

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 486 264**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/44** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

**C08F 36/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2010 E 10785292 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2504365**

54 Título: **Métodos de polimerización aniónica para producir polímeros funcionalizados**

30 Prioridad:

**25.11.2009 US 264279 P**

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

**18.08.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOGAN, TERRENCE E.;  
TALLMAN, MARIA;  
HERGENROTHER, WILLIAM L. y  
NAKATANI, KENJI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 486 264 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

Métodos de polimerización aniónica para producir polímeros funcionalizados

**Campo de la invención**

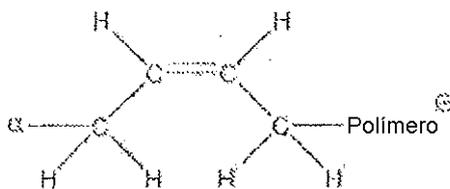
5 Las realizaciones de la invención se refieren a métodos de polimerización aniónica que producen composiciones poliméricas que tienen un alto porcentaje de grupos terminales funcionales que se derivan de iniciadores funcionales

**Antecedentes de la invención**

10 Las técnicas de polimerización aniónica se han usado para sintetizar polímeros que son útiles en la fabricación de neumáticos. Estos métodos permiten ventajosamente la incorporación de un grupo funcional en los extremos de las cadenas poliméricas. Estos grupos funcionales han tenido un impacto beneficioso en el rendimiento de los neumáticos. Por ejemplo, la interacción entre el grupo funcional y las cargas ha permitido la producción de bandas de rodadura de neumáticos que exhiben pérdida por histéresis reducida.

15 Cuando se preparan estos polímeros, ciertos iniciadores pueden impartir un grupo funcional a la cabeza del polímero (es decir, un extremo del polímero en el que reside el residuo de iniciador). Se han empleado también agentes de terminación para impartir un grupo funcional al extremo de la cola del polímero aniónicamente polimerizado (es decir, un extremo lo más cercano a la localización en la que se ha añadido al polímero la unidad de monómero final).

20 Cuando se desean polímeros funcionales, es ventajoso preparar composiciones poliméricas en las que un alto porcentaje de las moléculas de polímero incluyen el grupo funcional deseado. Cuando el grupo funcional se obtiene por medio de un reactivo de terminación, el factor limitante puede ser la capacidad para mantener vivos (es decir, activos) los extremos de cadena y/o la eficiencia de reacción entre el agente de terminación y el polímero vivo. Cuando el grupo funcional se deriva de un iniciador, el factor limitante es a menudo la capacidad del polímero para retener el grupo de cabeza. En otras palabras, aunque el iniciador funcional puede propagar un polímero vivo, el grupo de cabeza (es decir, el grupo funcional localizado en la cabeza del polímero) se puede escindir de la cadena polimérica, especialmente a temperaturas de polimerización más altas (por ejemplo, por encima de 100°C), temperaturas que son típicas para muchos procedimientos de polimerización aniónica comercial. Por ejemplo, los polímeros de polidienilo que tienen un grupo de cabeza funcional se pueden representar por la fórmula



30 en la que  $\alpha$  es un grupo funcional y H' son hidrógenos alílicos. Se cree que los hidrógenos alílicos se pueden desplazar por un anión polimérico, y este desplazamiento puede conducir a una reacción de adición de Michael inversa que escinde el grupo funcional ( $\alpha$ ) de la cadena polimérica. La misma secuencia puede ocurrir también cuando una unidad mer que se deriva de estireno está adyacente al grupo funcional ( $\alpha$ ), porque el hidrógeno bencílico de la unidad mer puede ser desplazado y también conducir a una reacción que escinde el grupo funcional ( $\alpha$ ) de la cadena polimérica.

35 Por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 7.153.919 enseña la formación de un polímero de cabeza funcionalizada iniciando la polimerización de dieno conjugado (opcionalmente junto con estireno) con un tioacetal litiado tal como un ditiano. Se ha mostrado que estos polímeros funcionales son tecnológicamente útiles para la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos dado que el grupo de cabeza exhibe una deseable interacción de carga y/o polímero proporcionando por ello bandas de rodadura de neumático con pérdida por histéresis ventajosamente baja. Aunque estos iniciadores se usaron para preparar polímero con altos rendimientos de grupos de cabeza funcional, las temperaturas de polimerización se mantuvieron relativamente bajas. Cuando se mantienen más altas temperaturas de polimerización, que son a menudo deseables o necesarias en operaciones comerciales, puede ocurrir la pérdida de la funcionalidad del grupo de cabeza.

40 Debido a que las composiciones poliméricas con un mayor porcentaje de grupos de cabeza funcionales serían ventajosas, se desea resolver los problemas de la técnica anterior.

**Sumario de la invención**

45 La presente invención proporciona un procedimiento para producir polímero funcional, comprendiendo el

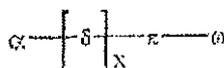
procedimiento las etapas de hacer reaccionar un iniciador aniónico que incluye un grupo funcional con un monómero estabilizante para producir un iniciador estabilizado, hacer reaccionar el iniciador estabilizado con monómero de dieno conjugado y opcionalmente monómero aromático de vinilo para producir un polímero, y terminar el polímero.

- 5 Preferentemente, la presente invención proporciona un procedimiento para formar un polímero funcional, comprendiendo el procedimiento las etapas de hacer reaccionar un iniciador aniónico definido por la fórmula



en la que  $R^0$  incluye un grupo orgánico monovalente junto con un 1,1-difeniletileno para formar un iniciador estabilizado, y hacer reaccionar el iniciador estabilizado con el monómero de dieno conjugado y opcionalmente monómero aromático de vinilo.

- 10 La presente invención adicionalmente proporciona un polímero definido por la fórmula



- 15 en la que  $\alpha$  es un grupo de cabeza funcional,  $\delta$  es una unidad mer estabilizante,  $x$  es un número entero de 1 a 5,  $\pi$  es una cadena polimérica aniónicamente polimerizada preparada polimerizando monómero de dieno conjugado opcionalmente junto con monómero aromático de vinilo, y  $\omega$  es una unidad terminal que incluye un protón, un grupo funcional, o un resto de copulación unido a una o más cadenas poliméricas adicionales.

Otras realizaciones más de la presente invención, proporcionan un componente de neumático que comprende el residuo vulcanizado del polímero de la invención.

### Breve descripción de los dibujos

- 20 La figura es una representación gráfica de la cantidad de copulación observada como función del tiempo después de la exotermia para ejemplos dados en la sección de Ejemplos de esta memoria descriptiva.

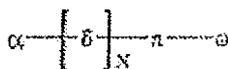
### Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

- 25 Una o más realizaciones de la presente invención están basadas, por lo menos en parte, en el descubrimiento de que composiciones poliméricas con un mayor porcentaje de moléculas de polímero que incluyen un grupo de cabeza funcional se pueden obtener incorporando una o más unidades mer estabilizantes en una localización adyacente al grupo de cabeza. Se cree, y sin estar vinculados a ninguna teoría en particular, que los polímeros vivos reaccionan con átomos de hidrógeno cerca del grupo de cabeza funcional, y el anión generado sufre una reacción de adición de Michael inversa que escinde el grupo de cabeza de la cadena polimérica.

- 30 Esta reacción secundaria indeseable también da como resultado la copulación indeseable y la terminación prematura del polímero, que inhibe la capacidad de funcionalizar en el extremo el polímero. Se cree que la práctica de una o más realizaciones de la presente invención reduce el ataque aniónico en o cerca del grupo de cabeza y reduce por ello la pérdida indeseable del grupo de cabeza, la copulación indeseable, y la pérdida indeseable de extremos vivos. Ventajosamente, la práctica de la presente invención permite la producción de polímeros aniónicamente polimerizados con un alto porcentaje de grupos de cabeza funcionales, incluso a más altas, comercialmente típicas, temperaturas de polimerización.

- 35 Por consiguiente, una o más realizaciones de la presente invención se refieren a un procedimiento de polimerización por el que un iniciador funcional se hace reaccionar con un monómero estabilizante para dar un compuesto organometálico intermedio capaz de iniciar adicionalmente la polimerización de monómero de dieno conjugado y/o aromático de vinilo. El procedimiento proporciona ventajosamente una composición polimérica que tiene un mayor porcentaje de polímeros que tienen un grupo de cabeza funcional que lo que se realizó en la técnica anterior.

- 40 En una o más realizaciones, las moléculas de polímero preparadas por los procedimientos de una de las realizaciones de esta invención se pueden definir por la fórmula



5 en la que  $\alpha$  es un grupo de cabeza funcional,  $\delta$  es una unidad mer estabilizante,  $x$  es un número entero de 1 a 5,  $\pi$  es una cadena polimérica aniómicamente polimerizada preparada polimerizando monómero de dieno conjugado opcionalmente junto con monómero aromático de vinilo, y  $\omega$  es una unidad terminal que incluye un protón, un grupo funcional, o un resto de copulación unido a una o más cadenas poliméricas adicionales.

10 En una o más realizaciones, el grupo ( $\alpha$ ) de cabeza es el residuo de un iniciador funcional y por lo tanto incluye uno o más sustituyentes funcionales. En una o más realizaciones, estos sustituyentes funcionales pueden incluir uno o más heteroátomos. Los heteroátomos ejemplares incluyen silicio, azufre, nitrógeno, oxígeno, estaño, fósforo, y boro. En una o más realizaciones, los sustituyentes funcionales incluyen aquellos grupos que reducen la pérdida por histéresis a 50°C de vulcanizados cargados con negro de carbono preparados de polímeros que contienen el grupo funcional comparado con similares vulcanizados cargados con negro de carbono preparados de un polímero similar que no incluyen el grupo funcional. Esta reducción ventajosa de la pérdida por histéresis puede ser por lo menos 5%, en otras realizaciones por lo menos 10% y en otras realizaciones por lo menos 15%. En ciertas realizaciones, esta reducción de la pérdida por histéresis a 50°C ocurre con vulcanizados cargados con negro de carbono, en otras realizaciones la reducción ocurre en vulcanizados cargados con sílice, y en otras realizaciones la reducción ocurre en vulcanizados que incluyen una mezcla de sílice y negro de carbono como carga.

20 La unidad ( $\delta$ ) mer estabilizante se deriva de un monómero estabilizante. En una o más realizaciones, la unidad mer estabilizante está desprovista de átomos de hidrógeno que son tendentes a una reacción con un carbanión resultante de la polimerización aniónica del monómero. En una o más realizaciones, estos átomos de hidrógeno incluyen aquellos con un pKa de menos de 30, en otras realizaciones menos de 28, y en otras realizaciones menos de 25.

En una o más realizaciones,  $x$  es un número entero de 1 a 4, en otras realizaciones  $x$  es un número entero de 1 a 3, en otras realizaciones  $x$  es un número entero de 1 a 2, y en otras realizaciones  $x$  es 1.

25 En una o más realizaciones, la cadena ( $\pi$ ) polimérica contiene insaturación. En estas u otras realizaciones, la cadena polimérica es vulcanizable. En una o más realizaciones, la cadena ( $\pi$ ) polimérica puede tener una temperatura ( $T_g$ ) de transición vítrea que es menor de 0°C. En otras realizaciones menor de -20°C, y en otras realizaciones menor de -30°C. En una realización, los polímeros pueden exhibir una sola temperatura de transición vítrea.

30 En una o más realizaciones, la cadena ( $\pi$ ) polimérica es un polidieno cis medio o bajo (o copolímero de polidieno). Estos polidienos pueden tener un contenido cis de alrededor de 10% a 60%, en otras realizaciones de alrededor de 15% a 55%, y en otras realizaciones de alrededor de 20% a alrededor de 50%, en el que los porcentajes están basados en el número de unidades mer de dieno en la configuración cis frente al número total de unidades mer de dieno. Estos polidienos pueden tener también un contenido de 1,2-unión (es decir, contenido de vinilo) de alrededor de 10% a alrededor de 90%, en otras realizaciones de alrededor de 10% a alrededor de 60%, en otras realizaciones de alrededor de 15% a alrededor de 50%, y en otras realizaciones de alrededor de 20% a alrededor de 45%, en el que los porcentajes están basados en el número de unidades mer de dieno en la configuración de vinilo frente al número total de unidades mer de dieno. El balance de las unidades de dieno puede estar en la configuración trans-1-4-unión.

40 En realizaciones particulares, la cadena ( $\pi$ ) polimérica es un copolímero de butadieno, estireno, y opcionalmente isopreno. Estos copolímeros pueden incluir copolímeros al azar. En otras realizaciones, los polímeros son copolímeros de bloques de polibutadieno, poliestireno, y opcionalmente poliisopreno. En realizaciones particulares, los polímeros son hidrogenados o parcialmente hidrogenados.

45 En una o más realizaciones, la cadena ( $\pi$ ) polimérica es un polímero seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno), poli(isopreno-co-estireno), y poli(butadieno-co-isopreno).

50 En una o más realizaciones, el peso molecular promedio numérico ( $M_n$ ) de la cadena ( $\pi$ ) polimérica puede ser de alrededor de 1 kg/mol a alrededor de 1.000 kg/mol, en otras realizaciones de alrededor de 5 kg/mol a alrededor de 1.000 kg/mol, en otras realizaciones de alrededor de 50 kg/mol a alrededor de 500 kg/mol, y en otras realizaciones de alrededor de 100 kg/mol a alrededor de 300 kg/mol, como se determina usando cromatografía de permeación de gel (GPC) calibrada con estándares de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de la cadena polimérica pueden ser de 1,0 a alrededor de 3,0, y en otras realizaciones de alrededor de 1,1 a alrededor de 2,0.

En aquellas realizaciones en las que el grupo ( $\alpha$ ) terminal es un grupo funcional, el grupo se puede denominar grupo final terminal o grupo funcional terminal, que se refiere al hecho de que el grupo se deriva de una reacción de

5 terminación. En una o más realizaciones, el grupo funcional terminal puede incluir un heteroátomo. En una o más realizaciones, el grupo funcional terminal reduce la pérdida por histéresis a 50°C de vulcanizados que incluyen el grupo funcional terminal comparado con vulcanizados similares con polímero que no incluye el grupo funcional terminal. En una o más realizaciones esta reducción de la pérdida por histéresis es por lo menos 5%, en otras realizaciones por lo menos 10%, y en otras realizaciones por lo menos 15%. En ciertas realizaciones, esta reducción en la pérdida por histéresis a 50°C ocurre con vulcanizados cargados con negro de carbono, en otras realizaciones la reducción ocurre con vulcanizados cargados con sílice, y en otras realizaciones la reducción ocurre en vulcanizados que incluyen una mezcla de sílice y negro de carbono como carga.

10 En una o más realizaciones, el grupo funcional terminal es un sustituyente que lleva heteroátomo que incluye una especie rica en electrones o especie que contiene metal. En esta u otras realizaciones, el grupo funcional reacciona o interacciona con caucho o cargas de caucho o si no tiene un impacto deseable en composiciones o vulcanizados de caucho con carga.

15 En aquellas realizaciones en las que el grupo terminal es un resto ( $\alpha$ ) de copulación, el grupo terminal incluye un resto de copulación que puede estar unido a una o más cadenas poliméricas y por lo tanto se puede definir por la fórmula  $-Z(\pi)_y$ , en la que Z es un resto de copulación tal como estaño o sílice,  $\pi$  es una cadena polimérica, e y es un número entero igual a la valencia de Z menos 1.

20 Como se advirtió anteriormente, el procedimiento de la presente invención incluye hacer reaccionar un iniciador funcional con un monómero estabilizante para formar un iniciador funcional estabilizado, y el iniciador funcional estabilizado se usa a continuación para polimerizar el monómero aniónicamente funcionalizado de una manera convencional en la técnica. La polimerización produce un polímero vivo que se puede enfriar con un protón, funcionalizar terminalmente, o copular usando técnicas conocidas en la técnica.

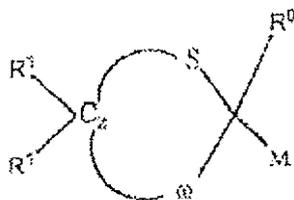
25 En una o más realizaciones, el iniciador funcional incluye un átomo metálico unido a un átomo de carbono de una manera convencionalmente entendida en la técnica. En una o más realizaciones, el metal que está unido al átomo de carbono es un metal alcalino o alcalinotérreo. Los ejemplos específicos de estos metales incluyen litio, sodio, potasio, y magnesio.

El iniciador también incluye por lo menos un grupo o sustituyente funcional. La descripción expuesta anteriormente para el grupo funcional se aplica para la descripción del iniciador.

30 En una o más realizaciones, los iniciadores funcionales útiles incluyen aquellos que se añadirán a un monómero estabilizante (por ejemplo, 1,1-difeniletieno). Como los expertos en la técnica aprecian, la capacidad de un iniciador funcional de añadirse a un monómero estabilizante se puede determinar de la basicidad del aducto de monómero estabilizado con iniciador funcional comparado con la basicidad del iniciador funcional. En otras palabras, si el aducto de monómero estabilizado con iniciador funcional es apreciablemente menos básico que el iniciador funcional, la reacción avanzará para formar el iniciador estabilizado. Si el aducto de monómero estabilizado con iniciador funcional es apreciablemente más básico que el iniciador funcional, entonces el iniciador estabilizado no se formará. En una o más realizaciones, el aducto es apreciablemente más básico que el iniciador cuando el pKa del aducto es por lo menos 2, en otras realizaciones por lo menos 3, y en otras realizaciones por lo menos 5 puntos de pKa mayor que el pKa del iniciador funcional.

40 En una o más realizaciones, el iniciador funcional incluye un tioacetal litiado tal como un ditiano litiado. Se conocen tioacetales litiados e incluyen aquellos descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 7.153.919, 7.319.123, 7.462.677, y 7.612.144.

En una o más realizaciones los iniciadores de tioacetal empleados en esta invención se puede definir por la fórmula



45 en la que cada  $R^1$  independientemente incluye hidrógeno o un grupo orgánico monovalente,  $R^0$  incluye un grupo orgánico monovalente, z es un número entero de 1 a alrededor de 8,  $\omega$  incluye azufre, oxígeno, o amino terciario (NR, en la que R es un grupo orgánico), y M es un metal. En una o más realizaciones, el metal puede incluir litio, sodio, potasio, o magnesio.

En una o más realizaciones, los iniciadores funcionales se pueden definir por la fórmula



en la que  $R^0$  incluye un grupo orgánico monovalente.

Los ejemplos específicos de iniciadores funcionales incluyen 2-litio-2-fenil-1,3-ditiano, 2-litio-2-(4-dimetilaminofenil)-1,3-ditiano, y 2-litio-2-(4-dibutilaminofenil)-1,3-ditiano, 2-litio-[4-(4-metilpiperazino)]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[2-(4-metilpiperazino)]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[2-morfolino]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[4-morfolin-4-il]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[2-morfolin-4-il-piridina-3]-1,3-ditiano, 2-litio-[6-morfolin-4-piridino-3]-1,3-ditiano, 2-litio-[4-metil-3,4-dihidro-2H-1,4-benzoxacina-7]-1,3-ditiano, y sus mezclas.

En una o más realizaciones, un monómero estabilizante incluye una molécula que reacciona con y se añade a un iniciador aniónico para producir un iniciador de polimerización aniónico estabilizado; es decir, produce una molécula intermedia capaz de iniciar la polimerización de monómero aniónicamente polimerizable.

En una o más realizaciones, el monómero estabilizante es una molécula insaturada que es incapaz o tiene una tendencia reducida a homopolimerizarse al reaccionar con el iniciador funcional. En realizaciones particulares, menos de 3 monómeros, en otras realizaciones menos de 2 monómeros, y en otras realizaciones solo un monómero estabilizante reacciona con y se añade a la molécula de iniciador funcional.

En una o más realizaciones, el monómero estabilizante puede estar representado por la fórmula



en la que R es un grupo hidrocarbilo y  $\varphi$  es un grupo arilo o arilo sustituido. En una o más realizaciones, los grupos hidrocarbilo incluyen, pero no están limitados a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, y alquilo.

En realizaciones particulares, R es un grupo hidrocarbilo que contribuye a un impedimento estérico global dentro de la molécula. En una o más realizaciones, los grupos hidrocarbilo que contribuyen a un impedimento estérico global incluyen aquellos grupos en los que el carbono  $\alpha$  del grupo (es decir, el átomo de carbono directamente unido al grupo etileno) incluye menos de 3 átomos de hidrógeno directamente unidos a él, en otras realizaciones menos de 2 átomos de hidrógeno directamente unidos a él, o en otras realizaciones sin átomos de hidrógeno directamente unido a él. En realizaciones particulares, estos grupos se pueden denominar grupos hidrocarbilo ramificado.

Por ejemplo, R se puede definir por la fórmula  $-C(R')_3$ , en la que C es el carbono  $\alpha$  y  $R'$  es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo con la condición de que por lo menos 2  $R'$  son independientemente grupos hidrocarbilo. En otras realizaciones, cada  $R'$  es un grupo hidrocarbilo. En estas u otras realizaciones, cada  $R'$  incluye por lo menos 2, en otras realizaciones por lo menos 3, y en otras realizaciones por lo menos 4 átomos de carbono.

En otras realizaciones, los grupos hidrocarbilo que contribuyen a un impedimento estérico global incluyen grupos hidrocarbilo cíclicos y grupos hidrocarbilo cíclicos sustituidos. En otras realizaciones, los grupos hidrocarbilo que contribuyen a un impedimento estérico global incluyen grupos arilo y arilo sustituido. En estas y otras realizaciones los grupos hidrocarbilo que contribuyen a un impedimento estérico global incluyen grupos hidrocarbilo heterocíclico. En otras realizaciones más, los grupos hidrocarbilo que contribuyen al impedimento estérico global incluyen grupos heteroaromáticos.

Los ejemplos específicos de grupos hidrocarbilo ramificado incluyen, pero no están limitados a, un grupo isopropilo, un grupo butilo terciario, y un grupo neopentilo.

Los ejemplos de grupos hidrocarbilo cíclico incluyen un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, y sus especies sustituidas.

Los ejemplos de grupos arilo o arilo sustituido incluyen un grupo fenilo y sus especies sustituidas tales como grupos 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo (denominado también mesitilo), y naftilo.

Los ejemplos de grupos heterocíclicos son grupos morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidinilo, N-hidrocarbilo-piperazinilo, y pirrolidinilo.

Los ejemplos de grupos heteroaromáticos incluyen grupos 2-furilo, 3-furilo, N-metil-2-pirrolilo, N-metil-3-pirrolilo, pirazinilo, 2-pirimidinilo, 3-piridazinilo, 3-isotiazolilo, y 2-triazinilo.

En una o más realizaciones, los tipos de monómero estabilizante incluyen 1,1-diariletilenos o un 1-aril-1-hidrocarbiletlenos.

Los ejemplos específicos de monómero estabilizante incluyen 1,1-difeniletieno,  $\alpha$ -t-butilestireno,  $\alpha$ -iso-propilestireno, y 1-metil-1-mesitil-etileno, 1-ciclopentil-1-feniletieno, 1-nafil-1-feniletieno, y 1-pirrolidinil-1-feniletieno.

- 5 El monómero a polimerizar por técnicas de polimerización aniónica (es decir, monómero aniónicamente polimerizable) comprende dienos conjugados, opcionalmente junto con vinilos aromáticos. Los ejemplos de monómero de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, y 2,4-hexadieno. Las mezclas de dos o más dienos conjugados se pueden utilizar también en la copolimerización. Los ejemplos de monómero aromático de vinilo incluyen compuestos aromáticos de vinilo sustituidos tales como estireno, p-metilestireno,  $\alpha$ -metilestireno, y vinilnaftaleno.

En una o más realizaciones, el polímero vivo se puede protonar o subsecuentemente funcionalizar o copular. La protonación puede ocurrir por la adición de cualquier compuesto que pueda donar un protón al extremo vivo. Los ejemplos incluyen agua, alcohol isopropílico, y alcohol metílico.

- 15 En una o más realizaciones, el polímero vivo se puede terminar con un compuesto que impartirá un grupo funcional al extremo del polímero. Los agentes funcionalizantes útiles incluyen aquellos convencionalmente empleados 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, carbodiimidas, ureas, isocianatos, y bases de Schiff que incluyen aquellas descritas en las patentes de EE.UU. Nos. 3.109.871, 3.135.716, 5.332.810, 5.109.907, 5.210.145, 5.227.431, 5.329.005 y 5.935.893. Los ejemplos específicos incluyen haluros de trialquilestaño tales como cloruro de tributilestaño, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 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 aminocompuestos cíclicos tales como cloruro de hexametenimina-alquilo, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.786.441, 5.916.976 y 5.552.473. Otros ejemplos incluyen aminocetonas N-sustituidas, tioaminocetonas N-sustituidas, aminoaldehidos N-sustituidos, y tioaminoaldehidos N-sustituidos, que incluyen N-metil-2-pirrolidona o dimetilimidazolidinona (es decir, 1,3-dimetiletilenurea) como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 4.677.165, 5.219.942, 5.902.856, 4.616.069, 4.929.679, 5.115.035, y 6.359.167. Los ejemplos adicionales incluyen azaheterociclos que contienen azufre o contienen oxígeno cíclico tal como se describe en la publicación de EE.UU. No. 2006/0074197 A1, publicación de EE.UU. No. 2006/0178467 A1 y patente de EE.UU. No. 6.596.798.
- 30 Otros ejemplos incluyen terminadores que contiene boro tal como se describe en la patente de EE.UU. No. 7.598.322. Otros ejemplos más incluyen siloxanos cíclicos tales como hexametilciclotrisiloxano, incluyendo aquellos descritos en la publicación de EE.UU. en tramitación junto con la presente No. 2007/01497 A1. Adicionalmente, otros ejemplos incluyen  $\alpha$ -halo- $\omega$ -aminoalcanos, tales como 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, incluyendo aquellos descritos en las publicaciones de EE.UU. Nos. 2007/0293620 A1 y 2007/0293620 A1 en tramitación junto con la presente.

- En una o más realizaciones, el polímero vivo se puede copular para unir dos o más cadenas poliméricas vivas conjuntamente. En ciertas realizaciones, el polímero vivo se puede tratar con agentes tanto de copulación como de funcionalización, que sirven para copular algunas cadenas y funcionalizar otras cadenas. La combinación de agente de copulación y agente de funcionalización se puede usar con varias relaciones molares. Aunque las expresiones agentes de copulación y de funcionalización se han empleado en esta memoria descriptiva, los expertos en la técnica aprecian que ciertos compuestos pueden servir para ambas funciones. Esto es, ciertos compuestos pueden tanto copular como proporcionar a las cadenas poliméricas un grupo funcional. Los expertos en la técnica también aprecian que la capacidad para copular cadenas poliméricas puede depender de la cantidad de agente de copulación que reacciona con la cadenas poliméricas. Por ejemplo, se puede conseguir copulación ventajosa en la que el agente de copulación se añade con una relación uno a uno entre los equivalentes de litio en el iniciador y los equivalentes de grupos salientes (por ejemplo, átomos de halógeno) en el agente de copulación.

Los agentes de copulación ejemplares incluyen haluros metálicos, haluros de metaloide, alcoxisilanos y alcoxiestannanos.

- 50 En una o más realizaciones, los haluros metálicos o haluros de metaloide útiles se pueden seleccionar del grupo que comprende compuestos expresados por la fórmula (1)  $R^1M^1_{4-n}$ , la fórmula (2)  $M^1X_4$ , y la fórmula (3)  $M^2X_3$ , en las que  $R^1$  es igual o diferente y representa un grupo orgánico monovalente con un número de carbonos de 1 a alrededor de 20,  $M^1$  en las fórmulas (1) y (2) representa un átomo de estaño, átomo de silicio, o átomo de germanio,  $M^2$  representa un átomo de fósforo, X representa un átomo de halógeno, y n representa un número entero de 0-3.

- 55 Los compuestos ejemplares expresados por la fórmula (1) incluyen compuestos metálicos orgánicos halogenados, y los compuestos expresados por las fórmula (2) y (3) incluyen compuestos metálicos halogenados.

En el caso en el que  $M^1$  representa un átomo de estaño, los compuestos expresados por la fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, cloruro de trifenilestaño, cloruro de tributilestaño, cloruro de triisopropilestaño, cloruro de trihexilestaño, cloruro de trioctilestaño, cloruro de difenilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dihexilestaño, dicloruro de

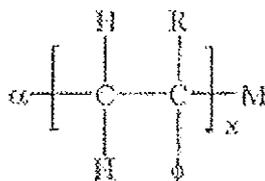
diocilestaño, tricloruro de fenilestaño, tricloruro de butilestaño, tricloruro de octilestaño y similares. Además, tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño y similares se pueden ejemplificar como compuestos expresados por la fórmula (2).

5 En el caso en el que  $M^1$  representa un átomo de silicio, los compuestos expresados por la fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, trifenilclorosilano, trihexilclorosilano, trioctilclorosilano, tributilclorosilano, trimetilclorosilano, difenildiclorosilano, dihexildiclorosilano, dioctildiclorosilano, dibutildiclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, hexiltriclorosilano, octiltriclorosilano, butiltriclorosilano, metiltriclorosilano y similares. Además, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio y similares se pueden ejemplificar como compuestos expresados por la fórmula (2). En el caso en el que  $M^1$  representa un átomo de germanio, los compuestos expresados por la fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, cloruro de trifenilgermanio, dicloruro de dibutilgermanio, dicloruro de difenilgermanio, tricloruro de butilgermanio y similares. Además, tetracloruro de germanio, tetrabromuro de germanio y similares se pueden ejemplificar como compuestos expresados por la fórmula (2). El tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo y similares se pueden ejemplificar como compuestos expresados por la fórmula (3). En una o más realizaciones, se pueden usar mezclas de haluros metálicos y/o haluros de metaloide.

15 En una o más realizaciones, los alcoxisilanos o alcoxiestannanos útiles se pueden seleccionar del grupo que comprende compuestos expresados por la fórmula (1)  $R^1_n M^1(OR)_{4-n}$ , en la que  $R^1$  es igual o diferente y representa un grupo orgánico monovalente con un número de carbonos de 1 a alrededor de 20,  $M^1$  representa un átomo de estaño, átomo de silicio, o átomo de germanio, OR representa un grupo alcoxi en el que R representa un grupo orgánico monovalente, y n representa un número entero de 0-3.

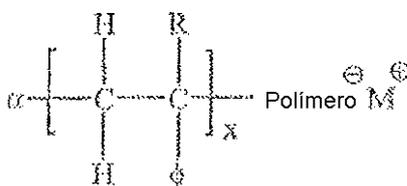
20 Los compuestos ejemplares expresados por la fórmula (4) incluyen ortosilicato de tetraetilo, ortosilicato de tetrametilo, ortosilicato de tetrapropilo, tetraetoxiestaño, tetrametoxiestaño, y tetrapropoxiestaño.

Según una o más realizaciones de la presente invención, la reacción entre el iniciador funcional aniónico y el monómero estabilizante provoca que el monómero estabilizante se una al iniciador y forme por ello un iniciador estabilizado. En una o más realizaciones, el iniciador estabilizado se puede definir por la fórmula



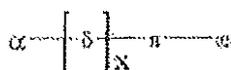
25 en la que  $\alpha$  es el resto de un iniciador funcional,  $\phi$  es un grupo arilo o arilo sustituido, R es un grupo hidrocarbilo, x es un número entero de 1 a 5, y M es un metal tal como litio.

30 Este iniciador estabilizado se usa a continuación para polimerizar monómero capaz de ser polimerizado por técnicas de polimerización aniónica, que se puede efectuar usando técnicas de polimerización aniónica convencional, para producir un polímero vivo que tiene una unidad mer estabilizada adyacente al grupo funcional tal como el definido por la siguiente fórmula



35 en la que  $\alpha$  es el residuo de un iniciador funcional,  $\phi$  es un grupo arilo o arilo sustituido, R es un grupo hidrocarbilo, x es un número entero de 1 a 5, y M es un metal tal como litio. El anión polimérico (es decir, polímero<sup>(-)</sup>) es consistente con el polímero ( $\pi$ ) descrito anteriormente.

Al enfriar, funcionalizar, y/o copular, el polímero resultante se puede definir por la fórmula



en la que  $\alpha$  es un grupo de cabeza funcional,  $\delta$  es una unidad mer estabilizante, x es un número entero de 1 a 5,  $\pi$

es una cadena polimérica aniónicamente polimerizada preparada polimerizando monómero de dieno conjugado opcionalmente junto con monómero aromático de vinilo, y  $\ominus$  es una unidad terminal que incluye un protón, un grupo funcional, o un resto de copulación unido a una o más cadenas poliméricas adicionales.

5 En una o más realizaciones, el iniciador estabilizado se puede preparar previamente a introducir el iniciador en el monómero. En otras realizaciones, el iniciador estabilizado se puede preparar in situ. La reacción entre el iniciador funcional y el monómero estabilizante puede tener lugar con un disolvente, tal como aquellos disolventes empleados en la reacción de polimerización (por ejemplo, disolventes alifáticos tales como mezclas de hexanos). El iniciador y el monómero estabilizante se pueden cargar secuencialmente o simultáneamente al reactor en el que se prepara el iniciador estabilizado, que puede incluir el reactor en el que se sintetiza el polímero. La reacción entre el iniciador funcional y el monómero estabilizante puede ocurrir en presión atmosférica inerte a una temperatura de alrededor de -80 a alrededor de 100°C o en otras realizaciones de alrededor de 20 a alrededor de 50°C. En una o más realizaciones, de alrededor de 0,5 a alrededor de 5,0 moles, o en otras realizaciones de alrededor de 1,0 a alrededor de 4,0 moles del monómero estabilizante se cargan por mol de metal (por ejemplo, litio) en el iniciador funcional (que es equivalente a los moles de iniciador para un iniciador monolitado)

15 Una vez que el monómero a polimerizar se combina con el iniciador estabilizado, la polimerización avanza como se conoce generalmente en la técnica. Como se sabe generalmente, haciendo reaccionar iniciadores aniónicos con ciertos monómeros insaturados, se produce un polímero activo que tiene un catión metálico. Este polímero activo se puede denominar vivo. Un nuevo lote de monómero subsecuentemente añadido a la reacción se puede añadir a los extremos activos de las cadenas existentes e incrementar el grado de polimerización. Un polímero vivo, por lo tanto, incluye un segmento polimérico que tiene un extremo vivo o reactivo. La polimerización aniónica se describe adicionalmente en George Odian, Principles of Polymerization, ch. 5 (3rd Ed. 1991), o Panek, 94 J. Am. Chem. Soc. 8768 (1972).

25 Los procedimientos de polimerización de esta invención se pueden efectuar en disolventes no polares y mezclas de disolventes no polares con disolventes polares. Estos disolventes pueden incluir disolventes alifáticos tales como n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isoheptanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno, aguarrás, y sus mezclas. Algunos ejemplos representativos de disolventes cicloalifáticos apropiados incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano, y sus mezclas. Se pueden emplear mezclas de disolventes alifáticos y cicloalifáticos. En otras realizaciones, el disolvente puede ser un éter tal como tetrahidrofurano (THF), tetrahidropirano, diglima, 1,2-dimetoxietano, 1,6-dimetoxietano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, anisol, etoxibenceno, y sus mezclas.

30 En otras realizaciones, el procedimiento de polimerización de esta invención se puede efectuar en un sistema a gran escala.

35 Para promover la aleatoriedad en la copolimerización y para controlar el contenido de vinilo, se puede añadir un coordinador polar a los ingredientes de polimerización. Las cantidades pueden variar entre 0 y 90 o más equivalentes por equivalente de litio. La cantidad puede depender de la cantidad de vinilo deseado, del nivel de estireno empleado y de la temperatura de la polimerización, así como de la naturaleza del coordinador (modificador) polar específico empleado. Los modificadores de polimerización apropiados incluyen éteres o aminas para proporcionar la deseada microestructura y aleatoriedad de las unidades de comonómero.

40 Cuando se desean copolímeros elastómeros que contienen unidades mer que se derivan de monómero de dieno conjugado y monómero aromático substituido con vinilo, los monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos substituidos con vinilo se pueden usar con una relación en peso de 95:5 a 50:50, o en otras realizaciones, de 90:10 a 65:35.

45 Los compuestos útiles como coordinadores polares incluyen aquellos que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no ligados. Los ejemplos incluyen éteres dialquílicos de mono- y oligoalquilenglicoles; éteres "corona"; aminas terciarias tales como tetrametiletildiamina (TMEDA); oligómeros de THF lineales; y similares. Los ejemplos específicos de compuestos útiles como coordinadores polares incluyen tetrahidrofurano (THF), oxoalanilalcanos oligómeros lineales y cíclicos tales como 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, di-piperidiletano, dipiperidilmetano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dimetílico, éter dietílico, tributilamina y similares. Los modificadores de oxolanilalcano oligomero lineal y cíclico se describen en la patente de EE.UU. No. 4.429.091, incorporada aquí como referencia.

50 La cantidad de aleatorizador a emplear puede depender de varios factores tales como la microestructura deseada del polímero, la relación de monómero a comonómero, la temperatura de polimerización, así como la naturaleza del aleatorizador específico empleado. En una o más realizaciones, la cantidad de aleatorizador empleado puede variar entre 0,05 y 100 moles por mol del iniciador aniónico.

55 Se pueden preparar polímeros vivos aniónicamente polimerizados por métodos continuos o discontinuos. En una o más realizaciones, se comienza una polimerización discontinua cargando una mezcla de monómero(s), y opcionalmente un disolvente tal como un disolvente alcano normal, a un recipiente de reacción apropiado, seguido de la adición del coordinador polar (si se emplea) y el iniciador estabilizado. Los reactantes se pueden calentar a una

temperatura de alrededor de 20 a alrededor de 130°C (por ejemplo, mayor de 60°C, en otras realizaciones mayor de 80°C, o en otras realizaciones mayor de 85°C) y la polimerización se puede dejar que continúe durante de alrededor de 0,1 a alrededor de 24 horas.

5 En una o más realizaciones, el iniciador estabilizado y el aleatorizador se pueden introducir en el sistema de polimerización por varios métodos. En una o más realizaciones, el iniciador estabilizado y el aleatorizador se pueden añadir separadamente al monómero a polimerizar de manera simultánea o paso a paso. En otras realizaciones, el iniciador estabilizado y el aleatorizador se pueden premezclar fuera del sistema de polimerización en ausencia de cualquier monómero o en presencia de una pequeña cantidad de monómero, y la mezcla resultante se puede envejecer, si se desea, y añadir a continuación al monómero que se va a polimerizar.

10 La reacción produce un polímero reactivo que tiene un extremo vivo o activo. En una o más realizaciones, por lo menos 30% de las moléculas de polímero contienen un extremo vivo, en otras realizaciones por lo menos 50% de las moléculas de polímero contienen un extremo vivo, en otras realizaciones por lo menos alrededor de 50% de las moléculas de polímero contienen un extremo vivo, y en otras realizaciones por lo menos alrededor de 80% contienen un extremo vivo.

15 En una realización, el agente de funcionalización se puede añadir al cemento polimérico vivo (es decir, polímero y disolvente) una vez que se observa un pico de temperatura de polimerización, que es indicativo de la casi completa conversión de monómero. Debido a que los extremos vivos pueden auto-terminar, el agente de funcionalización se puede añadir en de alrededor de 25 a 35 minutos del pico de temperatura de polimerización.

20 La cantidad de agente de funcionalización empleado para preparar los polímeros funcionalizados se describe mejor con respecto a los equivalentes de litio o catión metálico asociado al iniciador. Por ejemplo, los moles de agente de funcionalización por mol de litio pueden ser de alrededor de 0,3 a alrededor de 2, en otras realizaciones de alrededor de 0,6 a alrededor de 1,5, en otras realizaciones de alrededor de 0,7 a alrededor de 1,3, en otras realizaciones de alrededor de 0,8 a alrededor de 1,1, y en otras realizaciones de alrededor de 0,9 a alrededor de 1,0.

25 Después de la formación del polímero, se pueden añadir al cemento polimérico una ayuda de proceso y otros aditivos opcionales tales como aceite. El polímero y otros ingredientes opcionales se pueden aislar a continuación del disolvente y secar opcionalmente. Se pueden emplear procedimientos convencionales para la desolventación y secado. En una realización, el polímero se puede aislar del disolvente por desolventación con vapor de agua o coagulación con agua caliente del disolvente seguida de filtración. El disolvente residual se puede retirar usando técnicas de secado convencional tales como secado en horno o secado en tambor. Alternativamente, el cemento se puede secar en tambor directamente.

30 Los polímeros funcionales de esta invención son particularmente útiles para preparar componentes de neumático. Estos componentes de neumático se pueden preparar usando los polímeros funcionales de esta invención solos o junto con otros polímeros de caucho. Otros polímeros de caucho que se pueden usar incluyen elastómeros naturales o sintéticos. Los elastómeros sintéticos típicamente se derivan de la polimerización de monómeros de dieno conjugado. Estos monómeros de dieno conjugado se pueden copolimerizar con otros monómeros tales como monómeros aromáticos de vinilo. Otros elastómeros de caucho se pueden derivar de la polimerización de etileno junto con una o más  $\alpha$ -olefinas y opcionalmente uno o más monómeros de dieno.

35 Los elastómeros útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclorhidrina, y sus mezclas. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras macromoleculares que incluyen lineal, ramificada y en forma de estrella. Se pueden añadir también otros ingredientes que se emplean típicamente en la preparación de caucho.

40 Las composiciones de caucho pueden incluir cargas tales como cargas orgánicas e inorgánicas. Se pueden usar ventajosamente cargas de refuerzo. Las cargas orgánicas incluyen negro de carbono y almidón. Las cargas inorgánicas pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratado), y sus mezclas.

45 En una o más realizaciones, la sílice (dióxido de silicio) incluye sílice hidratada por procedimiento húmedo producida por una reacción química en agua, y precipitada en forma de partículas esféricas ultrafinas. En una realización, la sílice tiene una superficie específica de alrededor de 32 a alrededor de 400 m<sup>2</sup>/g, en otra realización de alrededor de 100 a alrededor de 250 m<sup>2</sup>/g, y en otra realización más de alrededor de 150 a alrededor de 220 m<sup>2</sup>/g. El pH de la carga de sílice en una realización es de alrededor de 5,5 a alrededor de 7 y en otra realización de alrededor de 5,5 a alrededor de 6,8. Las sílices comercialmente disponibles incluyen Hi-Sil™ 233, Hi-Sil™ 255LD, y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries; Pittsburgh, Pennsylvania), Zeosil™ 1165MP y 175GRPlus (Rhodia), Vulkasil™ (Bary Ag), Ultrasil™ VN2, VN3 (Degussa), y HuberSH™ 8745 (Huber).

55 En una o más realizaciones, los negros de carbono pueden incluir cualquiera de los negros de carbono comúnmente disponibles comercialmente producidos. Estos incluyen aquellos que tienen una superficie específica (BMSA) de por

lo menos 20 m<sup>2</sup>/g y en otras realizaciones por lo menos de 35 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g o mayor. Los valores de superficie específica incluyen aquellos determinados por el ensayo de la ASTM D-1765 usando la técnica del bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB). Entre estos negros de carbono útiles están los negros de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, los ejemplos de negros de carbono incluyen negros de horno de superabrasión (SAF), negros de horno de alta abrasión (HAF), negros de horno de extrusión rápida (FEF), negros de horno finos (FF), negros de horno de superabrasión intermedia (ISAF), negros de horno de semi-refuerzo (SRF), negros de canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro y negros de canal conductores. Otros negros de carbono que se pueden utilizar incluyen negros de acetileno. Se pueden usar mezclas de dos o más de los negros anteriores para preparar los productos de negro de carbono de la invención. Los negros de carbono ejemplares incluyen aquellos que llevan la designación técnica de la ASTM (D-1765-82a) N-110, N-220, N-339, N-330, N-351, N-550 y N-660. En una o más realizaciones, el negro de carbono puede incluir negro de carbono oxidado.

En una realización, se puede usar sílice en una cantidad de alrededor de 5 a alrededor de 100 partes en peso por cien de caucho (phr), en otra realización de alrededor de 10 a alrededor de 90 partes en peso phr, en otra realización más de alrededor de 15 a alrededor de 80 partes en peso phr, y en otra realización más de alrededor de 25 a alrededor de 75 partes en peso phr.

Se puede emplear una multitud de agentes de curado de caucho, que incluyen azufre o sistemas de curado basados en peróxido. Los agentes de curado se describen en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 20, pgs. 365-468 (3rd Ed. 1982), particularmente Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, pgs. 390-410, y A.Y. Coran, Vulcanization, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (2nd Ed. 1989), que se incorporan aquí como referencia. Los agentes de vulcanización se pueden usar solos o en combinación. En una a más realizaciones, la preparación de composiciones vulcanizables y la construcción y curado del neumático no está afectada por la práctica de esta invención.

Otros ingredientes que se pueden emplear incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes de inhibición de la prevulcanización, ayudas de proceso, óxido de cinc, resinas adhesivas, resinas de refuerzo, ácidos grasos tales como ácido esteárico, peptificantes, y uno o más cauchos adicionales. Los ejemplos de aceites incluyen aceites parafínicos, aceites aromáticos, aceites nafténicos, aceites vegetales distintos de aceites de ricino, y aceites de bajo PCA que incluyen MES, TDAES, SRAE, aceites nafténicos pesados, y aceites negros.

Estas existencias son útiles para formar componentes de neumático tales como bandas de rodadura, sub-bandas de rodadura, flancos negros, revestimientos de las cuerdas de refuerzo de la banda radial, carga de talón, y similares. Preferentemente, los polímeros funcionales se emplean en formulaciones de banda de rodadura. En una o más realizaciones, estas formulaciones de banda de rodadura pueden incluir de alrededor de 10 a alrededor de 100% en peso, en otras realizaciones de alrededor de 35 a alrededor de 98% en peso, y en otras realizaciones de alrededor de 50 a 80% en peso del polímero funcional basado en el peso total del caucho dentro de la formulación.

En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable se puede preparar formando una mezcla maestra inicial que incluye el componente de caucho y carga (incluyendo opcionalmente el componente de caucho el polímero funcional de esta invención). Esta mezcla maestra inicial se puede mezclar con una temperatura de inicio de alrededor de 25°C a alrededor de 125°C con una temperatura de descarga de alrededor de 135°C a alrededor de 180°C. La prevenir la vulcanización prematura (también conocida como prevulcanización), esta mezcla maestra inicial puede excluir los agentes de vulcanización. Una vez que se procesa la mezcla maestra inicial, los agentes vulcanizantes se pueden introducir y mezclar en la mezcla maestra inicial a bajas temperaturas en una etapa de mezcla final, que preferentemente no inicia el procedimiento de vulcanización. Opcionalmente, se pueden emplear etapas de mezcla adicionales, denominadas a veces remezclas, entre la etapa de mezcla de la mezcla maestra y la etapa de mezcla final. Se pueden añadir varios ingredientes que incluyen el polímero funcional de esta invención durante estas remezclas. Las técnicas de mezcla de caucho y los aditivos empleados en ellas son generalmente conocidas como se describe en The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2nd Ed., 1973).

Las condiciones de mezcla y los procedimientos aplicables a formulaciones de neumáticos cargados con sílice son también bien conocidos como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022, y la patente europea No. 890.606. En una o más realizaciones, en las que se emplea sílice como carga (sola o en combinación con otra carga), se puede añadir un agente de copulación y/o protección a la formulación de caucho durante la mezcla. Los agentes de copulación y protección útiles se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3.842.111, 3.873.489, 3.798.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.674.932, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, 6.608.145, 6.667.362, 6.579.949, 6.590.017, 6.525.118, 6.342.552, y 6.683.135.

En una realización, la mezcla maestra inicial se prepara incluyendo el polímero funcional de esta invención y sílice en ausencia sustancial de agentes de copulación y protección. Se cree que este procedimiento mejorará la oportunidad de que el polímero funcional reaccione o interaccione con sílice antes de competir con los agentes de copulación o protección, que se pueden añadir posteriormente en las remezclas de curado.

Cuando se emplean las composiciones de caucho vulcanizable en la fabricación de neumáticos, estas

composiciones se pueden procesar en forma de componentes de neumático según técnicas ordinarias de fabricación de neumáticos que incluyen técnicas estándar de conformación, moldeo y curado de caucho. Se pueden fabricar cualquiera de los distintos componentes de neumático de caucho que incluyen, pero no están limitados a bandas de rodadura, flancos, revestimientos de cinturones estabilizadores, y carcasa. Típicamente, la vulcanización se efectúa calentando la composición vulcanizable en un molde; por ejemplo, se puede calentar a de alrededor de 140 a alrededor de 180°C. Las composiciones de caucho curado o reticulado se pueden denominar vulcanizados, que generalmente contienen redes poliméricas tridimensionales que son termoendurecibles. Los otros ingredientes, tales como ayudas de proceso y carga, se pueden dispersar uniformemente por toda la red vulcanizada. Los neumáticos se pueden fabricar como se discute en las patentes de EE.UU. Nos. 5,866.171, 5,876.527, 5,931.211, y 5.971.046.

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

### Ejemplos

La estabilidad del grupo de cabeza se puede monitorizar examinando la cantidad de copulación presente después de la terminación de la cadena polimérica con 2-propanol. Cuando los polímeros reaccionan en la adición de Michael inversa, se forman grupos terminales de butadieno en la cabeza del polímero que son reactivos con litio polimérico adicional. De este modo, se puede estimar una indicación de la cantidad de funcionalidad de grupo de cabeza que ha sufrido la reacción de adición de Michael inversa a partir del porcentaje de copulación. Esta técnica se usó en los siguientes ejemplos para evaluar la estabilidad del grupo de cabeza.

#### Muestras 1-3

A un reactor de 7,52 l se añadieron 1,54 kg de hexano, 0,38 kg de estireno al 33% en peso en hexanos, y 2,53 kg de 1,3-butadieno al 22,0 por ciento en peso en hexanos. Una disolución de 11,66 ml de 2-(4-dimetilaminofenil)-1,3-ditiano 0,5M en tetrahidrofurano (THF), 2,86 ml de trietilamina 1,0M en hexanos, y 4,05 ml de n-butillitio en hexanos se añadieron al reactor a 13,2°C. A continuación se añadieron 1,20 ml de 2,2-di(tetrahidrofuril)propano 1,6M en hexano. El reactor se calentó y se anotó el pico de temperatura exotérmica. A continuación se tomaron muestras del reactor 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 90 minutos después de la exotermia y se terminaron con 2-propanol. Se usó cromatografía de permeación de gel para determinar el porcentaje de área del pico copulado comparado con el pico base. Como se muestra en la Figura, la muestra 1 se procesó hasta un pico de temperatura de polimerización de 93,3°C (♦), la muestra 2 se procesó hasta un pico de temperatura de polimerización de 73,3°C (▲), y la muestra 3 se procesó hasta un pico de temperatura de polimerización de 58,8°C (●).

#### Muestras 4-7

A un reactor de 7,52 l se añadieron 1,54 kg de hexano, 0,38 kg de estireno al 33% en peso en hexanos, y 2,53 kg de 1,3-butadieno al 22,0 por ciento en peso en hexanos. Se formó una disolución de 11,66 ml de 2-(4-dimetilaminofenil)-1,3-ditiano 0,5M en tetrahidrofurano (THF), 2,86 ml de trietilamina 1,0M en hexanos, y 4,05 ml de n-butillitio en hexanos y a esta se añadieron 1,14 ml de 1,1-difeniletieno 5,66M antes de la adición al reactor a 13,2°C. A continuación, se añadieron 1,20 ml de 2,2-di(tetrahidrofuril)propano 1,6M en hexano. El reactor se calentó y se anotó el pico de temperatura exotérmica. A continuación se tomaron muestras del reactor 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 90 minutos después de la exotermia y se terminaron con 2-propanol. Se usó cromatografía de permeación de gel para determinar el porcentaje de área del pico copulado comparado con el pico base. Como se muestra en la Figura, las muestras 4 y 5 se procesaron hasta un pico de temperatura de polimerización de 93,3°C (◇), la muestra 6 se procesó hasta un pico de temperatura de polimerización de 73,3°C (Δ), y la muestra 7 se procesó hasta un pico de temperatura de polimerización de 58,8°C (○).

Como se puede ver en la Figura, la cantidad de polímero copulado disminuye el 35% a 93°C, el 12,2% a 73,3°C y el 10,7% a 58,8°C cuando se añade 1,1-difeniletieno a la disolución de iniciador previamente a la polimerización.

Varias modificaciones y alteraciones que no se apartan del alcance y espíritu de esta invención serán evidentes para los expertos en la técnica. Esta invención no debe estar debidamente limitada a las realizaciones ilustrativas descritas aquí.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir polímero funcional, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

i. hacer reaccionar un iniciador aniónico que incluye un grupo funcional con un monómero estabilizante para producir un iniciador estabilizado;

5 ii. hacer reaccionar el iniciador estabilizado con monómero de dieno conjugado y opcionalmente monómero aromático de vinilo capaz de ser aniónicamente polimerizado para producir un polímero, y

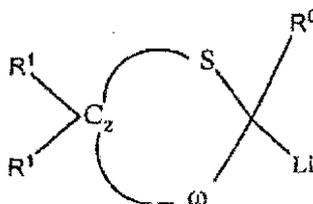
iii. terminar el polímero.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de hacer reaccionar un iniciador aniónico que incluye un grupo funcional con un monómero estabilizante tiene lugar en presencia de por lo menos una porción del monómero capaz de ser aniónicamente polimerizado.

10

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de hacer reaccionar un iniciador aniónico que incluye un grupo funcional con un monómero estabilizante tiene lugar en ausencia de monómero capaz de ser aniónicamente polimerizado.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el iniciador aniónico se define por la fórmula



15

en la que cada R<sup>1</sup> independientemente incluye hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, R<sup>0</sup> incluye un grupo orgánico monovalente, z es un número entero de 1 a 8, y ω incluye azufre, oxígeno, o amino terciario.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de reacción incluye hacer reaccionar de 0,5 a 5,0 moles de monómero estabilizante por mol de iniciador aniónico.

20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero estabilizante se define por la fórmula



en la que φ es un grupo arilo o arilo sustituido y R es un grupo hidrocarbilo.

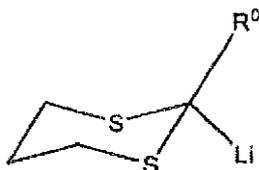
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero estabilizante se selecciona del grupo que consiste en 1,1-difeniletileno, α-t-butilestireno, α-isopropilestireno, y 1-metil-1-mesitil-etileno, 1-ciclopentil-1-feniletileno, 1-naftil-1-feniletileno, y 1-pirrolidinil-1-feniletileno.

25

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de terminación incluye protonar, funcionalizar en el extremo, o copular.

9. Un procedimiento para formar un polímero funcional según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

30 i. hacer reaccionar un iniciador aniónico definido por la fórmula



en la que R<sup>0</sup> incluye un grupo orgánico monovalente junto con 1,1-difeniletileno para formar un iniciador estabilizado; y

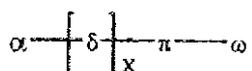
35 ii. hacer reaccionar el iniciador estabilizado con el monómero de dieno conjugado y opcionalmente monómero aromático de vinilo.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que los dienos conjugados se seleccionan del grupo que consiste en 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, y 2,4-hexadieno.

5 11. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el monómero aromático de vinilo se selecciona del grupo que consiste en compuestos aromáticos sustituidos con vinilo tales como estireno, p-metilestireno,  $\alpha$ -metilestireno, y vinilnaftaleno.

10 12. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el iniciador aniónico funcional se selecciona del grupo que consiste en 2-litio-2-metil-1,3-ditiano, 2-litio-2-fenil-1,3-ditiano, 2-litio-2-(4-dimetilamino)fenil-1,3-ditiano, 2-litio-2-trimetilsilil-1,3-ditiano, e iniciadores seleccionados del grupo que consiste en 2-litio-2-fenil-1,3-ditiano, 2-litio-2-(4-dimetilaminofenil)-1,3-ditiano, y 2-litio-2-(4-dibutilaminofenil)-1,3-ditiano, 2-litio-[4-(4-metilpiperazino)]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[2-(4-metilpiperazino)]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[2-morfolino]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[4-morfolin-4-il]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[2-morfolin-4-il-piridina-3]-1,3-ditiano, 2-litio-[6-morfolin-4-piridino-3]-1,3-ditiano, 2-litio-[4-metil-3,4-dihidro-2H-1,4-benzoxacina-7]-1,3-ditiano, y sus mezclas.

13. Un polímero definido por la fórmula



15 en la que  $\alpha$  es un grupo de cabeza funcional,  $\delta$  es una unidad mer estabilizante,  $x$  es un número entero de 1 a 5,  $\pi$  es una cadena polimérica aniómicamente polimerizada preparada polimerizando monómero de dieno conjugado opcionalmente junto con monómero aromático de vinilo, y  $\omega$  es una unidad terminal que incluye un protón, un grupo funcional, o un resto de copulación unido a una o más cadenas poliméricas adicionales.

20 14. El polímero de la reivindicación 15, en el que el grupo de cabeza funcional reduce la pérdida por histéresis a 50°C de vulcanizados cargados con negro de carbono preparados del polímero comparado con similares vulcanizados cargados con negro de carbono preparados de un polímero similar que no incluye el grupo funcional.

15. Un componente de neumático que comprende el residuo vulcanizado del polímero de la reivindicación 13.

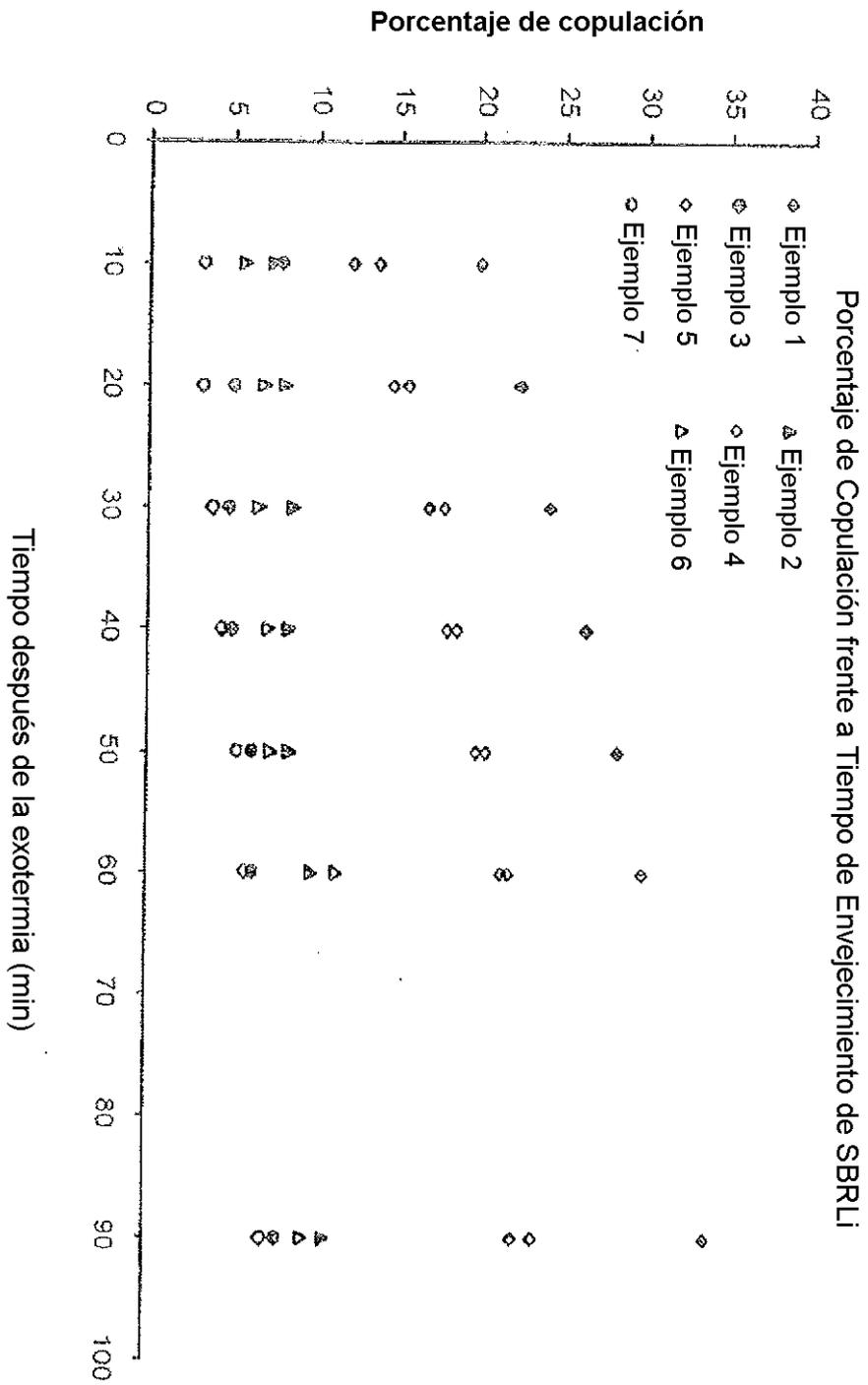


Figura 1