredientes que se emplean típicamente en la composición de caucho también pueden añadirse.

Los interpolímeros en bloque de esta descripción que tienen bloques dieno con menores pesos moleculares promedio en número (por ejemplo, aproximadamente 50.000 o menos) pueden usarse como extensores para polímeros y/o composiciones de caucho, o bien solos o como un sustituto parcial para extensores convencionales.

Exensores típicos de la técnica anterior sustituidos por los interpolímeros en bloque de esta descripción incluyen aceites extensores y compuestos o componentes de bajo peso molecular. Dichos aceites extensores incluyen aquellos bien conocidos en la técnica tal como aceites de petróleo nafténicos, aromáticos y parafínicos y aceites de silicona. Ejemplos de compuestos o componentes orgánicos de bajo peso molecular como extensores en las composiciones que pueden sustituirse por los interpolímeros en bloque de la presente descripción son materiales orgánicos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular promedio en número de menos que 50.000, preferiblemente menos que 20.000, más preferiblemente menos que 10.000, y lo más preferiblemente menos que 5.000.

Aunque no hay limitación particular al material extensor que los actuales interpolímeros en bloque pueden sustituir en compuestos de caucho de la técnica anterior, la siguiente es una lista de ejemplos de materiales o extensores sustituibles apropiados: (1) agentes de ablandamiento, a saber agentes de ablandamiento de aceite aromático, nafténico y parafínico para cauchos o resinas; y (2) plastificadores, a saber plastificadores compuestos de ésteres que incluyen ésteres ftálico, ftálico mixto, ácido dibásico alifático, de glicol, de ácido graso, fosfórico y esteárico, plastificadores epoxi, otros plastificadores para plásticos; y (3) hidrocarburos de petróleo, a saber resinas de terpeno sintéticas, resinas de hidrocarburo aromático, resinas de hidrocarburo alifático, resinas de hidrocarburo cíclico alifático, resinas de petróleo alifático o alicíclico, resinas de petróleo alifático o aromático, polímeros de hidrocarburos insaturados y resinas de hidrocarburo hidrogenado. Los presentes interpolímeros en bloque pueden usarse para sustituir o sustituir parcialmente uno o más o todos de estos extensores.

Si se usan como un extensor, los interpolímeros en bloque de la presente descripción pueden añadirse a una composición de caucho en una cantidad de aproximadamente 1 a 1.000 phr, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 phr, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 phr.

Las composiciones de caucho que contienen los interpolímeros en bloque de la descripción (si es un componente de caucho, un extensor o ambos) pueden incluir rellenos tales como rellenos inorgánicos y orgánicos. Los rellenos orgánicos incluyen negro de carbono y almidón. Los rellenos inorgánicos pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y mezclas de los mismos. La cantidad total de relleno puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 phr, o alternativamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 phr, o alternativamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 phr o de aproximadamente 40 a 70 phr.

Si se usa, el negro de carbono puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 phr, o alternativamente en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 phr, o alternativamente en una cantidad de 30 a aproximadamente 80 phr. Negros de carbono adecuados incluyen negros de carbono producidos comercialmente, normalmente disponibles, aunque se prefieren aquellos que tienen un área superficial de al menos 20 m<sup>2</sup>/g, o preferiblemente al menos 35 m<sup>2</sup>/g hasta 200 m<sup>2</sup>/g o más. Entre los negros de carbono útiles están negro de horno, negros de canal y negros de humo. Una mezcla de dos o más de los negros anteriores pueden usarse. Negros de carbono ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, N-110, N-220, N-339, N-330, N-352, N-550, N-660, como se designan por la norma ASTM D-1765-82a.

Ejemplos de rellenos de sílice de refuerzo que pueden usarse incluyen sílice húmedo (ácido silícico hidratado), sílice seco (ácido silícico anhidro), silicato de calcio y similares. Entre estos, se prefieren los sílices hidratados, de procedimiento húmedo, amorfos, precipitados. El sílice puede emplearse en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 phr, o alternativamente en una cantidad de aproximadamente 5 a 80 phr, o alternativamente en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad impartida por rellenos de este tipo. Algunos de los sílices disponibles comercialmente que pueden usarse incluyen, aunque no están limitados a, HiSil® 190, HiSil® 210, HiSil® 215, HiSil® 233, HiSil® 243 y similares, producidos por PPG Industries (Pittsburgh, Pa.). Un número de grados comerciales útiles de diferentes sílices también están disponibles de DeGussa Corporation (por ejemplo, VN2, VN3), Rhone Poulenc (por ejemplo, Zeosil® 1165MP0) y J. M. Huber Corporation.

Si se usa sílice como un relleno, puede ser deseable usar un agente de acoplamiento para acoplar el sílice al polímero. Numerosos agentes de acoplamiento se conocen, incluyendo aunque no limitados a polisulfuros de organosulfuro y organoalcoximercaptosilanos. Cualquier polisulfuro de organosilano puede usarse.

La cantidad de agente de acoplamiento en la composición es la cantidad necesaria para producir resultados aceptables, que se determina fácilmente por un experto en la técnica. La cantidad de agente de acoplamiento se basa típicamente en el peso del sílice en la composición, y puede ser de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% en peso de sílice, o alternativamente de aproximadamente 1% a aproximadamente 15% en peso de sílice, o alternativamente de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de sílice.

Una multitud de agentes de curado de caucho (también denominados agentes de vulcanizado) pueden emplearse, incluyendo sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Los agentes de curado se describen en Kirk-Othmer, *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, Vol. 20, págs. 365-468, (3ª Ed. 1982), particularmente *Vulcanization Agents and Auxiliary Materials*, págs. 390-402, y A.Y. Coran, *Vulcanization*, *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, (2ª Ed. 1989), que se incorporan en esta memoria por referencia. Los agentes de vulcanizado pueden usarse solos o en combinación.

Otros ingredientes que pueden emplearse en la composición de caucho incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de prevulcanizado, auxiliares de procesado, óxido de zinc, resinas de pegajosidad, resinas de refuerzo, ácidos grasos tales como ácido esteárico, peptizantes y uno o más cauchos adicionales.

En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable puede prepararse formando una mezcla maestra inicial que incluye el componente de caucho y relleno (el componente de caucho que incluye opcionalmente el interpolímero en bloque de esta descripción). Esta mezcla maestra inicial puede mezclarse a una temperatura de partida de aproximadamente 25°C a aproximadamente 125°C con una temperatura de descarga de aproximadamente 135°C a aproximadamente 180°C. Para evitar el vulcanizado prematuro (también denominado como prevulcanizado), esta mezcla maestra inicial puede excluir los agentes de vulcanizado. Una vez que se procesa la mezcla maestra inicial, los agentes de vulcanizado pueden introducirse y mezclarse en la mezcla maestra inicial a bajas temperaturas en una etapa de mezcla final, que preferiblemente no inicia el procedimiento de vulcanizado. Opcionalmente, etapas de mezcla adicionales, a veces denominadas relaminados, pueden emplearse entre la etapa de mezcla de la mezcla maestra y la etapa de mezcla final. Varios ingredientes que incluyen el interpolímero en bloque de esta descripción pueden añadirse durante estos relaminados. Las técnicas de composición de caucho y los aditivos empleados en esta memoria se conocen generalmente como los descritos en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, en *Rubber Technology* (2ª Ed. 1973).

Donde las composiciones de caucho vulcanizable se emplean en la fabricación de neumáticos, estas composiciones pueden procesarse en componentes de neumático según las técnicas normales de fabricación de neumáticos que incluyen técnicas de conformado, moldeo y curado de caucho estándar. Típicamente, la vulcanización se efectúa calentando la composición vulcanizable en un molde; por ejemplo, puede calentarse a aproximadamente 140 a aproximadamente 180°C. Las composiciones de caucho curadas o reticuladas pueden denominarse como vulcanizados, que contienen generalmente redes poliméricas tridimensionales que son termoestables. Los demás ingredientes, tales como auxiliares de procesado y rellenos, pueden dispersarse uniformemente a lo largo de la red vulcanizada. Los neumáticos pueden hacerse como se trata en las Patentes de EE.UU. núms. 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y 5.971.046.

Para demostrar la práctica de la presente descripción, se han preparado y probado los siguientes ejemplos. Sin embargo, los ejemplos no deben verse como limitantes del alcance de la descripción. Las reivindicaciones servirán para definir la invención. Las composiciones de caucho pueden usarse en todos los campos de la industria, en particular, en la fabricación de partes del automóvil, neumáticos, cauchos de revestimiento interior de goma de neumático y banda de rodadura, aparatos eléctricos de uso doméstico, maquinaria industrial, instrumentos de precisión, maquinaria de transporte, construcciones, ingeniería, instrumentos médicos y formulaciones de caucho de neumáticos. La composición de caucho puede usarse también para formar otros componentes del neumático tales como sub-bandas de rodadura, bandas laterales negras, bandas de recubrimiento, rellenos de talón y similares. Cuando se prepara como un neumático o un componente de neumático, la composición de caucho puede vulcanizarse de acuerdo con técnicas conocidas de vulcanizado usadas para producir neumáticos y componentes de neumático.

## Ejemplos

### Preparación de Ejemplos 1-4

Butadieno en hexano (22,1 por ciento en peso de butadieno), estireno en hexano (33 por ciento en peso de estireno), hexano, n-butil-litio (1,60 M en hexano), propanos de oxolanilo oligoméricos OOPS (disolución 1,60 M en hexano, almacenado sobre hidruro de calcio), y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano se usaron como se suministra en la sala del reactor. Reactivos y materiales de partida disponibles comercialmente (Aldrich) incluyen los siguientes: ciclohexanocarboxaldehído (98%), 1-Aminopiperidina, (97%), piridina (99%), 1-(trimetilsilil)-2-pirrolidinona (TMSP, 96%), 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (PABr, 97%), que se usaron como se venden sin purificación adicional. La ciclohexanocarboxaldehído piperidina hidrazona (CAPH) se sintetizó como sigue:

Ciclohexanocarboxaldehído (7,4 ml, 60 mmoles) y 1-aminopiperidina (6,5 ml, 60 mmoles) en piridina (50 ml) se agitaron durante 12 horas a temperatura ambiente. La piridina se eliminó bajo destilación al vacío y el residuo se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice (eluido con Et<sub>2</sub>O:hexano 10:90) para dar 11,6 g (98%) como un producto de aceite incoloro. <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 1,23 (m, 4 H), 1,47 (m, 2 H), 1,71 (m, 10 H), 2,19 (m, 1 H), 2,90 (t, J=5,4 Hz, 4 H), 6,84 (bs, 1H). <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 23,74 (1 C), 24,83 (2 C), 25,19 (2 C), 25,56 (1 C), 30,66 (2 C), 40,96 (1 C), 52,30 (2 C), 144,54 (1 C).

#### Ejemplo 1 (SBR)

A un reactor purgado con N<sub>2</sub> de dos galones (7,57 litros) equipado con un agitador, se añadió 1,610 kg de hexano, 0,412 kg de 33% (en peso) de estireno en hexano y 2,462 kg de 22,1% en peso de butadieno en hexano. El reactor se cargó con 3,43 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano, y después 1,05 ml de OOPS 1,6 M en hexano, y la camisa del reactor se calentó entonces a 50°C. Después de 24 minutos, la temperatura de carga alcanzó un pico a 66,4°C. Después de 30 minutos adicionales, el cemento vivo se echó en gotas en isopropanol que contenía aproximadamente 0,2-1% en peso de BHT, y el material resultante se secó en tambor. EL SBR base muestra las propiedades siguientes (Mn = peso molecular promedio en número, Mw = peso molecular promedio en peso, Mp = peso molecular pico, PDI = Mw/Mn, Tg = temperatura de transición al cristal):

Ejemplo	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>p</sub>	PDI	% de acoplamiento	Tg (°C)
1	115705	120450	124047	1,04	0,0	-36,11

Todos los pesos moleculares descritos en esta memoria se determinaron usando Cromatografía de Permeación en Gel ("GPC") usando THF como un disolvente y se calibraron usando un patrón de poliestireno.

#### Ejemplo 2 (SBR funcionalizado con TMSP)

A un reactor purgado con N<sub>2</sub> de dos galones (7,57 litros) equipado con un agitador, se añadió 1,610 kg de hexano, 0,412 kg de 33% en peso de estireno en hexano y 2,462 kg de 22,1% en peso de butadieno en hexano. El reactor se cargó con 3,70 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano, y después se cargó 1,05 ml de OOPS 1,6 M en hexano, y la camisa del reactor se calentó entonces a 50°C. Después de 28 minutos, la temperatura de carga alcanzó un pico a 61°C. Después de unos 30 minutos adicionales, 1 ml de 1-(trimetilsilil)-2-pirrolidinona (TMSP, 96%) en 20 ml de hexano se añadieron al reactor, y se hizo reaccionar a 50°C durante 30 minutos. Después, el cemento polimérico resultante se echó en gotas en una disolución de isopropanol que contenía aproximadamente 0,2-1% en peso de BHT, y el material resultante se secó en tambor. El polímero muestra las siguientes propiedades:

Ejemplo	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>p</sub>	PDI	% de acoplamiento	Tg (°C)
2	114683	128644	109997	1,12	18,45	-37,10

#### Ejemplo 3 (SBR funcionalizado con CAPH)

A un reactor purgado con N<sub>2</sub> de dos galones (7,57 litros) equipado con un agitador, se añadió 1,610 kg de hexano, 0,412 kg de 33% en peso de estireno en hexano y 2,462 kg de 22,1% en peso de butadieno en hexano. El reactor se cargó con 3,17 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano, y después se cargó 1,05 ml de OOPS 1,6 M en hexano, y la camisa del reactor se calentó entonces a 50°C. Después de 25 minutos, la temperatura de carga alcanzó un pico a 64°C. Después de unos 30 minutos adicionales, 1,1 ml de ciclohexanocarboxaldehído piperidina hidrazona (CAPH) en 20 ml de hexano se añadieron al reactor, y se hizo reaccionar a 50°C durante 30 minutos. Después, el cemento polimérico resultante se echó en gotas en una disolución de isopropanol que contenía aproximadamente 0,2-1% en peso de BHT, y el material resultante se secó en tambor. El polímero muestra las siguientes propiedades:

Ejemplo	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>p</sub>	PDI	% de acoplamiento	Tg (°C)
3	126460	133358	134096	1,05	2,5	-34,28

#### Ejemplo 4 (SBR funcionalizado con NH<sub>2</sub>)

A un reactor purgado con N<sub>2</sub> de dos galones (7,57 litros) equipado con un agitador, se añadió 1,610 kg de hexano, 0,412 kg de 33% en peso de estireno en hexano y 2,462 kg de 22,1% en peso de butadieno en hexano. El reactor se cargó con 3,70 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano, y después se cargó 1,05 ml de OOPS 1,6 M en hexano, y la camisa del reactor se calentó entonces a 50°C. Después de 28 minutos, la temperatura de carga alcanzó un pico a 61°C. Después de unos 30 minutos adicionales, el cemento vivo se eliminó del reactor y se transfirió en las botellas de cristal secas de 28 onzas (793,79 g), se terminó con 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-

disilaciclopentano [SBR-N(Si)<sub>2</sub>] en baño a 50°C durante 30 minutos, que se hidrolizó después con HCl al 1% (en THF) a temperatura ambiente durante 2 hr, y se neutralizó con KOH (disolución 1,0 N) para generar el polímero de amino no protegido [SBR-NH<sub>2</sub>]. Después de secarse en tambor, el polímero mostró las siguientes propiedades:

Ejemplo	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>p</sub>	PDI	% de acoplamiento	T <sub>g</sub> (°C)
4	78297	140732	226701	1,797	83,85	-36,85

## 5 Preparación de interpolímero dibloque SBR-b-PIB

### Ejemplo 5 (SBR(TMSP)-b-PIB)

Una carga de 25 g del producto procedente del experimento del Ejemplo 2 se añadió a un mezclador Brabender (~55 g de capacidad) equipado con una paleta de rodillo y purga de nitrógeno. El mezclador se puso inicialmente a 110°C y 60 rpm. Después de 30 segundos, una carga de 0,8 g de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (con Mw=1900, Mn=1000 y 95 meq de COOH/100 g, de Chevron Chemicals bajo la marca comercial OLOA 15500) se añadió en el mezclador. El material se mezcló adicionalmente a esas condiciones durante 5 minutos; después, la agitación se apagó y la mezcla se eliminó del mezclador. El material resultante fue homogéneo, integrado y estable.

### Ejemplo 6 (SBR(TMSP)-b-PIB)

Una carga de 25 g del producto procedente del experimento del Ejemplo 2 se añadió a un mezclador Brabender (~55 g de capacidad) equipado con una paleta en rodillo y purga de nitrógeno. El mezclador se puso inicialmente a 110°C y 60 rpm. Después de 30 segundos, una carga de 2,7 g de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (con Mw=1900, Mn=1000 y 95 meq de COOH/100 g, de Chevron Chemicals bajo la marca comercial OLOA 15500) se añadió en el mezclador. El material se mezcló adicionalmente a esas condiciones durante 5 minutos; después, la agitación se apagó y la mezcla se eliminó del mezclador. El material resultante fue homogéneo, integrado y estable.

### 20 Ejemplo 7 (SBR(CAPH)-b-PIB)

Una carga de 25 g del producto procedente del experimento del Ejemplo 3 se añadió a un mezclador Brabender (~55 g de capacidad) equipado con una paleta en rodillo y purga de nitrógeno. El mezclador se puso inicialmente a 110°C y 60 rpm. Después de 30 segundos, una carga de 0,8 g de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (con Mw=1900, Mn=1000 y 95 meq de COOH/100 g, de Chevron Chemicals bajo la marca comercial OLOA 15500) se añadió en el mezclador. El material se mezcló adicionalmente a esas condiciones durante 5 minutos; después, la agitación se apagó y la mezcla se eliminó del mezclador. El material resultante fue homogéneo, integrado y estable.

### Ejemplo 8 (SBR(CAPH)-b-PIB)

Una carga de 25 g del producto procedente del experimento del Ejemplo 3 se añadió a un mezclador Brabender (~55 g de capacidad) equipado con una paleta en rodillo y purga de nitrógeno. El mezclador se puso inicialmente a 110°C y 60 rpm. Después de 30 segundos, una carga de 2,7 g de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (con Mw=1900, Mn=1000 y 95 meq de COOH/100 g, de Chevron Chemicals bajo la marca comercial OLOA 15500) se añadió en el mezclador. El material se mezcló adicionalmente a esas condiciones durante 5 minutos; después, la agitación se apagó y la mezcla se eliminó del mezclador. El material resultante fue homogéneo, integrado y estable.

### Ejemplo 9 (SBR(NH<sub>2</sub>)-b-PIB)

35 Una carga de 25 g del producto procedente del experimento del Ejemplo 4 se añadió a un mezclador Brabender (~55 g de capacidad) equipado con una paleta en rodillo y purga de nitrógeno. El mezclador se puso inicialmente a 110°C y 60 rpm. Después de 30 segundos, una carga de 0,8 g de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (con Mw=1900, Mn=1000 y 95 meq de COOH/100 g, de Chevron Chemicals bajo la marca comercial OLOA 15500) se añadió en el mezclador. El material se mezcló adicionalmente a esas condiciones durante 5 minutos; después, la agitación se apagó y la mezcla se eliminó del mezclador. El material resultante fue homogéneo, integrado y estable.

### 40 Ejemplo 10 (SBR(NH<sub>2</sub>)-b-PIB)

45 Una carga de 25 g del producto procedente del experimento del Ejemplo 4 se añadió a un mezclador Brabender (~55 g de capacidad) equipado con una paleta en rodillo y purga de nitrógeno. El mezclador se puso inicialmente a 110°C y 60 rpm. Después de 30 segundos, una carga de 2,7 g de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (con Mw=1900, Mn=1000 y 95 meq de COOH/100 g, de Chevron Chemicals bajo la marca comercial OLOA 15500) se añadió en el mezclador. El material se mezcló adicionalmente a esas condiciones durante 5 minutos; después, la agitación se apagó y la mezcla se eliminó del mezclador. El material resultante fue homogéneo, integrado y estable.

Preparación de interpolímero tribloque PIB-b-SBR-b-PIB y evaluación en compuestos de caucho como componente de caucho

**Preparación de Ejemplos 11-17**

Una botella de cristal seca de 28 onzas (793,79 g) o 7 onzas (198,45 g), que previamente se había sellado con cubiertas de septo y capuchones perforados bajo una purga de nitrógeno positiva, se usó para todos los preparados. Butadieno en hexano (mezcla B-89, 21,6 por ciento en peso de butadieno), estireno en hexano (mezcla de estireno, 33 por ciento en peso de estireno), hexano, n-butil-litio (1,60 M en hexano), disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,60 M en hexano, almacenado sobre hidruro de calcio), y disolución de di-t-butil-p-cresol (BHT) en hexano (2% en peso) se usaron como se suministra en la sala del reactor. Reactivos y materiales de partida disponibles comercialmente incluyen los siguientes: 4,4'-trimetilendipiperidina (97%, Aldrich), N-bencilidenmetilamina (97%, BMA, Aldrich), 1-(trimetilsilil)-2-pirrolidinona (96%, TMSP, Aldrich), 1-metil-2-pirrolidinona (99,5%, NMP, Aldrich), que se usaron como se compran sin purificación adicional. El anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA) tenía un Mw=1900, Mn=1000 y 95 meq de COOH/100 g, y se compró de Chevron Chemicals bajo la marca registrada OLOA 15500.

**Ejemplos 11-13**

A un reactor purgado con N<sub>2</sub> de dos galones (7,57 litros) equipado con un agitador se añadieron 2,176 kg de hexano, 0,330 kg de 33% en peso de estireno en hexano y 1,979 kg de 22,0% en peso de butadieno en hexano. El reactor se cargó con 3,3 ml de disolución de 4,4'-trimetilendipiperidina (1,0 M en tolueno) y 4,6 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano, seguido por la adición de 2,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,60 M). La camisa del reactor se calentó a 50°C. Después de 28 minutos, la temperatura de carga subió a 57,1°C. Después de 30 minutos adicionales, el cemento vivo se eliminó del reactor en tres botellas de cristal secas de 20 onzas (793,79 g).

Un tercio del cemento se coaguló en isopropanol que contiene aproximadamente 0,2-1% en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) y se secó en tambor para producir SBR (Ejemplo 11).

Un tercio del cemento se combinó con una disolución de N-bencilidenometilamina (BMA, 1,0 M en tolueno) y se agitó a 50°C durante 30 minutos. El cemento se coaguló en isopropanol que contiene aproximadamente 0,2-1% en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) y se secó en tambor para producir (BMA)SBR(BMA) (Ejemplo 12).

Un tercio del cemento se combinó con una disolución de N-bencilidenometilamina (BMA, 1,0 M en tolueno) y se agitó a 50°C durante 30 minutos. Una disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) se añadió entonces y la mezcla se agitó a 50°C durante 1 hora. El cemento se coaguló en isopropanol que contiene aproximadamente 0,2-1% en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) y se secó en tambor para producir PIB-b-(BMA)SBR(BMA)-b-PIB (Ejemplo 13).

Las propiedades de los Ejemplos 11-13 se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplos 14-17**

A un reactor purgado con N<sub>2</sub> de dos galones (7,57 litros) equipado con un agitador, se añadieron 1,984 kg de hexano, 0,239 kg de 33% en peso de estireno en hexano y 1,672 kg de 22,0% en peso de butadieno en hexano. El reactor se cargó con 2,7 ml de disolución de 4,4'-trimetilendipiperidina (1,0 M en tolueno) y 3,6 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano, y seguido por la adición de 1,74 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,60 M). La camisa del reactor se calentó a 50°C. Después de 30 minutos, la temperatura de carga alcanzó un pico a 56°C. Después de 30 minutos adicionales, el cemento vivo se eliminó del reactor en cuatro botellas de cristal secas de 20 onzas (793,79 g).

Un cuarto del cemento se hizo reaccionar con una disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) a 50°C durante 60 minutos y se coaguló en isopropanol que contenía aproximadamente 0,2-1% en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) para dar PIB-b-SBR-b-PIB (Ejemplo 14).

Un cuarto del cemento se terminó (baño a 50°C durante ~30 minutos) con una disolución de 1-(trimetilsilil)-2-pirrolidinona (TMSP, 1,0 M en tolueno), seguido por hacer reaccionar el cemento con una disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) a 50°C durante unos 60 minutos adicionales. El cemento polimérico se coaguló en isopropanol que contenía aproximadamente 0,2-1% en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) y se secó en tambor para producir PIB-b-(TMSP)SBR(TMSP)-b-PIB (Ejemplo 15).

Un cuarto del cemento se terminó (baño a 50°C durante ~30 minutos) con una disolución de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP, 1,0 M en tolueno), seguido por hacer reaccionar el cemento con una disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) a 50°C durante unos 60 minutos adicionales. El cemento polimérico se coaguló en isopropanol que contenía aproximadamente 0,2-1% en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) y se secó en tambor para producir PIB-b-(NMP)SBR(NMP)-b-PIB (Ejemplo 16).

Un cuarto del cemento se terminó (baño a 50°C durante ~30 minutos) con una disolución de N-bencilidenometilamina (BMA, 1,0 M en tolueno), seguido por hacer reaccionar el cemento con una disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) a 50°C durante unos 60 minutos adicionales. El

## ES 2 483 944 T3

cemento polimérico se coaguló en isopropanol que contenía aproximadamente 0,2-1% en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) y se secó en tambor para producir PIB-b-(BMA)SBR(BMA)-b-PIB (Ejemplo 17).

Las propiedades de los Ejemplos 11-17 se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1							
	Polímero	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mp (g/mol)	PDI	% de acoplamiento	Tg (°C)
Ejemplo 11	SBR	162.766	174.443	178.704	1,07	0	-22,7
Ejemplo 12	(BMA)SBR(BMA)	160.941	169.872	178.337	1,06	0	-22,8
Ejemplo 13	PIB-b-(BMA)SBR(BMA)-b-PIB	162.052	170.439	178.611	1,05	0	-22,2
Ejemplo 14	PIB-b-SBR-b-PIB	315.091	374.541	441.202	1,19	64,6	-24,9
Ejemplo 15	PIB-b-(TMSP)SBR(TMSP)-b-PIB	215.597	228.318	238.577	1,06	0	-24,5
Ejemplo 16	PIB-b-(NMP)SBR(NMP)-b-PIB	237.988	268.749	255.715	1,13	7,8	-23,0
Ejemplo 17	PIB-b-(BMA)SBR(BMA)-b-PIB	221.471	256.483	228.901	1,16	13,2	-23,3

### 5 Ejemplos 18-24

Siete composiciones de caucho se prepararon según las formulaciones mostradas en la Tabla 2 (todas las cantidades mostradas son phr). Las composiciones de caucho se prepararon según el procedimiento posterior:

Mezclador: 300 g Brabender                      Velocidad de Agitación: 60 rpm

#### Etapa de Mezcla Maestra

Temperatura Inicial	110°C
0 min	cargando polímeros
0,5 min	cargando los restantes ingredientes
5,0 min	echar en gotas

#### Etapa de relaminado

Temperatura Inicial	110°C
0 min	cargando existencias
5,0 min	echar en gotas

#### Etapa de carga final

Temperatura Inicial	75°C
0 segundos	cargando existencias maestras
30 segundos	cargando agente de curado y aceleradores
75 segundos	echar en gotas

Tabla 2

	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Mezcla madre							
Polímero							
Ejemplo 11	100						
Ejemplo 12		100					
Ejemplo 13			100				
Ejemplo 14				100			
Ejemplo 15					100		
Ejemplo 16						100	
Ejemplo 17							100
Sílice	70	70	70	70	70	70	70
Aceite aromático	30	30	30	30	30	30	30
Bis-(3-(trietoxisilil)-propil)-tetrasulfuro	8	8	8	8	8	8	8
Cera	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2
N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-p-fenilendiamina	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Carga final							
Azufre	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
N-(ciclohexiltilio)ftalimida	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Óxido de zinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ciclohexil-benzotiazol sulfenamida	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Difenilguanidina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

## ES 2 483 944 T3

5 Las existencias finales se laminaron y moldearon a 165°C durante 15 minutos. La medida de resistencia a la tracción y propiedades viscoelásticas dinámicas dieron los resultados mostrados en la Tabla 3. La medida de resistencia a la tracción se basa en las condiciones de la norma ASTM-D 412. La geometría de espécimen de ensayo estaba en la forma de un anillo con una anchura de 0,05 pulgadas (0,127 cm) y de un espesor de 0,075 pulgadas (0,19 cm). El espécimen se ensayó a una longitud entre puntos de 1,0 pulgadas (0,254 cm). Las propiedades viscoelásticas dinámicas se midieron con un Analizador Viscoelástico. Los experimentos de barrido de temperatura se realizaron con una frecuencia de 5 Hz usando una deformación del 0,5% para temperaturas que oscilan de -100°C a -10°C, y deformación del 2% para las temperaturas que oscilan de -10°C a 100°C. La geometría de espécimen de ensayo estaba en la forma de una tira que tiene una longitud de 30 mm y de una anchura de 15 mm. Los experimentos de barrido de deformación se realizaron con una frecuencia de 5 Hz y a una temperatura de 25°C. La deformación varió de 0,25% a 14,75%. La geometría de espécimen de ensayo estaba en la forma de un cilindro que tiene una longitud de 10 mm y de un diámetro de 9 mm.

Tabla 3

	Ej.18	Ej. 19	Ej.20	Ej. 21	Ej.22	Ej. 23	Ej. 24
<b>TRACCIÓN DEL ANILLO (100°C)</b>							
Eb (%)	301	290	277	290,53	308	262	331
Tb (MPa)	8,32	8,28	8,91	10,25	10,14	8,65	11,09
M300 (MPa)							9,78
M50 (MPa)	1,45	1,47	1,49	1,68	1,5	1,48	1,4
<b>TRACCIÓN DEL ANILLO (23°C)</b>							
Fb (%)	470	472	432	453	428	437	465
Tb (MPa)	18,38	19,6	18,12	20,63	18,49	20,73	19,67
M300 (MPa)	10,26	10,68	11,5	12	11,57	12,43	10,64
M50 (MPa)	1,8	1,94	1,94	1,85	1,83	1,75	1,62
<b>BARRIDO DE DEFORMACIÓN (25°C, RDA II B)</b>							
G' (MPa) @ 5%, 5 Hz:	5,355514	5,543671	5,40304	5,644914	5,241588	5,237023	4,615372
G'' (MPa) @ 5%, 5 Hz:	1,221899	1,196299	1,189505	1,061308	1,098475	1,034239	0898612.
tand @ 5% 5 Hz:	0,228153	0,216154	0,220153	0,18801	0,209565	0,197491	0194699
$\Delta G'$ (MPa) [0,25-14%], 5 Hz:	6,652556	6,605306	6,633069	6,046451	5,986281	5,392551	4,31674
<b>BARRIDO DE TEMPERATURA (ARES B)</b>							
Pico tand @ 0,5% 5 Hz:	0,803045	0,812816	0,822684	0,848021	0,822842	0,87346	0,839942
tand Tg (°C) @ 0,5%, 5 Hz:	-11,4	-11,5	-11,5	-13	-13,2	-11,2	-12,4

15 Los resultados en la Tabla 3 y la Figura 1 muestran que compuestos que contienen los interpolímeros de esta descripción dieron un bajo valor de tangente de delta ( $\tan\delta$ ) desde un barrido de deformación frente a los compuestos que no contienen los interpolímeros de esta descripción. La Figura 2 muestra que los compuestos que contienen los interpolímeros de esta descripción tiene un mayor G' (módulo dinámico) a altas temperaturas frente a los compuestos que no contienen los interpolímeros de esta descripción. La Figura 2 también muestra que los compuestos que contienen los interpolímeros de esta descripción tienen menos dependencia de la temperatura a altas temperaturas que oscilan de 80 a 120°C frente a los compuestos que no contienen los interpolímeros de esta descripción, como se ve por las curvas de G'. Los resultados sugieren que el uso de los interpolimeros de esta

descripción en formulaciones de neumático tiene el potencial para mejorar la resistencia de rodada, el manejo y las propiedades de desvanecimiento.

Preparación de interpolímero dibloque SBR-b-PIB y evaluación en compuestos de caucho como componente de caucho

#### 5 Ejemplo 25 ((HMI)SBR)

A un reactor de 19 litros equipado con palas de agitador de turbina se añadió 2,61 kg de hexano, 1,06 kg de 33% en peso de estireno en hexano y 6,22 kg de 22,5% en peso de butadieno en hexano. Al reactor se cargaron 1,63 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano, 1,41 ml de hexametilenoimina (HMI) 3,0 M y 3,31 ml de n-butil-litio 1,60 M en hexano y la temperatura de carga se controló a 49°C. Después de aproximadamente 1 hora, la carga se enfrió a 32°C y una cantidad medida de cemento de poli(estireno-co-butadieno) vivo se transfirió entonces a una botella de 0,8 litros purgada con nitrógeno, sellada. Los contenidos de la botella se terminaron entonces con isopropanol, se coagularon y se secaron en tambor. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: Mn=137 kg/mol, PDI=1,06, Tg=-36°C, Porcentaje de estireno 22,7%, Porcentaje de vinilo = 49,5%.

#### 15 Ejemplo 26 ((HMI)SBR-b-PIB)

LPIB-SiCl se preparó cargando una disolución de 4,7 g (0,05 moles) de clorodimetilsilano, 57 g (0,05 moles) de poliisobutileno tapado en el extremo con vinilo (Mn =1020 g/mol, PDI=1,6) y 0,1 ml de catalizador de Pt Karstedt al 2,2% con 50 ml de tolueno seco a un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética y un condensador de reflujo. El progreso de la reacción de hidrosilación se siguió por <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub> monitorizando la desaparición de vinilo y picos de Si-H en el intervalo de 4 a 6 ppm. Después de poner a reflujo durante 24 h a 80°C, el producto se obtuvo eliminando el disolvente.

A un reactor de 19 litros equipado con palas de agitador de turbina se añadió 2,61 kg de hexano, 1,06 kg de 33% en peso de estireno en hexano y 6,22 kg de 22,5% en peso de butadieno en hexano. Al reactor se cargaron 1,63 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano, 1,41 ml de hexametilenoimina (HMI) 3,0 M y 3,31 ml de n-butil-litio 1,60 M en hexano y la temperatura de carga se controló a 49°C. Después de aproximadamente 1 hora, la carga se enfrió a 32°C. Aproximadamente 400 g de cemento se transfirieron desde el reactor de 19 litros a una botella purgada con nitrógeno de 0,8 litros. Se añadió a la botella 1 mol del LPIB-SiCl producido anteriormente (Mn =1020 g/mol, PDI=1,6) por mol de butil-litio. Los contenidos de la botella se coagularon entonces en isopropanol y se secaron en tambor. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: Mn= 145 kg/mol, Tg=-36,4°C, Porcentaje de estireno 23%, Porcentaje de vinilo = 49,5%.

#### 30 Ejemplo 27 ((HMI)SBR-b-PIB)

HPIB-SiCl se preparó cargando una disolución de 0,95 g (0,01 moles) de clorodimetilsilano, 23 g (0,01 moles) de poliisobutileno tapado en el extremo con vinilo (Mn =2306 g/mol, PDI=2,3) y 0,1 ml de catalizador de Pt Karstedt al 2,2% con 50 ml de tolueno seco a un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética y un condensador de reflujo. El progreso de la reacción de hidrosilación se siguió por <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub> monitorizando la desaparición de vinilo y picos de Si-H en el intervalo de 4 a 6 ppm. Después de poner a reflujo durante 24 h a 80°C, el producto se obtuvo eliminando el disolvente.

A un reactor de 19 litros equipado con palas de agitador de turbina se añadió 2,61 kg de hexano, 1,06 kg de 33% en peso de estireno en hexano y 6,22 kg de 22,5% en peso de butadieno en hexano. Al reactor se cargaron 1,63 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano, 1,41 ml de hexametilenoimina (HMI) 3,0 M y 3,31 ml de n-butil-litio 1,60 M en hexano y la temperatura de carga se controló a 49°C. Después de aproximadamente 1 hora, la carga se enfrió a 32°C. Aproximadamente 400 g de cemento se transfirieron desde el reactor de 19 litros a una botella purgada con nitrógeno de 0,8 litros. Se añadió a la botella 1 mol del HPIB-SiCl producido anteriormente (Mn =2306 g/mol, PDI=2,3) por mol de butil-litio. Los contenidos de la botella se coagularon entonces en isopropanol y se secaron en tambor. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: Mn= 149 kg/mol, Tg=-36,5°C. Porcentaje de estireno 22,7%, Porcentaje de vinilo=49,5%.

#### Ejemplos 28-30

Tres composiciones de caucho se prepararon según las formulaciones mostradas en la Tabla 4 (todas las cantidades mostradas son phr). Las composiciones de caucho se prepararon según el mismo procedimiento de mezcla usado para preparar los Ejemplos 18-24.

50

Tabla 4			
	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30
Mezcla madre			
Polímero			
Ejemplo 25	100		
Ejemplo 26		100	
Ejemplo 27			100
Negro de carbono N343	50	50	50
Aceite aromático	10	10	10
Cera	1	1	1
Ácido esteárico	2	2	2
N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-p-fenilendiamina	0,95	0,95	0,95
Óxido de zinc	2,5	2,5	2,5
Final			
Azufre	1,3	1,3	1,3
Ciclohexil-benzotiazol sulfenamida	1,7	1,7	1,7
Difenilguanidina	0,2	0,2	0,2

5 Las existencias finales se laminaron y moldearon a 165°C durante 15 minutos. La medida de resistencia a la tracción y propiedades viscoelásticas dinámicas dieron los resultados mostrados en la Tabla 5. La medida de resistencia a la tracción se basa en las condiciones de la norma ASTM-D 412. La geometría de espécimen de ensayo estaba en la forma de un anillo con una anchura de 0,05 pulgadas (0,127 cm) y de un espesor de 0,075 pulgadas (0,19 cm). El espécimen se ensayó a una longitud entre puntos específica de 1,0 pulgadas (0,254 cm). Las propiedades viscoelásticas dinámicas ( $G'$  y  $\tan\delta$ ) se midieron con un Analizador Viscoelástico. Los experimentos de barrido de temperatura ("TS") se realizaron con una frecuencia de 5 Hz usando deformación al 2% para temperaturas que oscilan de -100°C a 100°C. La geometría de espécimen de ensayo estaba en la forma de una tira que tiene una longitud de 30 mm y de una anchura de 15 mm. Los experimentos de barrido de deformación ("SS") se realizaron con una frecuencia de 1 Hz y a una temperatura de 50°C. La deformación varió de 0,25% a 14,75%. La geometría de espécimen de ensayo estaba en la forma de un cilindro que tiene una longitud de 10 mm y de un diámetro de 9 mm.

15

Tabla 5

	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30
	HMI-SBR	HMI-SBR-b-PIB (985 g/mol de PIB)	HMI-SBR-b-PIB (2136 g/mol de PIB)
50% de módulo @ 23°C (MPa):	1,32	1,29	1,27
300% de módulo @ 23°C (MPa):	13,6	13,3	12,0
Tensión de rotura a la tracción @ 23°C (MPa):	17,7	15,2	16,1
Alargamiento de rotura @ 23°C (%):	375	345	360
50% de módulo @ 100°C (MPa):	0,99	0,96	0,96
200% de módulo @ 100°C (MPa):	5,48	5,30	5,39
Tensión de rotura a la tracción @ 100°C (MPa):	7,26	6,25	6,89
Alargamiento de rotura @ 100°C (%):	247	232	243
tan <sup>δ</sup> [TS; -20°C; 5 Hz, 2%]:	1,08	1,05	1,06
G'(MPa) [TS; -20°C; 5 Hz, 2%]:	50,0	50,7	51,3
tan <sup>δ</sup> [TS; 0°C; 5 Hz, 2%]	0,382	0,381	0,376
G'(MPa) [TS; 0°C, 5 Hz, 2%]:	8,79	9,25	9,22
tan <sup>δ</sup> [TS; 25°C; 5 Hz, 2%]:	0,196	0,202	0,186
G'(MPa) [TS; 25°C; 5 Hz, 2%]:	5,18	5,45	5,57
tan <sup>δ</sup> [TS; 50°C; 5 Hz, 2%]:	0,147	0,153	0,138
G'(MPa) [TS; 50°C; 5 Hz, 2%]:	4,01	4,21	4,40
tan <sup>δ</sup> [SS; 50°C; 1 Hz, 5%]:	0,101	0,104	0,110
G'(MPa) [SS; 50°C; 1 Hz, 5%]:	2,33	2,32	2,24
ΔG'(MPa) [SS; 50°C: 1 Hz, 0,025%-14%]:	0,81	0,83	0,85

Los resultados en la Tabla 5 muestran que los compuestos que contienen los interpolímeros de esta descripción (Ejemplos 29 y 30) generalmente pueden tener mayor G' a altas temperaturas frente al compuesto que no contiene el interpolímero de esta descripción (Ejemplo 28).

Preparación de Interpolímero BR-b-PIB y PIB-b-BR-b-PIB y evaluación en compuestos de caucho como sustitución de aceite

#### Preparación de Ejemplos 31-37

Una botella de cristal seca de 28 onzas (793,79 g) o 7 onzas (198,45 g), que previamente se había sellado con cubiertas de septo y capuchones perforados bajo una purga de nitrógeno positiva, se usó para todas las preparaciones. Butadieno en hexano (mezcla B-89, 21,6 por ciento en peso de butadieno), estireno en hexano (mezcla de estireno, 33 por ciento en peso de estireno), hexano, n-butil-litio (1,60 M en hexano), disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,60 M en hexano, almacenado sobre hidruro de calcio) y disolución de di-t-butil-p-cresol (BHT) en hexano (2% en peso) se usaron como se suministran en la sala del reactor. Reactivos y materiales de partida disponibles comercialmente incluyen los siguientes: 4,4'-trimetilenodipiperidina (97%, Aldrich), N-bencilideno-metilamina (97%, "BMA", Aldrich), 1-(trimetilsilil)-2-pirrolidinona (96%, "TMSP", Aldrich), 1-metil-2-pirrolidinona (99,5%, "NMP", Aldrich), ortosilicato de tetraetil (99,99%, "TEOS", Aldrich), que se usaron como se compran sin purificación adicional. El anhídrido de poliisobutilenosuccínico ("PIBSA") tenía un Mw=1900, Mn=1000 y 95 meq de COOH/100 g, y se compró de Chevron Chemicals bajo la marca registrada OLOA 15500.

#### Ejemplo 31 (Síntesis de componente de caucho - SBR funcionalizado con TEOS)

5 A un reactor purgado con N<sub>2</sub> de dos galones (7,57 litros) equipado con un agitador, se añadieron 1,576 kg de hexano, 0,412 kg de 33% en peso de estireno en hexano y 2,496 kg de 21,8% en peso de butadieno en hexano. El reactor se cargó con 3,03 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano, y se siguió con 1,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,60 M). La camisa del reactor se calentó a 50°C. Después de 34 minutos, la temperatura de carga alcanzó un pico a 61,2°C. Después de 30 minutos adicionales, se añadió una disolución de 1,1 ml de ortosilicato de tetraetilo (TEOS, 4,39 M) en 30 g de hexano y se agitó a 50°C durante 30 minutos. El cemento polimérico se coaguló en isopropanol que contenía aproximadamente 0,2-1% en peso de hidroxitolueno butilado (BHT) y se secó en tambor. Las propiedades del Ejemplo 31 se muestran posteriormente.

Ejemplo	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mp (g/mol)	PDI	% de acoplamiento	Tg (°C)
31	211288	318112	276202	1,506	61,7	-39,05

#### 10 **Ejemplo 32 (BR)**

15 A una botella de cristal seca de 28 onzas (793,79 g) se añadieron 123 g de hexano y 230 g de 22,0% en peso de butadieno en hexano, seguido por 1,56 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano mediante aguja hipodérmica. La botella se agitó y se calentó a 50°C durante 1 hr. Después de la polimerización, el cemento se apagó por inyección con 1,5 ml de isopropanol, se trató con un antioxidante (3 ml de 2% en peso de di-t-butil-p-cresol en hexano), se coaguló en isopropanol, después se secó al vacío. El ejemplo 32 tenía las propiedades mostradas en la Tabla 6.

#### **Ejemplo 33 (BR-b-PIB)**

20 A una botella de cristal seca de 28 onzas (793,79 g) se añadieron 123 g de hexano y 230 g de 22,0% en peso de butadieno en hexano, seguido por 1,56 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano mediante aguja hipodérmica. La botella se agitó y se calentó a 50°C durante 1 hr. 8 ml de disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) se añadió y se agitó a 50°C durante 1 hr adicional. El cemento polimérico se apagó por inyección con 1,5 ml de isopropanol, se trató con un antioxidante (3 ml de 2% en peso de di-t-butil-p-cresol en hexano), se coaguló en isopropanol, después se secó al vacío. El ejemplo 33 tenía las propiedades mostradas en la Tabla 6.

#### **Ejemplo 34 (PIB-b-BR-b-PIB)**

25 A una botella de cristal seca de 28 onzas (793,79 g) se añadieron 123 g de hexano y 230 g de 22,0% en peso de butadieno en hexano, seguido de 1,4 ml de disolución de 4,4'-trimetilendipiperidina (1,0 M en tolueno) y 1,90 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano por aguja hipodérmica. La botella se agitó y se calentó a 50°C durante 1 hr. 16 ml de disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) se añadieron y se agitó a 50°C durante 1 hr adicional. El cemento polimérico se apagó por inyección con 1,5 ml de isopropanol, se trató con un antioxidante (3 ml de 2% en peso de di-t-butil-p-cresol en hexano), se coaguló en isopropanol, después se secó al vacío. El ejemplo 34 tenía las propiedades mostradas en la Tabla 6.

#### **Ejemplo 35 (PIB-b-(NMP)BR(NMP)-b-PIB)**

35 A una botella de cristal seca de 28 onzas (793,79 g) se añadieron 123 g de hexano y 230 g de 22,0% en peso de butadieno en hexano, seguido de 1,4 ml de disolución de 4,4'-trimetilenodipiperidina (1,0 M en tolueno) y 1,90 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano por aguja hipodérmica. La botella se agitó y se calentó a 50°C durante 1 hr. El polímero vivo se terminó con 4,8 ml de disolución de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP, 1,0 M en tolueno) a 50°C durante 30 minutos y seguido se hizo reaccionar con 16 ml de disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) a 50°C durante 1 hr adicional. El cemento polimérico se apagó por inyección con 1,5 ml de isopropanol, se trató con un antioxidante (3 ml de 2% en peso de di-t-butil-p-cresol en hexano), se coaguló en isopropanol, después se secó al vacío. El ejemplo 35 tenía las propiedades mostradas en la Tabla 6.

#### 40 **Ejemplo 36 (PIB-b-(TMSP)BR(TMSP)-b-PIB)**

45 A una botella de cristal seca de 28 onzas (793,79 g) se añadieron 123 g de hexano y 230 g de 22,0% en peso de butadieno en hexano, seguido de 1,4 ml de disolución de 4,4'-trimetilenodipiperidina (1,0 M en tolueno) y 1,90 ml de n-BuLi (1,60 M) en hexano por aguja hipodérmica. La botella se agitó y se calentó a 50°C durante 1 hr. El polímero vivo se terminó con 4,8 ml de disolución de 1-(trimetilsilil)-2-pirrolidinona (TMSP, 1,0 M en tolueno) a 50°C durante 30 minutos y seguido se hizo reaccionar con 16 ml de disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) a 50°C durante 1 hr adicional. El cemento polimérico se apagó por inyección con 1,5 ml de isopropanol, se trató con un antioxidante (3 ml de 2% en peso de di-t-butil-p-cresol en hexano), se coaguló en isopropanol, después se secó al vacío. El ejemplo 36 tenía las propiedades mostradas en la Tabla 6.

#### **Ejemplo 37 (PIB-b-(BMA)BR(BMA)-b-PIB)**

50 A una botella de cristal seca de 28 onzas (793,79 g) se añadieron 123 g de hexano y 230 g de 22,0% en peso de butadieno en hexano, seguido de 1,4 ml de disolución de 4,4'-trimetilenodipiperidina (1,0 M en tolueno) y 1,90 ml de

- 5 n-BuLi (1,60 M) en hexano por aguja hipodérmica. La botella se agitó y se calentó a 50°C durante 1 hr. El polímero vivo se terminó con 4,8 ml de disolución de N-bencilideno-metilamina (BMA, 1,0 M en tolueno) a 50°C durante 30 minutos y seguido se hizo reaccionar con 16 ml de disolución de anhídrido de poliisobutilenosuccínico (PIBSA, 31,8% en peso en hexano) a 50°C durante 1hr adicional. El cemento polimérico se apagó por inyección con 1,5 ml de isopropanol, se trató con un antioxidante (3 ml de 2% en peso de di-t-butil-p-cresol en hexano), se coaguló en isopropanol, después se secó al vacío. El ejemplo 37 tenía las propiedades mostradas en la Tabla 6.

Tabla 6

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mp (g/mol)	PDI	% de acoplamiento	Tg (°C)
Ejemplo 32 (BR)	18059	18485	18618	1,024	0	-59,35
Ejemplo 33 (BR-b-PIB)	20115	22723	18586	1,130	19,7	-64,26
Ejemplo 34 (PIB-b-BR-b-PIB)	37639	41005	36248	1,089	14,8	-49,69
Ejemplo 35 (PIB-b-(NMP)BR(NMP)-b-PIB)	32296	33480	34552	1,037	0	-50,00
Ejemplo 36 (PIB-b-(TMSP)BR(TMPS)-b-PIB)	37045	37995	38887	1,026	0	-48,64
Ejemplo 37 (PIB-b-(BMA)BR(BMA)-b-PIB)	40389	41436	42153	1,026	0	-48,54

**Ejemplos 38-44**

- 10 Ocho composiciones de caucho se prepararon según las formulaciones mostradas en la Tabla 7 (todas las cantidades mostradas son phr). Las composiciones de caucho se prepararon según el procedimiento posterior:

Mezclador: 300 g Brabender

Velocidad de Agitación: 60 rpm

## Etapa de Mezcla Maestra

Temperatura Inicial	110°C
0 min	cargando polímeros
0,5 min	cargando los restantes ingredientes
5,0 min	echar en gotas

## Etapa de mezcla maestra

Temperatura Inicial	110°C
0 min	cargando existencias
0,5 min	cargando ingredientes
5,0 min	echar en gotas

## Etapa de carga final

Temperatura Inicial	75°C
0 segundos	cargando existencias maestras
30 segundos	cargando agente de curado y aceleradores
75 segundos	echar en gotas

Tabla 7							
	Ejemplo 38	Ejemplo 39	Ejemplo 40	Ejemplo 41	Ejemplo 42	Ejemplo 43	Ejemplo 44
Mezcla madre							
Polímero de Ejemplo 31	80	80	80	80	80	80	80
Caucho Natural	20	20	20	20	20	20	20
Sílice	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilenodiamina	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Cera	2	2	2	2	2	2	2
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2
Aceite	10						
Ejemplo 32		10					
Ejemplo 33			10				
Ejemplo 34				10			
Ejemplo 35					10		
Ejemplo 36						10	
Ejemplo 37							10
Mezcla madre							
Sílice	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Silano	5	5	5	5	5	5	5
Final							
Óxido de zinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
2,2'-ditiobisbenzotiazol	2	2	2	2	2	2	2
N,N'-difenilguanidina	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

Las existencias finales se laminaron y moldearon a 165°C durante 15 minutos. La medida de resistencia a la tracción y propiedades viscoelásticas dinámicas dieron los resultados mostrados en la Tabla 8. La medida de la resistencia a la tracción se basa en la norma ASTM D412. Las propiedades viscoelásticas dinámicas ( $G'$  y  $\tan\delta$ ) se midieron con un Analizador Viscoelástico. Los experimentos de barrido de temperatura se realizaron sobre un intervalo de temperatura que oscila de -100°C a 100°C usando una deformación del 2% y una frecuencia de 10 Hz. La geometría de espécimen de ensayo fue una tira rectangular que tiene una anchura de 10 mm, una longitud de 40 mm y de un espesor de 2 mm. Los experimentos de barrido de deformación se realizaron con una frecuencia de 10 Hz y a una temperatura de 60°C. La deformación varió de 0,25% a 14,75%. La geometría de espécimen de ensayo estaba en la forma de un cilindro que tiene una longitud de 10 mm y de un diámetro de 9 mm.

5

10

ES 2 483 944 T3

Tabla 8							
	Ejemplo 38	Ejemplo 39	Ejemplo 40	Ejemplo 41	Ejemplo 42	Ejemplo 43	Ejemplo 44
TRACCIÓN DE MICRO HALTERA (100°C)							
Alargamiento de rotura (%)	209	238	216	207	207	210	218
Tb (Mpa)	6	7,3	6,9	6,8	7	7,2	7,3
M200 (Mpa)	5,7	5,92	6,23	5,48	6,76	6,82	6,57
M50 (Mpa)	1,67	1,64	1,62	1,7	1,85	1,82	1,86
TRACCIÓN DE MICRO HALTERA (23°C)							
Alargamiento de rotura (%)	389	411	418	375	359	384	380
Tb (Mpa)	14,3	15,5	17,6	15,9	15	16,8	16,1
M200 (Mpa)	10,1	10,23	11,33	11,87	11,94	12,24	11,83
M50 (Mpa)	1,74	1,81	1,9	2,02	2,06	2,22	2,11
BARRIDO DE DEFORMACIÓN (60°C, ARES HT)							
G' (Mpa) @ 5%, 10 Hz:	3,0	2,9	2,8	2,9	3,1	3,6	3,5
G'' (Mpa) @ 5%, 10 Hz:	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
tand @ 5%, 10 Hz:	0,088	0,113	0,100	0,086	0,088	0,091	0,091
$\Delta G'$ (Mpa) [0,25-14%], 10 Hz:	1,5	1,3	1,0	1,1	1,2	1,7	1,6
BARRIDO DE TEMPERATURA (RDAII A)							
G' (Mpa) @ 0°C, 2%, 10 Hz:	9,5	10,5	9,8	11,1	11,6	13,1	12,9
G'' (Mpa) @ 0°C, 2%, 10 Hz:	3,1	3,0	3,0	3,4	3,3	3,7	3,8
tand @ 0°C, 2%, 10 Hz:	0,322	0,284	0,302	0,306	0,283	0,284	0,296
G' (Mpa) @ 60°C, 2%, 10 Hz:	5,4	5,8	5,3	5,9	6,6	7,2	7,0
G'' (Mpa) @ 60°C, 2%, 10 Hz:	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
tand @ 60°C, 2%, 10 Hz:	0,081	0,102	0,097	0,085	0,074	0,088	0,088

(continuación)

	Ejemplo 38	Ejemplo 39	Ejemplo 40	Ejemplo 41	Ejemplo 42	Ejemplo 43	Ejemplo 44
Pico tand @ 2%, 10 Hz:	0,880	0,817	0,844	0,833	0,832	0,790	0,803
Tg (°C) @ 2%, 10 Hz:	-24,87	-26,18	-25,85	-24,63	-25,39	-25,65	-25,16

5 Como puede verse en la Tabla 8, usando los interpolímeros de la descripción en lugar del aceite de procesado puede aumentar G' sin afectar la tan δ cuando se compara al control de aceite de procesado (Ejemplo 38) y el BR líquido (Ejemplo 39).

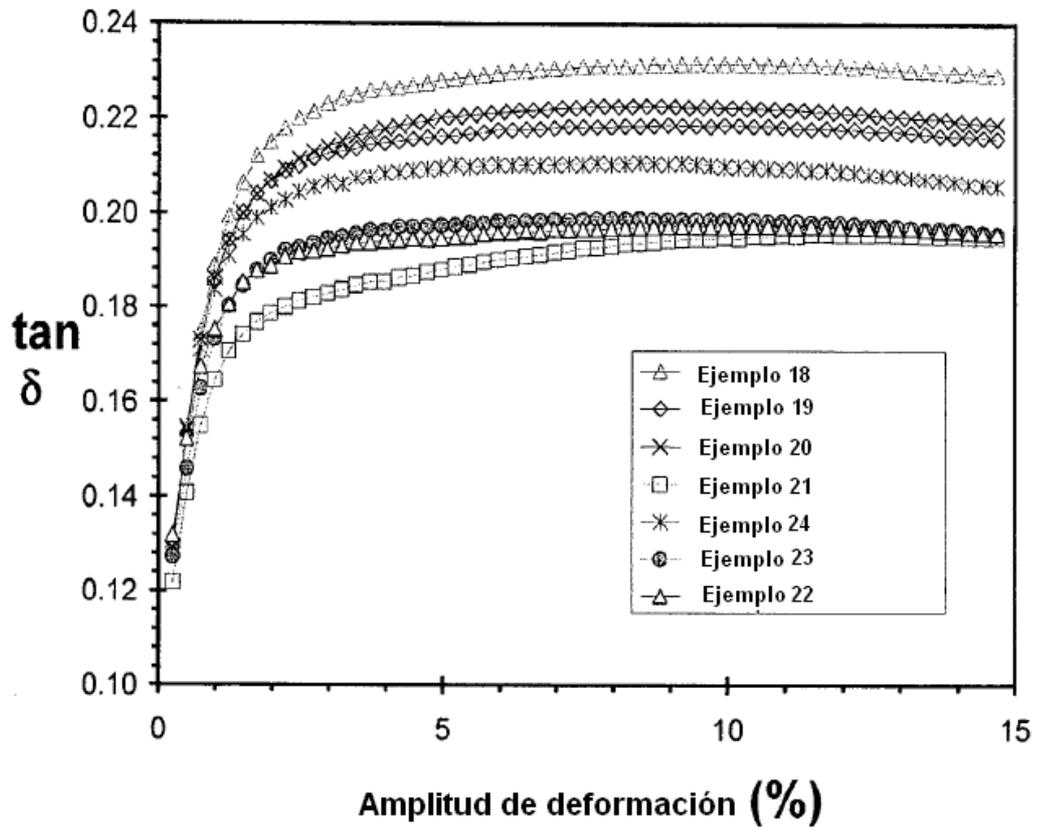
La descripción se ha proporcionado con realizaciones ejemplares. Obviamente, se darán modificaciones y alteraciones a otras al leer y entender la descripción detallada anterior. Se pretende que las realizaciones ejemplares estén construidas como incluyendo todas las modificaciones y alteraciones dichas si acaso caen en el alcance de las reivindicaciones añadidas o los equivalentes de las mismas.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Un interpolímero en bloque que comprende al menos un bloque dieno y al menos un bloque butilo, en donde dicho al menos un bloque butilo comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente a dicho(s) bloque(s) dieno;
- 5 en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.
2. El interpolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un copolímero de un monómero de dieno conjugado y monómero aromático de vinilo.
- 10 3. El interpolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde el interpolímero en bloque comprende un bloque dieno y dos bloques butilo.
4. El interpolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde el interpolímero en bloque comprende dos bloques dieno y un bloque butilo.
5. El interpolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde el interpolímero en bloque comprende un bloque dieno con bloques butilo colgantes.
- 15 6. El interpolímero en bloque según las reivindicaciones 3-5, en donde el residuo en dicho al menos un bloque dieno se deriva de un agente de funcionalización seleccionado del grupo que consiste en dióxido de carbono, benzofenonas, benzaldehídos, imidazolidonas, pirrolidionas, carbodiimidas, ureas, isocianatos, bases de Schiff, haluros de trialquilestaño, compuestos de amino cíclico, aminocetonas N-sustituidas, tioaminocetonas N-sustituidas, aminoaldehídos N-sustituidos y tioaminoaldehídos N-sustituidos, azaheterociclos que contienen azufre o que
- 20 contienen oxígeno, terminadores que contienen boro, siloxanos cíclicos y  $\alpha$ -halo- $\omega$ -aminoalcanos, carbonilos, hidrazonas y mezclas de los mismos.
7. El interpolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4 o 5, en donde dicho al menos bloque dieno tiene un peso molecular promedio en número de 15.000 a 50.000.
- 25 8. El interpolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4 o 5, en donde dicho al menos un bloque dieno tiene un peso molecular promedio en número de 100.000 a 300.000.
9. El interpolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4 o 5, en donde el peso molecular promedio en número de dicho al menos un bloque butilo es de 1.000 a 100.000.
10. El interpolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4 o 5, en donde el peso molecular promedio en número de dicho al menos un bloque butilo es de 1.000 a 5.000.
- 30 11. Un método para producir un interpolímero en bloque según la reivindicación 1 que comprende hacer reaccionar un polímero de dieno funcionalizado con un polímero de butilo funcionalizado;
- en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.
- 35 12. Un método para producir un interpolímero en bloque según la reivindicación 1 que comprende hacer reaccionar un polímero de dieno vivo con un polímero de butilo funcionalizado;
- en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.
13. Un método para producir un interpolímero en bloque según la reivindicación 1 que comprende hacer reaccionar un polímero de dieno pseudo-vivo con un polímero de butilo funcionalizado;
- 40 en donde dicho al menos un bloque dieno comprende un residuo de un agente de funcionalización en al menos un extremo adyacente al residuo de agente de funcionalización en dicho(s) bloque(s) butilo.

FIGURA 1



**FIGURA 2**

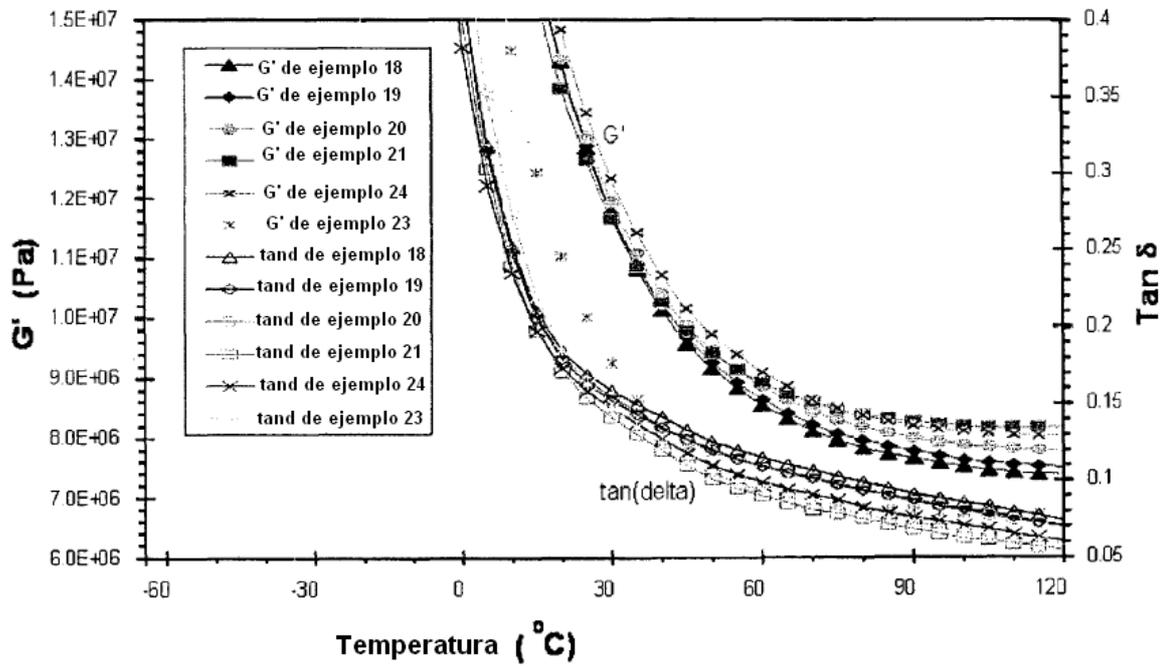


FIGURA 3

