

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 075**

51 Int. Cl.:

**B60C 1/00** (2006.01)

**C08C 19/22** (2006.01)

**C08C 19/25** (2006.01)

**C08C 19/44** (2006.01)

**C08F 4/48** (2006.01)

**C08L 9/06** (2006.01)

**C08F 36/04** (2006.01)

**C08F 36/06** (2006.01)

**C08L 15/00** (2006.01)

**C08L 19/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2011 E 11729524 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2658727**

54 Título: **Iniciadores de aminosilano y polímeros funcionalizados preparados a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**30.12.2010 US 201061428253 P**

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

**26.02.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAWSON, DAVID, F.;  
HOGAN, TERRENCE, E.;  
RADEMACHER, CHRISTINE;  
ROGEMAN, DAVID, M. y  
OTA, FUMINORI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 530 075 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**

Iniciadores de aminosilano y polímeros funcionalizados preparados a partir de los mismos

**Campo de la invención**

5 La presente solicitud se refiere a polímeros con funcionalidad de silano y vulcanizados de caucho preparados a partir de los mismos.

**Fundamento**

10 En la técnica de fabricación de neumáticos, puede resultar deseable emplear vulcanizados de caucho que demuestren una reducida pérdida de histéresis, es decir, menos pérdida de energía mecánica en forma de calor. Con frecuencia, la histéresis se atribuye a los extremos libres poliméricos dentro de la red de caucho reticulada, así como también a la disociación de los aglomerados de relleno.

15 Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la pérdida de histéresis y aumentar el caucho ligado. Se piensa que el polímero funcionalizado reduce el número de extremos libres de polímero. También, la interacción entre el grupo funcional y las partículas de relleno reduce la aglomeración de relleno, que reduce de este modo las pérdidas por histéresis que se pueden atribuir a la disociación de los aglomerados de relleno. La presente solicitud proviene del reconocimiento de que se ha descubierto que un grupo funcional de aminosilano ("silazano") del interior de la parte polimérica de un vulcanizado de caucho mejora las propiedades físicas del vulcanizado de caucho. Presumiblemente, la funcionalidad de aminosilano del polímero mejora la interacción del polímero con los componentes adicionales, tales como los materiales de relleno de sílice. Con frecuencia, esta interacción mejorada se traduce en una mejor mezcla y mejor dispersión de los ingredientes.

**Compendio**

20 La presente solicitud proporciona compuestos de aminosilano metalados para iniciar polimerizaciones aniónicas.

25 La presente solicitud también proporciona procesos para producir un polímero con funcionalidad de aminosilano que comprende las etapas de proporcionar un iniciador por medio de la preparación de un compuesto de aminosilano metalado, ya sea por medio de formación in situ, o por medio de polimerización de al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable usando un compuesto de aminosilano metalado para iniciar la polimerización.

La presente solicitud también proporciona un polímero telequético que tiene un grupo de cabecera funcionalizado y un grupo de cola funcionalizado, preparado por medio de un método que comprende iniciar la polimerización de al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable por medio del uso de un compuesto de aminosilano metalado.

30 La presente solicitud también proporciona una composición de caucho para su uso en neumáticos que comprende un polímero funcionalizado de aminosilano que se ha preparado de acuerdo con los procesos divulgados en la presente memoria.

La presente solicitud proporciona además una composición polimérica que comprende un polímero elastomérico que cumple la fórmula (IV) y que tiene extremos de cadena con funcionalidad de aminosilano.

**Descripción detallada**

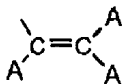
35 La presente solicitud proporciona iniciadores funcionalizados en forma de compuestos de aminosilano metalados particulares útiles para polimerización aniónica. Los polímeros preparados usando estos iniciadores contienen un grupo funcional en la cabeza de la cadena polimérica, y se ha descubierto que los compuestos elastoméricos vulcanizables y sus artículos basados en dichos polímeros funcionales exhiben propiedades útiles. En general, "la cabeza" de un polímero es el extremo de cadena en el que reside el residuo de iniciador, mientras que la "cola" es el extremo de cadena más próximo a la ubicación en la que la unidad monomérica final se añade al polímero. Según se usa en la presente memoria, la expresión "en la cabeza" y "en la cola" indican ubicaciones en la cabeza y en la cola o próximas a ellas, respectivamente.

45 El uso de los compuestos de aminosilano metalados divulgados en la presente memoria para iniciar la polimerización por adición aniónica (o copolimerización) permite la producción de polímeros con funcionalidad de aminosilano que tienen el silicio del grupo aminosilano directamente unido al extremo de una cadena polimérica a través de uno o más átomos de carbono. La unión directa del silicio del aminosilano a la cabeza de la cadena polimérica a través de uno o más enlaces de carbono permite una mayor probabilidad de que el silicio permanezca unido a la cadena polimérica durante toda la reacción de polimerización y cualquier procesado posterior del polímero con los materiales de vulcanizado de caucho. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que el polímero con funcionalidad de aminosilano puede reaccionar por medio de hidrólisis y experimentar condensación con los materiales de relleno en los compuestos vulcanizados para proporcionar una micro-dispersión mejorada de los materiales de relleno, dando como resultado compuestos de vulcanizado de caucho con histéresis reducida que son útiles para mejorar la rentabilidad de los neumáticos fabricados a partir de los mismos.



aminosilano pueden contener diversos grupos fenilo o hidrocarbilo diferentes además de los grupos dihidrocarbilarilamino.

Los compuestos de alquenilaminosilano descritos en la presente solicitud son compuestos de aminosilano que incluyen un grupo alquenilo ramificado o no ramificado

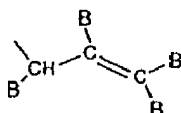


5  
10  
unido al átomo de silicio. El grupo alquenilo puede contener uno o más sustituyentes (A). En general, el grupo alquenilo está seleccionado de manera que el agente de metalación se añada a la insaturación, y preferentemente, cada sustituyente (A) es de manera independiente hidrógeno, un grupo alquilo o arilo. Grupos alquilo típicos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo y t-butilo. Grupos arilo típicos incluyen fenilo. Preferentemente, el grupo alquenilo es etenilo (es decir, A es hidrógeno).

15  
En una realización, el alquenilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileniminoalquenildimetilsilano, bis-(alquileimino)alquenilmetilsilano, tris-(alquilenimino)alquenilsilano, arileniminoalquenildimetilsilano, bis-(arilenimino)alquenilmetilsilano, tris-(arilenimino)alquenilsilano, diarilaminoalquenildimetilsilano, bis-(diarilamino)alquenilmetilsilano, tris-(diarilamino)alquenilaminosilano y sus combinaciones. Preferentemente, el compuesto de alquenilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en hexameteniminoalquenildimetilsilano, bis-(hexametenimino)alquenilmetilsilano, tris-(hexametenimino)alquenilsilano, difenilaminoalquenildimetilsilano, bis-(difenilamino)alquenilmetilsilano, tris-(difenilamino)alquenilaminosilano, diisobutilaminoalquenildimetilsilano, bis-(diisobutilamino)alquenilmetilsilano, tris-(diisobutilamino)alquenilsilano y sus combinaciones.

20  
25  
En otra realización, el compuesto de alquenilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileniminoetenildimetilsilano, bis-(alquileimino)etenilmetilsilano, tris-(alquilenimino)etenilsilano, arileniminoetenildimetilsilano, bis-(arilenimino)etenilmetilsilano, tris-(arilenimino)etenilsilano, diarilaminoetenildimetilsilano, bis-(diarilamino)etenilmetilsilano, tris-(diarilamino)etenilaminosilano y sus combinaciones. Preferentemente, el compuesto de alquenilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en hexameteniminoetenildimetilsilano, bis-(hexametenimino)etenilmetilsilano, tris-(hexametenimino)etenilsilano, difenilaminoetenildimetilsilano, bis-(difenilamino)etenilmetilsilano, tris-(difenilamino)etenilaminosilano, diisobutilaminoetenildimetilsilano, bis-(diisobutilamino)etenilmetilsilano, tris-(diisobutilamino)etenilsilano y sus combinaciones. Se contempla específicamente que se puede utilizar otros compuestos de alquenilaminosilano.

30  
Los compuestos de alquilaminosilano descritos en la presente solicitud son compuestos de aminosilano que tienen al menos un grupo alquílico o alílico (grupo "T" o "téter") directamente unido al átomo de silicio. Según se usa en la presente memoria, la expresión "grupo alílico" se refiere a cualquier grupo alílico sustituido o no sustituido.



35  
unido al átomo de silicio. El grupo alílico puede contener uno o más sustituyentes (B) de hidrógeno, alquilo o arilo. En general, T está seleccionado de manera que dicho reactivo de metalación pueda abstraer un protón y el enlace de metal-alquilo inicie la polimerización. Ejemplos no limitantes de T son grupos metilo, etilo, propilo y alilo.

40  
45  
En una realización, el compuesto de alquilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileniminodihidrocarbilsilano, bis-(alquilenimino)hidrocarbilarquilsilano, tris-(alquilenimino)alquilsilano, arileniminodihidrocarbilarquilsilano, bis-(arilenimino)hidrocarbilarquilsilano, tris-(arilenimino)alquilsilano, dialquilaminodihidrocarbilarquilsilano, bis-(dialquilamino)hidrocarbilarquilsilano, tris-(dialquilamino)alquilsilano, diarilaminodihidrocarbilarquilsilano, bis-(diarilamino)hidrocarbilarquilsilano, tris-(diarilamino)alquilsilano y sus combinaciones. En otra realización, el compuesto de alquilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileniminodihidrocarbilarilsilano, bis-(alquilenimino)hidrocarbilarilsilano, tris-(alquilenimino)alilsilano, arileniminodihidrocarbilarilsilano, bis-(arilenimino)hidrocarbilarilsilano, tris-(arilenimino)alilsilano, dialquilaminodihidrocarbilarilsilano, bis-(dialquilamino)hidrocarbilarilsilano, tris-(dialquilamino)alilsilano, diarilaminodihidrocarbilarilsilano, bis-(diarilamino)hidrocarbilarilsilano, tris-(diarilamino)alilsilano y sus combinaciones. Preferentemente, el compuesto de alquilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en bis-(dialquilamino)fenilmetilsilano, bis-(hexametenimino)fenilmetilsilano, tris-(dialquilamino)alilsilano y sus combinaciones. Se contempla específicamente que se pueden usar otros compuestos de alquilaminosilano.

50  
La metalación, como resulta bien conocido en la técnica, implica normalmente un proceso en el que se sustituye un protón de un compuesto orgánico por un metal. Normalmente, el metal procede de un compuesto organometálico. La metalación de un compuesto de aminosilano para formar un iniciador, como se describe en la presente memoria, se puede lograr de varias formas.

Generalmente, en el contexto de compuestos de alquenilaminosilano, el agente de metalación es cualquier compuesto capaz de metalar un alquenilaminosilano. Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, en el contexto de los compuestos de alquenilaminosilano, el resto orgánico que experimenta metalación es el grupo alquenilo unido al silicio del compuesto de aminosilano. En este contexto, el compuesto de agente de metalación se añade de manera eficaz al enlace pi alquenilo.

Generalmente, en el contexto de los compuestos de alquilaminosilano, el agente de metalación es cualquier compuesto capaz de metalar un alquilaminosilano. A diferencia de la metalación de un compuesto de alquenilaminosilano, sin embargo, en el contexto de los compuestos de alquilaminosilano, el agente de metalación opera por medio de desprotonación de un sustituyente orgánico del aminosilano- normalmente el grupo T tétér alquílico o alílico. La metalación por medio de desprotonación puede requerir una disolución con carácter más altamente básico que la que se requiere para una metalación por medio de adición, comentada anteriormente. En este sentido, se puede promover la desprotonación por medio de la selección apropiada de un agente de metalación. Por ejemplo, el uso de sec- o terc-butil litio normalmente promueve la metalación de un compuesto de alquilaminosilano. Además, la desprotonación puede promoverse a través del uso de un agente de metalación junto con una base de Lewis. Ejemplos no limitantes de bases de Lewis incluyen éteres, aminas, fosfinas, sulfóxidos, fosforamidas y reactivos de Grignard. Se puede usar una mezcla de cualquiera de éstos (u otros).

En otra realización, se puede promover la desprotonación a través del uso de un agente de metalación junto con un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en un alcóxido de metal alcalino (por ejemplo, base de Lochmann), arilsulfonato de alquil metal y sus combinaciones.

Ejemplos no limitantes de agentes de metalación incluyen compuestos organometálicos tales como compuestos de hidrocarbilo litio, compuestos de hidrocarbilo sodio, compuestos de hidrocarbilo potasio, compuestos de hidrocarbilo magnesio y sus combinaciones. Preferentemente, el agente de metalación es un compuesto de hidrocarbilo litio o hidrocarbilo sodio o sus combinaciones. Normalmente, el agente de metalación es un compuesto de hidrocarbilo litio que tiene la fórmula general C-Li, en la que C está seleccionado entre el grupo que consiste en alquilos, cicloalquilos, alquenilos, arilos y aralquilos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los alquilos típicos incluyen pero sin limitarse a isómeros de isopropilo, butilo y pentilo.

De manera opcional, el iniciador de aminosilano metalado se puede pre-formar por medio de mezcla del agente de metalación y el compuesto de alquilaminosilano o alquenilaminosilano (colectivamente, "ingredientes") en ausencia del monómero objeto de polimerización, a una temperatura apropiada (generalmente entre -20°C y 80°C) y se puede curar el producto de reacción resultante durante un período de tiempo que varía de unos pocos segundos a unos pocos días y posteriormente se mezcla con la disolución de monómero. Si se utiliza una base de Lewis u otro reactivo básico, también se puede añadir a la mezcla en este momento. En la pre-formación del iniciador, se puede emplear un disolvente orgánico o vehículo, que puede servir para disolver los ingredientes. Alternativamente, el disolvente puede simplemente servir como vehículo. Preferentemente, cualquier disolvente orgánico usado es inerte con respecto al compuesto de aminosilano metalado y otros ingredientes. Disolventes útiles incluyen disolventes de hidrocarburos no polares tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. También se pueden usar mezclas de dichos hidrocarburos.

Con respecto a los alquenilaminosilanos, en otra realización, el iniciador de alquenilaminosilano metalado se puede formar de manera opcional in situ. Generalmente, la preparación in situ de iniciador aniónico se lleva a la práctica creando una disolución que comprende un disolvente de polimerización, si lo hubiera, y uno o más del(de los) monómero(s) objeto de polimerización, y mezclando el compuesto de alquenilaminosilano y el agente de metalación con la disolución. Se ajustan las condiciones de proceso para permitir la formación de una disolución (cemento) que contiene el polímero funcional deseado. Se pueden variar las condiciones de proceso, tal como el tiempo de reacción y la temperatura, según sea necesario para permitir la reacción del compuesto de alquenilaminosilano y el agente de metalación, y posteriormente la polimerización de la disolución monomérica.

En una realización de la presente solicitud, un proceso para producir un polímero con funcionalidad de aminosilano comprende las etapas de: (a) proporcionar un iniciador aniónico pre-formado por medio de la preparación de un compuesto de aminosilano metalado que comprende el producto de reacción de al menos un agente de metalación y al menos un compuesto que tiene la fórmula (IA), (IIA) o (IIB) y (b) polimerizar al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable por medio del uso de un compuesto de aminosilano metalado para iniciar la polimerización.

En otra realización de la presente solicitud, un proceso para producir un polímero con funcionalidad de aminosilano comprende las etapas de: (a) proporcionar un iniciador formado in situ por medio de mezcla de al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable con al menos un compuesto de alquenilaminosilano que tiene la fórmula (IA) o (IB), y (b) añadir al menos un agente de metalación a la mezcla y, de este modo, someter a metalación el alquenilaminosilano e iniciar la polimerización de al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable.

Se puede preparar un iniciador de aminosilano metalado pre-formado haciendo reaccionar un agente de metalación y al menos un compuesto que tiene la fórmula (IA), (IB), (IIA) o (IIB) de la manera comentada anteriormente. Posteriormente, se polimeriza al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable en presencia del

compuesto de aminosilano metalado en condiciones de polimerización típicas, como se comenta a continuación. También se puede preparar un iniciador de aminosilano metalado in situ, de la manera comentada anteriormente, por medio de mezcla del agente de metalación y el compuesto de alquenilaminosilano con una disolución que comprende al menos uno de los monómeros objeto de polimerización, y permitir que la reacción transcurra ajustando las condiciones de reacción, según sea necesario.

Los principios de la polimerización aniónica de adición y la polimerización creciente resultan conocidos por los expertos en la técnica. Se pueden preparar polímeros aniónicamente polimerizados por medio de métodos continuos, semi-continuos o por lotes. En general, se inicia una polimerización por lotes introduciendo una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción apropiado, seguido de la adición de un coordinador polar (si se emplea) y un compuesto iniciador. Se calientan los reaccionantes a una temperatura apropiada (generalmente de aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 130°C) y se permite que la polimerización transcurra durante un tiempo suficiente (generalmente de aproximadamente 10 a aproximadamente 24 horas). La reacción produce un polímero que tiene un extremo reactivo o en crecimiento. A diferencia de la polimerización continua, no se añade de forma continua el iniciador al reactor, y no se retira de forma continua el producto de reacción.

En una polimerización semi-continua se añaden el medio de reacción y el iniciador a un recipiente de reacción, y se añade de forma continua el(los) monómero(s) con el tiempo a una tasa que depende de la temperatura, concentraciones de monómero/iniciador/modificador, etc. A diferencia de la polimerización continua, el producto no se retira de forma continua del reactor.

Generalmente, en una reacción de polimerización continua, se introducen el(los) monómero(s), el iniciador y el disolvente como corrientes de alimentación en un recipiente de reacción apropiado al mismo tiempo. Posteriormente, tiene lugar un procedimiento continuo que retira el producto tras un tiempo de residencia apropiado. En determinadas realizaciones, pueden estar presentes corrientes de alimentación adicionales para introducir componentes adicionales en el recipiente de reacción, incluyendo pero sin limitarse a, modificadores, agentes de funcionalidad, agentes de terminación, y similares. En determinadas realizaciones, se pueden combinar una o más corrientes de alimentación antes de introducirlas en el recipiente de reacción, con el fin de pre-formar un componente incluyendo, pero sin limitarse a, iniciadores. En otras realizaciones, se pueden lograr una o más reacciones una vez que se ha retirado el polímero en crecimiento del reactor de polimerización continuo incluyendo, pero sin limitarse a, la terminación funcional del polímero. Información adicional relativa a los principios de la polimerización continua y los reactores de polimerización continua se divulga en las patentes de EE.UU. Nos. 5.231.152; 5.610.227; 6.362.282; 6.451.935; 6.881.795; 6.897.270; y 7.442.748.

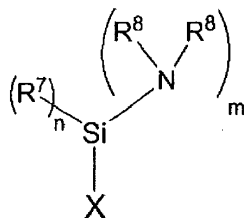
Los procesos de polimerización descritos en la presente memoria implican al menos un monómero aniónicamente polimerizable y opcionalmente comonómeros adicionales. En general, se pueden usar todos los monómeros aniónicamente polimerizables. Ejemplos no limitantes de monómeros aniónicamente polimerizables incluyen dienos conjugados y sustancias aromáticas de monovinilo, preferentemente dienos conjugados que tienen de 4 a 12 átomos de carbono y sustancias aromáticas de monovinilo que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, y más preferentemente butadienos conjugados y pentadienos, isopreno, mirceno y estireno.

Normalmente, las polimerizaciones aniónicas se llevan a cabo en un disolvente polar, tal como tetrahidrofuano (THF), o un hidrocarburo no polar, tal como varios hexanos cíclicos y acíclicos, heptanos, octanos, pentanos, sus derivados alquilados, y sus mezclas, así como benceno.

Con el fin de promover la aleatorización en la copolimerización y para controlar el contenido de vinilo, se puede añadir un coordinador polar (modificador) a los ingredientes de polimerización. Se conoce el uso de coordinadores polares por parte de los expertos en la técnica, y el uso de coordinadores polares apropiados se encuentra dentro del alcance de la presente aplicación. El hecho de usar un coordinador polar y la cantidad de modificador a usar depende de un número de factores, incluyendo pero sin limitarse a la cantidad de contenido de vinilo deseada y la temperatura de polimerización, así como también la naturaleza del coordinador polar específico empleado. Normalmente, los coordinadores polares útiles incluyen compuestos que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no ligado. Ejemplos no limitantes incluyen éteres de dialquilo de mono y oligo alquilen glicoles; éteres "corona"; amins terciarias tales como tetrametiletilen diamina (TMEDA); y oligómeros de THF lineales. Coordinadores polares preferidos incluyen, pero sin limitarse a, tetrahidrofuran (THF), alcanos de oxolanilo oligoméricos lineales y cíclicos tales como 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, dipiperidil etano, dipiperidil metano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dimetilico, éter dietílico, tributilamina y similares. Los modificadores de oxolanil alcano oligoméricos lineales y cíclicos se describen en la patente de EE.UU. No. 4.429.091.

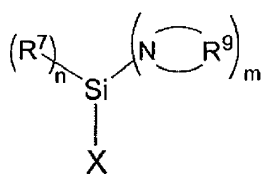
La cantidad de iniciador de aminosilano metalado empleada para llevar a cabo las polimerizaciones aniónicas descritas en la presente memoria puede variar en base a las características poliméricas deseadas. En una realización, la proporción molar de metal con respecto a monómero es de 1:10 a 1:20.000. Por metal se entiende el metal del compuesto de aminosilano metalado o el agente de metalación. De igual forma, en una realización, la proporción molar de metal con respecto a compuesto de alquenilaminosilano o metal con respecto a compuesto de alquilaminosilano puede ser de 0,8 a 1,2.

En otra realización de la presente solicitud, se prepara un polímero telequérico por medio de un método que comprende las etapas de: (a) iniciar la polimerización de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable por medio del uso de un iniciador que comprende el producto de reacción de al menos un agente de metalación y al menos un compuesto de aminosilano que tiene la fórmula



5

o



(III B)

en la que n es el número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 0-2, y m es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 1-3, con la condición de que la suma de m y n sea igual a 3; en la que X es metilo, etilo, propilo, alqueno o grupo alicíclico; en la que cada R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo; en la que cada R<sup>9</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo; y en la que uno o más de R<sup>9</sup> puede formar un puente entre dos átomos de nitrógeno cuando m es mayor que 1; (b) propagar la polimerización de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable; y (c) proporcionar un agente de terminación funcional, produciendo de este modo un polímero que incluye al menos un grupo de aminosilano en la cabeza del polímero y al menos un grupo funcional en la cola del polímero.

10

15

Anteriormente se describe el inicio de la polimerización de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable por medio del uso de un iniciador de aminosilano metalado descrito en la presente memoria y la propagación de la polimerización. En general, una vez que se ha logrado la conversión deseada, se puede detener la polimerización por medio de terminación o acoplamiento. Una manera de terminar una polimerización es por medio de protonación del polímero en crecimiento por medio de adición de un compuesto que puede donar un protón al extremo en crecimiento. Ejemplos no limitantes incluyen agua, y alcohol isopropílico y metílico, y cualesquiera de sus mezclas.

20

25

30

35

40

45

En una o más realizaciones, se puede terminar el polímero en crecimiento con un compuesto que imparta un grupo funcional a la terminación del polímero, provocando de este modo que el polímero resultante transporte al menos un grupo funcional, además del grupo funcional resultante del uso de los iniciadores descritos anteriormente. Agentes de funcionalización útiles incluyen los empleados convencionalmente en la técnica. Ejemplos no limitantes de compuestos que se han usado para funcionalizar de manera terminal los polímeros en crecimiento incluyen dióxido de carbono, benzofenonas, benzaldehídos, imidazolidonas, pirrolidinonas, carbodiimidias, ureas, isocianatos y bases de Schiff incluyendo las 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, 5.935.893. Ejemplos adicionales incluyen haluros de trialquilestaño tales como cloruro de trialquilestaño, como se describen en la patente 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 compuestos amino cíclicos tales como cloruro de hexametenimino alquilo, como se divulga en las patentes de EE.UU. Nos. 5.786.441, 5.916.976 y 5.552.473. Otros ejemplos de aminocetonas N-sustituidas, tioaminocetonas N-sustituidas, aminoaldehídos N-sustituidos y tioaminoaldehídos N-sustituidos, incluyendo N-metil-2-pirrolidona o dimetilimidazolidinona (es decir, 1,3-dimetiltilileneurea) como se divulga 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. Ejemplos adicionales incluyen azaheterociclos que contienen azufre o que contienen oxígeno como se divulga en la publicación de EE.UU. No. 2006/0074197 A1, la publicación de EE.UU. No. 2006/0178467 A1 y la patente de EE.UU. No. 6.596.798. Otros ejemplos incluyen agentes de terminación que contienen boro tal como se divulga en la patente de EE.UU. No. 7.598.322, que se incorpora por referencia en la presente memoria. Otros ejemplos incluyen siloxanos cíclicos tales como hexametilciclotrisiloxano, incluyendo los divulgados en la publicación de EE.UU. relacionada No. 2007/0149744 A1. Además, otros ejemplos incluyen α-halo-ω-amino alcanos, tales como 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, incluyendo los divulgados en las publicaciones de EE.UU. Nos. 2007/0293620 A1 y 2007/0293620 A1. Ejemplos adicionales incluyen γ-mercapto-propiltrimetoxisilano, viniltriethoxi silano, viniltrimetoxi silano y vinilmetildietoxi silano. Ejemplos adicionales incluyen 3-bis(trimetilsilil)aminopropil-metildietoxisilano y 3-(1,3-dimetilbutiliden)aminopropiltriethoxisilano. El listado anterior de agentes de terminación no debe interpretarse como

limitante sino más bien como posible. Aunque se puede emplear un agente de terminación, la práctica de la presente invención no está limitada a un agente específico o clase de dichos compuestos.

5 En una o más realizaciones, se puede acoplar el polímero en crecimiento para unir dos o más cadenas poliméricas juntas. En determinadas realizaciones, se puede tratar el polímero en crecimiento por un lado con agentes de acoplamiento y por otro, con agentes de funcionalidad, que sirven para acoplar algunas cadenas y funcionalizar otras. Se puede usar la combinación de agente de acoplamiento y agente de funcionalidad con varias proporciones molares. Aunque las expresiones agentes de acoplamiento y funcionalidad se emplean en la presente memoria descriptiva, los expertos en la técnica aprecian que determinados compuestos pueden desempeñar ambas funciones. Es decir, determinados compuestos pueden por un lado acoplarse y por otro, proporcionar cadenas poliméricas con un grupo funcional. Los expertos en la técnica aprecian que la capacidad de las cadenas poliméricas para acoplarse pueden depender de la cantidad de agente de acoplamiento que se hace reaccionar con dichas cadenas. Por ejemplo, se puede lograr un acoplamiento ventajoso cuando se añade el agente de acoplamiento en una proporción de uno a uno entre los equivalentes de litio del iniciador y los equivalentes de grupos salientes (por ejemplo, los átomos de halógeno) en el agente de acoplamiento. Ejemplos no limitantes de agentes de acoplamiento incluyen haluros metálicos, haluros metaloides, alcoxisilanos y alcoxiestannatos.

10 En una o más realizaciones, se pueden seleccionar los haluros metálicos o haluros de metaloides entre el grupo que comprende compuestos expresados por medio de la fórmula (1)  $R^*_nM^1Y_{(4-n)}$ , la fórmula (2)  $M^1Y_4$  y la fórmula (3)  $M^2Y_3$ , en la que cada  $R^*$  es de manera independiente un grupo orgánico monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,  $M^1$  es un átomo de estaño, átomo de silicio o átomo de germanio,  $M^2$  es un átomo de fósforo, Y es un átomo de halógeno y n es un número entero de 0-3.

20 Los compuestos ejemplares expresados por medio de la fórmula (1) incluyen compuestos metálicos orgánicos halogenados, y los compuestos expresados por medio de las fórmulas (2) y (3) incluyen compuestos metálicos halogenados.

25 En el caso en el que  $M^1$  represente un átomo de estaño, los compuestos expresados por medio de la fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, cloruro de trifenilestaño, cloruro de tributilestaño, cloruro de triisopropilestaño, cloruro de trihexilestaño, cloruro de trioctilestaño, dicloruro de difenilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dihexilestaño, dicloruro de dioctilestaño, 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 medio de la fórmula (2).

30 En el caso en el que  $M^1$  represente un átomo de silicio, los compuestos expresados por medio de la fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, trifenilclorosilano, trihexilclorosilano, trioctilclorosilano, tributilclorosilano, trimetilclorosilano, difenilclorosilano, dihexildiclorosilano, dioctildiclorosilano, dibutildiclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, hexiltriclorosilano, octiltriclorosilano, butiltriclorosilano y metiltriclorosilano y similares. Además, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio y similares se pueden ejemplificar como compuestos expresados por medio de la fórmula (2). En el caso en el que  $M^1$  represente un átomo de germanio, los compuestos expresados por medio de 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 medio de la fórmula (2). Tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo y similares se pueden ejemplificar como compuestos expresados por medio de la fórmula (3). En una o más realizaciones, se pueden usar las mezclas de haluros metálicos y/o haluros de metaloides.

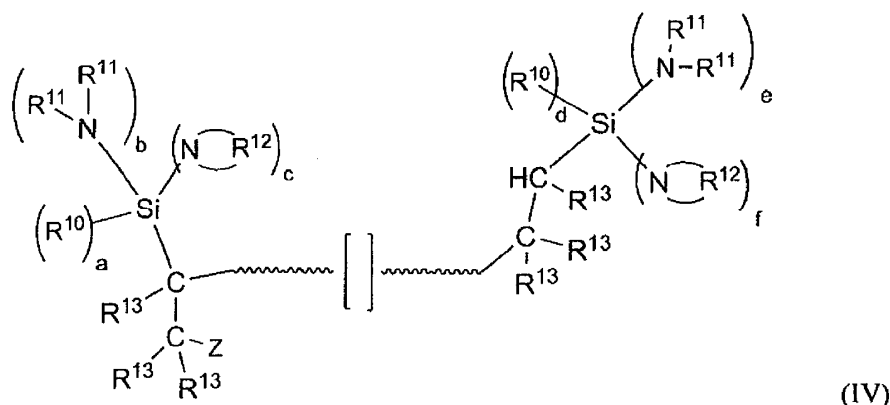
35 En una o más realizaciones, los alcoxisilanos o alcoxiestannanos pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en compuestos expresados por medio de la fórmula (4)  $R^*_nM^1(OR^A)_{4-n}$ , en la que cada  $R^*$  es de manera independiente un grupo orgánico monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,  $M^1$  es un átomo de estaño, átomo de silicio o átomo de germanio,  $OR^A$  es un grupo alcoxi en el que  $R^A$  es un grupo orgánico monovalente y n es un número entero de 0-3.

45 Compuestos ejemplares expresados por medio de la fórmula (4) incluyen ortosilicato de tetraetilo, ortosilicato de tetrametilo, ortosilicato de tetrapropilo, tetraetoxi estaño, tetrametoxi estaño y tetrapropoxi estaño.

50 Se puede añadir un antioxidante junto con, antes, o después de la adición del agente de terminación. Cuando se ha detenido la polimerización, se puede recuperar el polímero de la mezcla de polimerización por medio de la utilización de procedimientos convencionales de eliminación de disolvente y secado. Por ejemplo, se puede aislar el polímero de la disolución por medio de coagulación de la mezcla de polimerización con un alcohol tal como metanol, etanol o isopropanol, seguido de aislamiento, o por medio de destilación de vapor del disolvente y el monómero que no ha reaccionado, seguido de aislamiento. Posteriormente, se seca el polímero aislado para retirar cantidades residuales de disolvente y agua. Alternativamente, se puede aislar el polímero a partir de la mezcla de polimerización por medio de evaporación del disolvente, tal como por medio de secado directamente en tambor del cemento de polimerización.



En otra realización de la presente solicitud, la composición polimérica comprende un polímero elastomérico que tiene extremos de cadena funcionalizados representado por medio de la fórmula

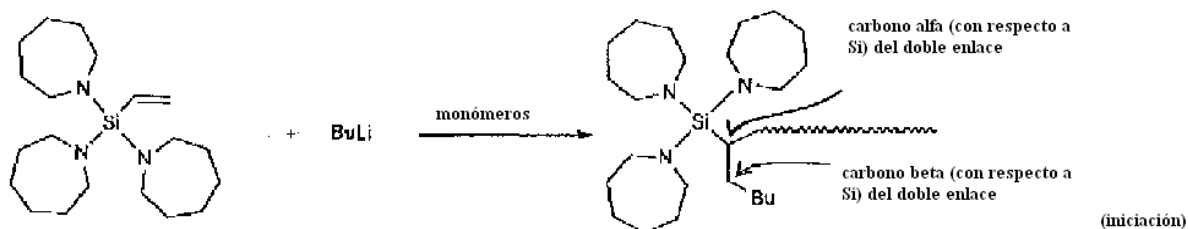


5 en la que a y d son números enteros entre 0-2, y b, c, e y f son números enteros entre 0-3, con la condición de que la suma de b y c deber ser mayor que cero, la suma de e y f debe ser mayor que cero, la suma de a, b y c es igual a 3 y la suma de d, e y f es igual a 3; donde Z es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; en la que cada R<sup>13</sup> es de manera independiente un hidrógeno o grupo hidrocarbilo; en la que cada R<sup>10</sup> es de manera independiente un alquilo o grupo arilo; en la que cada R<sup>11</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono; en la que cada R<sup>12</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo que tienen entre 2 y 12 átomos de carbono; y en la que uno o más de R<sup>11</sup> puede formar un puente entre dos átomos de nitrógeno cuando b es mayor que 1.

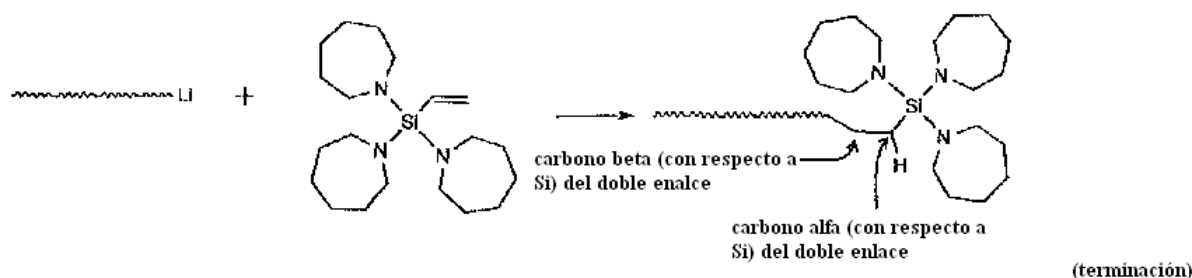
15 El polímero elastomérico de fórmula (IV) se puede preparar por medio del uso de un compuesto de alquenilaminosilano que tiene la fórmula (IA) o (IB) como agente de terminación para una cadena polimérica en crecimiento que se inició usando un compuesto de aminosilano metalado que comprende el producto de reacción de un agente de metalación apropiado y un compuesto de alquenilaminosilano que tiene la fórmula (IA) o (IB). Generalmente, se puede terminar una reacción de polimerización en crecimiento usando un compuesto de alquenilaminosilano por medio de la introducción del compuesto de alquenilaminosilano en la disolución polimérica junto con un agente para inactivar la reacción, tal como compuestos de hidrógeno activo incluyendo, pero sin limitarse a, agua o un alcohol.

20 Los agentes de metalación apropiados se han descrito anteriormente. Ejemplos no limitantes de agentes de metalación incluyen compuestos organometálicos tales como compuestos de hidrocarbilo litio, compuestos de hidrocarbilo sodio, compuestos de hidrocarbilo potasio, compuestos de hidrocarbilo magnesio y sus combinaciones. Preferentemente, el agente de metalación es un compuesto de hidrocarbilo litio o hidrocarbilo sodio o sus combinaciones. Normalmente, el agente de metalación es un compuesto de hidrocarbilo litio que tiene la fórmula general Z-Li, en la que Z está seleccionado entre el grupo que consiste en alquilos, cicloalquilos, alquenilos, alquínulos, arilos y aralquilos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

30 Sin pretender quedar ligado a teoría particular algunas, las estructuras diferentes de los extremos de cadena funcionales del polímero que tiene la fórmula (IV) es el resultado del hecho de que diferentes átomos de carbono sobre el resto alquenilo del compuesto de alquenilaminosilano (IA) o (IB) reaccionen con el polímero aniónico en crecimiento, dependiendo de si el alquenilaminosilano está implicado bien con la iniciación de la polimerización o bien con la terminación de la misma. Un ejemplo no limitante de los mecanismos de reacción que conducen a la estructura diferente de los extremos de cadena funcionales es el siguiente



y



En otra realización de la presente solicitud, se proporciona una composición de caucho para su uso en neumáticos que comprende un polímero con funcionalidad de aminosilano preparado por medio de los procesos descritos anteriormente, al menos un polímero de tipo caucho y al menos un material de relleno. En otra realización de la presente solicitud, el polímero con funcionalidad de aminosilano puede ser telequérico.

Los polímeros con funcionalidad de aminosilano, y las composiciones de caucho que contienen polímeros funcionalizados, como se describe en la presente solicitud, son particularmente útiles en la preparación de componentes para neumáticos. Estos componentes para neumáticos se pueden preparar por medio del uso de polímeros con funcionalidad de aminosilano descritos en la presente solicitud solos o juntos con otros polímeros de tipo caucho. Los polímeros con funcionalidad de aminosilano se forman por medio de iniciación de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable usando un iniciador aniónico pre-formado que comprende el producto de reacción de al menos un agente de metalación y al menos un compuesto que tiene la fórmula (IA), (IB), (IIA) o (IIB), como se ha descrito anteriormente. En otra realización, los polímeros con funcionalidad de aminosilano se forman por medio de iniciación de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable usando un compuesto de aminosilano metalado formado in situ, como se ha descrito anteriormente. En otra realización, los polímeros con funcionalidad de aminosilano son polímeros telequéricos preparados por medio del uso del producto de reacción de al menos un agente de metalación y al menos un compuesto de aminosilano que tiene la fórmula (IIIA) o (IIIB) para iniciar la polimerización de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable, como se ha descrito anteriormente, y posteriormente terminar la polimerización proporcionando un agente de terminación funcional.

Otros polímeros elastoméricos que pueden usarse incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Ejemplos no limitantes de elastómeros de caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poli(isobutileno-co-isopreno), neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), poli(caucho de sulfuro), 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 lineales, ramificadas y en forma de estrella. Elastómeros preferidos incluyen caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, y diferentes polímeros de estireno, butadieno e isopreno, debido a su uso común en la industria de neumáticos.

Normalmente, en las composiciones de caucho divulgadas en la presente memoria, el(los) polímero(s) con funcionalidad de aminosilano está(n) presente(s) en una cantidad que varía de 10 a 100 phr, mientras que el(los) otro(s) polímero(s) de caucho está(n) presente(s) en una cantidad que varía de 0 a 90 phr.

Las composiciones de caucho pueden incluir materiales de relleno tales como materiales de relleno inorgánicos y orgánicos, y sus mezclas. Ejemplos no limitantes de materiales de relleno orgánicos incluyen negro de carbono y almidón y sus mezclas. Ejemplos no limitantes de materiales de relleno inorgánicos incluyen sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y sus mezclas.

En una o más realizaciones, sílice (dióxido de silicio) incluye sílice hidratada de proceso húmedo producida por medio de una reacción química en agua, y precipitada en forma de partículas esféricas ultra-finas. En una realización, la sílice tiene un área superficial de aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, en otra realización de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g, y en otra realización de aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m<sup>2</sup>/g. El pH del material de relleno de sílice en una realización es de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7 y en otra realización de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8. Sílices comercialmente disponibles incluyen Hi-Sil™ 215, 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 HuberSil™ 8745 (Huber).

En una o más realizaciones, el(los) negro(s) de carbono puede incluir cualesquiera negros de carbono disponibles de forma común y producidos de forma comercial. Estos incluyen los que tienen un área superficial (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/gramo y en otras realizaciones de al menos 35 m<sup>2</sup>/gramo hasta 200 m<sup>2</sup>/gramo o más. Los valores de área superficial incluyen los determinados por medio del ensayo ASTM D-1765 que usa una técnica de bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB). Entre los negros de carbono están negro de horno, negros de conducto y negros de humo. De manera más específica, ejemplos de negros de carbono incluyen negros de horno de super abrasión (SAF), negros de horno de abrasión elevada (HAF), negros de horno de extrusión rápida (FEF), negros de horno

finos (FF), negros de horno de super abrasión intermedios (ISAF), negros de horno de semi-refuerzo (SRF), negros de conducto de procesado medio, negros de conducto de procesado intenso y negros de conducto de conducción. Otros negros de carbono que se pueden utilizar incluyen negros de acetileno. Se pueden usar mezclas de dos o más de los negros anteriores en la preparación de los productos de negro de carbono de la invención. Negros de carbono ejemplares incluyen los que llevan la designación ASTM (D-1765-82a) N-110, N-220, N-339, N-330, N-351 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 aproximadamente 5 a aproximadamente 200 partes en peso por cada cien partes de caucho (phr), en otra realización de aproximadamente 10 a aproximadamente 150 partes en peso phr, en otra realización de aproximadamente 15 a aproximadamente 80 partes en peso phr, y en otra realización de aproximadamente 25 a aproximadamente 75 partes en peso de phr.

Se puede emplear una multitud de agentes de curado, incluyendo sistemas de curado basados en peróxido. Los agentes de curado se describen en Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 20, pgs. 365-468, (3ª Ed. 1982), en particular Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, pgs. 390-402 y A.Y. Coran, Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, (2ª Ed. 1989). Los agentes de vulcanizado pueden usarse solos o en combinación. En una o más realizaciones, la preparación de composiciones vulcanizables y la construcción y curado del neumático no se ven afectadas por la práctica de la presente invención.

Otros agentes que se pueden emplear incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes de inhibición de acorchado, coadyuvantes de procesado, resinas adherentes, resinas de refuerzo, ácidos grasos tales como ácido esteárico, agentes de peptización y uno o más cauchos adicionales. Ejemplos de aceites incluyen aceites parafínicos, aceites aromáticos, aceites nafténicos, aceites vegetales diferentes de aceite de ricino, y aceites de PCA inferiores incluyendo MES, TDAE, SRAE, aceites nafténicos pesados y aceites negros.

Estas reservas son útiles para formar componentes para neumáticos tales como bandas de rodadura, sub-bandas de rodadura, flancos negros, revestimientos de carcasa, materiales de relleno para neumáticos y similares. Preferentemente, se emplean polímeros funcionales en formulaciones para bandas de rodadura. En una o más realizaciones, estas formulaciones de banda de rodadura pueden incluir de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 % en peso, en otras realizaciones de aproximadamente 35 a aproximadamente 90 % en peso, y en otras realizaciones de aproximadamente 50 a a 80 % en peso del polímero funcional basado en el peso total del caucho de la formulación.

En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable se puede preparar por medio de la formación de un lote maestro inicial que incluye el componente de caucho y el material de relleno (opcionalmente el componente de caucho que incluye el polímero funcional de la presente invención). 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 ha procesado el lote maestro inicial, se pueden introducir los agentes de vulcanizado y se pueden mezclar en el lote maestro inicial a temperaturas bajas en una etapa final de mezcla, que preferentemente no inicia el proceso de vulcanizado. Opcionalmente, se pueden emplear etapas de mezcla adicionales, en ocasiones denominadas re-moliendas, entre la etapa de mezcla de lote maestro y la etapa de mezcla final. Se pueden añadir varios ingredientes que incluyen el polímero funcional de la presente invención durante estas re-moliendas. Las técnicas y los aditivos de formación de compuestos de caucho empleados en la presente memoria se conocen de manera general como se divulga en The Compounding and Vulcanization of Rrbbber, en Rubber Technology (2ª Ed. 1973).

Las condiciones de mezcla y los procedimientos aplicables a las formulaciones de neumático rellenas de sílice también se conocen y se describen 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, cuando se emplea sílice como material de relleno (solo o en combinación con otros materiales de relleno), se puede añadir un agente de acoplamiento y/o agente de protección a la formulación de caucho durante la mezcla. Agentes de acoplamiento y protección útiles se divulgan en las patentes de EE.UU. Nos. 3.842.111, 3.873.489, 3.978.103, 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, se prepara el lote maestro inicial incluyendo el polímero funcional de la presente invención y sílice en ausencia sustancial de agentes de acoplamiento y protección. Se piensa que el presente procedimiento mejora la oportunidad de que el polímero funcional reaccione o interaccione con sílice antes de competir con los agentes de acoplamiento o protección, que se pueden añadir tras curar las fracciones sometidas a re-molienda.

Cuando 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. Se pueden fabricar cualesquiera de los diferentes componentes de neumático de caucho incluyendo, pero sin limitarse a, bandas de rodadura, flancos, revestimientos para hilos y carcasa. Normalmente, la vulcanización se lleva a cabo por medio de calentamiento de la composición vulcanizable en un molde; por ejemplo, se puede calentar de 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 procesamiento 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.

- 5 Información adicional referida al uso de materiales de relleno, incluyendo materiales de relleno de negro de carbono y sílice e ingredientes adicionales en las composiciones de caucho para su uso en componentes para neumático e información relativa a la formación de compuestos de dichas formulaciones se divulga en las patentes de EE.UU. Nos. 7.612.144, 6.221.943, 6.342.552, 6.348.531, 5.916.961, 6.252.007, 6.369.138, 5.872.176, 6.180.710, 5.866.650, 6.228.908 y 6.313.210.
- 10 Se ilustra más la práctica de la invención por medio de los siguientes ejemplos, que no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la invención tal y como se cita en las reivindicaciones.

#### Procedimientos de ensayo experimentales generales

- 15 Determinación de Peso Molecular: Se midieron los pesos moleculares por medio de cromatografía de permeabilidad de gel / exclusión por tamaño (SEC) usando un instrumento Waters Modelo 150-C equipado con un Refractómetro Modelo 2414 y un Detector de Conjunto de Fotodiodo Modelo 996 (UV). Se calcularon los pesos moleculares a partir de una curva de calibración universal en base a patrones de poliestireno y se corrigió usando las siguientes constantes de Mark-Houwink para SRR:  $k=0,000269$ ,  $\alpha=0,73$ .

RMN: Se determinaron el contenido de estireno y vinilo y la confirmación de estructura molecular pequeña usando mediciones de RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) y RMN <sup>13</sup>C en un Sistema de Espectrómetro RMN 300 de 300 MHz (Varian).

- 20 Temperatura de Transición Vítreo (T<sub>g</sub>): Se determinó la temperatura de transición vítreo usando un Calorímetro de Barrido Diferencial DSC 2910 (TA Instruments). Se determinó T<sub>g</sub> como la temperatura en la cual tuvo lugar el punto de inflexión en el cambio de capacidad calorífica (C<sub>p</sub>).

- 25 Propiedades Mecánicas Dinámicas: Se midieron las propiedades mecánicas dinámicas usando dos técnicas. Se usó un Analizador Dinámico Rheometrics RDAII (Rheometric Scientific) en el modo de placa paralela con botones de 15 mm de grosor y 9,27 mm de diámetro. Se midieron el módulo de pérdida G'', el módulo de almacenamiento G' y tan δ tras deformación de 0,25-14,5 % y a 1 Hz y 50°C. Se estimó el Efecto de Payne por medio del cálculo de la diferencia de G' (0,25% γ) - G' (14,0% γ). También se usó un A RDA700 (Rheometric Scientific) en modo rectangular de torsión con muestras que tenían las dimensiones de 31,7 mm x 12,7 mm x 2,0 mm. Se elevó la temperatura a una tasa de 5°C min<sup>-1</sup> desde -80°C hasta 100°C. Se obtuvieron los módulos (G' y G'') usando una frecuencia de 5 Hz y una deformación desde 0,5% γ hasta -80°C a -10°C y 2% γ desde -10°C hasta 100°C.
- 30

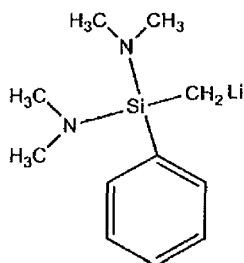
Viscosidad de Mooney: Se llevaron a cabo las mediciones de viscosidad de Mooney de acuerdo con ASTM-D 1646-89.

#### Ejemplos

Compuesto de Alquilaminosilano Representativo

- 35 Ejemplo de Referencia 1

Se trató bis-(dimetilamino)fenilmetilsilano con sec-butilitio (s-BuLi) para llevar a cabo la litiación, de la manera siguiente, proporcionando un compuesto que tenía la estructura A:



A

- 40 Se introdujeron los siguientes ingredientes en una botella de 300 ml, seca, purgada con nitrógeno y equipada con un revestimiento de tapa de nitrilo y sellado de corona: bis-(dimetilamino) fenilmetilsilano, 9,23 mmol (2,0 mL, 1,92 g); trietilamina, 5,0 ml; sec-butilitio, 10,1 mmol (7,2 ml de disolución 1,4 M en ciclohexano). Se agitó la disolución resultante durante 2,5 horas a 50°C y se estimó que tenía una concentración de aproximadamente 0,65 M del compuesto A.

## Ejemplo de Referencia 2

Se usó el reactivo recién metalado del Ejemplo de Referencia 1 para polimerizar 1,3-butadieno en una botella sellada. Se obtuvo un polímero de  $M_n = 25$  kg/mol. Se introdujeron 31,4 g de 1,3-butadieno en 261 g de hexanos anhidros en una botella de 800 ml (seca, purgada y equipada como en el Ejemplo 1) y posteriormente se inyectó en la botella 2,0 ml (aproximadamente 1,3 mmol) del reactivo del Ejemplo 1. Se agitó la botella a 50°C durante 75 minutos, posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente durante la noche. Se inactivó el cemento resultante con 2 ml de 2-propanol (i-PrOH) y se estabilizó con di-t-butil-p-cresol (DBPC). A partir del contenido de sólidos, se estimó una conversión de 90 %. Se coaguló el cemento en etanol y se re-disolvió la fracción coagulada en hexanos, posteriormente se re-coaguló dos veces más de la misma forma. Se secó el polímero coagulado a temperatura ambiente bajo una corriente de nitrógeno durante cuatro horas, posteriormente a vacío a aproximadamente 70°C durante la noche. El producto de polibutadieno (PBD) tuvo un  $M_n = 26,9$  kg/mol determinado por medio de SEC. El análisis de RMN ( $^{13}\text{C}$ ) del producto mostró la incorporación casi cuantitativa del grupo siliilo (la proporción de carbonos en la región Si-CH<sub>2</sub> (11,6–12,04 ppm) con respecto a CH<sub>3</sub> terminal (trans, 18,1 ppm; cis, 13,0 ppm) fue casi 1:1).

## Ejemplos de Referencia 3-5

Se preparó otro reactivo recién metalado como en el Ejemplo de Referencia 1 y se usó para polimerizar 1,3-butadieno y mezclas de estireno y 1,3-butadieno en botellas selladas. Se siguió el procedimiento de polimerización y el tratamiento del Ejemplo de Referencia 2, exceptuando que el tiempo de las polimerizaciones fue de 120 min. Estas polimerizaciones dieron como resultado un PBD de 125 kg/mol (Ejemplo 3:  $M_n$  encontrado = 139,2 kg/mol), y copolímeros de estireno-butadieno de 25 y 125 kg/mol (SBRs) ( $M_n$  encontrado = 35,6 y 211,1 kg/mol, Ejemplos de Referencia 4 y 5, respectivamente). Las polimerizaciones de los Ejemplos de Referencia 3, 4 y 5 transcurrieron para dar lugar a conversiones de 80 %, 97 % y 96 %, respectivamente.

## Ejemplo de Referencia 6 (pre-mezclado, lote)

Se preparó una disolución en hexanos del reactivo recién litiado de bis-(dimetilamino)fenilmetilsilano de concentración aproximada de 0,65 M como en el Ejemplo de Referencia 1. Se usó para iniciar la copolimerización de estireno con 1,3-butadieno con un valor objetivo de  $M_n = 120$  kg/mol, en un reactor por lotes bajo atmósfera de nitrógeno anhidro, de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se introdujeron 3755 g de hexanos anhidros, 551,1 g de 1,3-butadieno anhidro, 129,3 g de estireno anhidro y 1,2 ml de disolución de 1,60 M de oxolanil propanos oligoméricos en hexanos en un reactor de tipo autoclave de 7,6 l agitado. Se mantuvo la mezcla a temperatura estacionaria de 49°C y se añadieron 8,72 ml (5,67 mmol) de disolución de bis-(dimetilamino)fenilmetilsilano litiado. Tras alcanzar una temperatura pico de 55,2°C, se permitió que la polimerización continuara durante 60 minutos adicionales, alcanzando una conversión de 92 %, según se estima a partir del contenido de sólidos del cemento. Se recogieron las muestras del cemento producto a través de una aguja en botellas de 800 ml secas, purgadas y selladas. Se inactivó cada una de ellas con 2 ml de 2-propanol purgado con nitrógeno y se estabilizó con DBPC, y posteriormente se coaguló en 2-propanol que contenía DBPC añadido. Se secaron en un tambor las fracciones coaguladas combinadas en un molino de dos rodillos a 110°C, produciendo la Muestra N<sup>o</sup>. 6. La Tabla 1 siguiente recoge un resumen de las propiedades.

## Ejemplo de Referencia 7 (pre-mezclado, semi-continuo)

Se llevó a cabo la copolimerización de estireno con 1,3-butadieno en condiciones semi-continuas controladas en un reactor discontinuo agitado con atmósfera de nitrógeno anhidro, de acuerdo con el siguiente procedimiento, con el valor objetivo de  $M_n = 140$  kg/mol. Se introdujeron 1710 g de hexanos anhidros y 0,27 ml de una disolución de 1,64 M de oxolanil propanos oligoméricos en hexanos en un reactor de tipo autoclave de 7,6 l agitado. Se calentó la mezcla y se mantuvo a 85°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de 217,7 g de estireno anhidro y 462,7 g de 1,3-butadieno anhidro en 2063,4 g de hexanos anhidros al reactor a aproximadamente 36 g/min, por medio del uso de un dosificador. Después de aproximadamente diez minutos de dosificación, se añadieron 7,48 ml (4,86 mmol) de disolución de 0,65M de bis-(dimetilamino)fenilmetilsilano litiado (recién preparada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1). Se continuó la adición dosificada de monómeros durante 62 minutos tras introducir el iniciador. Posteriormente, se recogieron las muestras del cemento de producto a través de una aguja en el interior de botellas de 800 ml selladas, purgadas y secas. Se estimó una conversión de polimerización de 87,4 % a partir del contenido de sólidos del cemento. Se inactivó el cemento en cinco botellas, se estabilizó, se coaguló y se secó como en el Ejemplo de Referencia 6, dando lugar a la Muestra 7. La Tabla 1 siguiente recoge un resumen de las propiedades.

## Ejemplo de Referencia 8 (premezclado, semi-continuo)

Se trató cada cemento de las cinco botellas restantes del Ejemplo de Referencia 7 con una disolución de 0,2 M de SnCl<sub>4</sub> a 0,6 equiv. de Sn-Cl por Li, y posteriormente se agitó a 50°C durante 35 minutos. Tras la agitación, se inactivaron los cementos, se estabilizaron, se coagularon y se secaron como en los Ejemplos de Referencia anteriores, para dar lugar a la Muestra 8. La Tabla 1 siguiente recoge un resumen de las propiedades.

Ejemplo de Referencia 9 (premezclado, por lotes)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 6. La polimerización transcurrió a una conversión de 93,4 %. Se procesó el producto como en el Ejemplo de Referencia 6, para dar lugar a la Muestra 9, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 1 siguiente.

5 Ejemplo Comparativo A (control de lotes)

Se siguió el procedimiento del Ejemplo de Referencia 6, con la excepción de que n-butil litio fue el único iniciador. La polimerización transcurrió a una conversión de 96,6 %. Se procesó el producto como en el Ejemplo de Referencia 6, para dar lugar a la Muestra 10, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 1 siguiente. La Muestra A usó un polímero por lotes de control para los ejemplos comparativos.

10 Ejemplo Comparativo A' (control por lotes)

Se siguió el procedimiento del Ejemplo Comparativo, dando lugar a un polímero con unas propiedades muy similares, designado como Muestra A', cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 1, siguiente. También se usó la Muestra A' como polímero por lotes de control para los ejemplos comparativos.

Ejemplo Comparativo B (control semi-continuo)

15 Se siguió el procedimiento de polimerización dosificada semi-continuo del Ejemplo de Referencia 7, con la excepción de que n-butil litio fue el único iniciador. No se midió el alcance de la conversión. Se procesó el producto como en el Ejemplo 6, para dar lugar a la Muestra B, cuya caracterización se incluye en la Tabla 1 siguiente. Se usó la Muestra B como polímero semi-continuo de control para los ejemplos comparativos.

TABLA 1

Muestra N°	SEC (THF)			RMN <sup>1</sup> H				
	Mn (kg/mol)	PDI	% de Cplg	% de Stir	% de Stir por Bloques	%1,2	% de 1,2 (BD=100)	Tg °C (DSC, Mdpt)
6	131	1,05	cero	21,6	1,2	41,3	52,7	-35,4
7	168,6	1,25	aproximadamente 9	35,5	6,7	12,1	18,7	-47,8
8	212,3	2,14	39,2	"	"	"	"	"
9	140,7	1,06	1,6	20,9	1	43,9	55,6	-33
A	117,1	1,03	0,5	20,1	1,2	44	55	-34,8
A'	114,2	1,04	cero	ND	ND	ND	ND	-35,1
B	176,7	1,17	< 9	35,3	4,3	12,5	19,2	-43,9

20 Aunque los ejemplos mostrados anteriormente usaron el iniciador A, se pueden generar reactivos con eficacia similar de manera similar a partir de otros sustratos. Por ejemplo, se usaron especies litiadas generadas por medio de tratamiento de bis-(hexametileneimino)octilmetilsilano con sec-butillitio para iniciar la polimerización de 1,3-butadieno y la copolimerización de 1,3-butadieno y estireno (como en los Ejemplos de Referencia 2 y 4 anteriores), produciendo polímeros con conversión de 86% y 97,6%, respectivamente. Con el objetivo de un peso molecular de 25 kg/mol en cada caso, los productos obtenidos tuvieron un valor de M<sub>n</sub> por medio de SEC de 30,5 y 33,2 kg/mol, respectivamente. Por tanto, una gama de otras estructuras también resulta eficaz.

25 En resumen, las copolimerizaciones aniónicas de 1,3-butadieno y estireno que emplean A como iniciador transcurrieron con conversión elevada para producir elastómeros de peso molecular elevado. Se obtuvieron los productos con pesos moleculares iguales o próximos a los deseados. Los polímeros incorporan silicio en cada grupo de cabecera, estando Si unido a la cadena polimérica a través de un átomo de carbono.

30 Posteriormente, se sometieron a formación de compuestos los polímeros con otros ingredientes para preparar compuestos elatoméricos vulcanizables, usando una formación de "todo sílice". Los componentes en partes en peso, por cada 100 partes de caucho (phr) se explican en la Tabla 2 siguiente.

TABLA 2

Ingrediente	Cantidad (phr)
<u>Etapa de mezcla maestra</u>	
Caucho de ensayo	80
Caucho natural	20
Sílice	52,5
Aceite	10,0
Ácido esteárico	2,0
Cera	2,0
Antioxidante	0,95
<u>Etapa de relaminado</u>	
Sílice	2,5
Agente de acoplamiento de silano	5,0
<u>Etapa Final</u>	
Azufre	1,50
Agentes de curado	4,1
Óxido de zinc	2,50
Total	183,05

- En primer lugar, se colocó el polímero en un mezclador de Brabender de 65 g, y después de 0,5 minutos, se añadieron el resto de ingredientes excepto el ácido esteárico. Posteriormente, se añadió el ácido esteárico tras 3 minutos. Se mezclaron los componentes iniciales después de 5,5 minutos. Al final de la mezcla, la temperatura fue de aproximadamente 165°C. Se transfirió cada muestra a un molino que operaba a una temperatura de 60°C, donde se laminó y posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente. Se re-molieron las mezclas durante 3,5 minutos a 130°C, de modo que se añadieron los agentes de acoplamiento en condiciones más moderadas que las de la etapa de lote maestro. De nuevo se transfirió cada muestra a un molino a 60°C, se laminó y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se mezclaron los componentes finales por medio de la adición de la masa remolida y los materiales de curado al mezclador de forma simultánea. La temperatura inicial del mezclador fue de 65°C, al tiempo que operaba a 45 rpm. Se retiró el material final del mezclador tras 2,5 minutos cuando la temperatura del material estaba entre 100°C y 105°C. Se laminaron las partes finales para dar lugar a botones Dynastat y láminas de 15x15x0,1875 cm. Se sometieron las muestras a curado a 171°C durante 15 minutos en moldes convencionales colocados en una prensa caliente.
- Los resultados de las evaluaciones sometidas a formación de compuestos de las muestras de ensayo y las muestras comparativas se recogen en la Tabla 3 siguiente.

TABLA 3

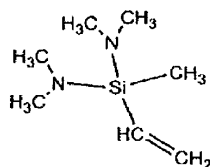
Polímero de Referencia	Ej. N°.	Muestra N°.	ML1 + 4 (130°C)	Dynastat tan $\delta$ , 60°C	Desviación de tensión		Temperatura Desviación
					(60°C, 5% $\gamma$ , 10 Hz)	(60°C, 2% $\gamma$ , 10 Hz)	
					tan $\delta$	$\Delta G'$ (MPa)	tan $\delta$
10		A'	14,2	0,1246	0,1446	4,7647	0,1347
11		6	20	0,1120	0,1368	4,8560	0,1222
12		A'	18,9	0,1166	0,1564	4,3799	0,1381
13		6	24,3	0,1118	0,1380	4,3526	0,1135
14		A'	15,4	0,1272	0,1558	4,4209	0,1348
15		9	23,9	0,1076	0,1382	4,0547	0,1031

Polímero de Referencia		Desviación de tensión				Temperatura Desviación
Ej. N°.	Muestra N°.	ML1 + 4 (130°C)	Dynastat tanδ, 60°C	(60°C, 5% γ, 10 Hz) tanδ	ΔG' (MPa)	(60°C, 2% γ, 10 Hz) tanδ
16	B	49,8	0,1077	0,1400	5,5029	0,1267
17	7	74,6	0,1040	0,1375	4,8070	0,1207
18	8	92,1	0,1137	0,1378	4,0719	0,1175

Los datos de la Tabla 3 muestran reducciones apreciables de la histéresis a 60°C para los compuestos preparados con elastómeros usando el iniciador A, cuando se evalúan frente a los ejemplos que usaron iniciador de n-butil litio. Las reducciones de histéresis de los polímeros formados en condiciones de polimerización por lotes (Muestras 6 y 9) fueron mayores que las de los formados bajo condiciones semi-continuas (Muestras 7 y 8).

#### 5 Compuesto de Alquenilaminosilano Representativo

Ejemplos 1-3



**B**

Se incorporó bis-(dimetilamino)etenilmetilsilano, un compuesto que tenía la estructura B anterior, en polibutadienos (PBD's) de varias formas por medio de polimerizaciones en botellas de 300 ml: (1) por medio de tratamiento con n-BuLi y se usó como iniciador (Ejemplo 1, iniciador "pre-formado"); (2) por medio de adición a una mezcla de polimerización antes de la iniciación (Ejemplo 2, "in-situ") y (3) por medio de adición a una polimerización recién iniciada (Ejemplo 3, "pos-iniciación"). Los análisis de RMN (<sup>1</sup>H) de los productos extraídos detectaron la presencia de restos de sililo unidos. En base a las áreas relativas de los protones olefínicos (4,55-6,33 ppm) con respecto a las de la región de Si-CH<sub>3</sub> (0,06-0,11 ppm), se estimaron pesos moleculares de 24,2, 34,6 y 23,6 kg/mol para los polímeros y se encontró, por medio de GPC, que tenían valores de M<sub>n</sub> de 20,4, 22,0 y 21,6 kg/mol, llevados a cabo por medio de los tres métodos respectivos anteriores. Esto sugirió que se incorporó una cantidad significativa de silano en las estructuras poliméricas.

Ejemplo 4 (in situ, por lotes)

Se repitió el procedimiento de la Muestra A. No obstante, esta vez se añadieron 1,0 ml de bis(dimetilamino)etenilmetilsilano puro al reactor junto con los oxolanil propanos oligoméricos. La temperatura alcanzó un máximo de 52,8°C y la polimerización transcurrió durante otros 88 minutos posteriormente, y alcanzó una conversión de 93,1 %. Se recogió el cemento en botellas de 800 ml, que se inactivaron cada una con 2 ml de etanol purgado con nitrógeno, y se estabilizó con DBPC añadido. Se secaron en tambor los coagulados combinados en un molino de dos rodillos a 110°C, dando la Muestra 21, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 4 siguiente.

Ejemplo 5 (pre-mezclado, por lotes)

Se repitió el procedimiento de la Muestra A de nuevo. No obstante, esta vez se mezclaron 1,0 ml de bis(dimetilamino)etenilmetilsilano puro con 3,34 ml de n-BuLi de 1,6M y se diluyó hasta 50 ml con hexanos anhidros, y se introdujo inmediatamente la mezcla resultante en el reactor. La temperatura alcanzó un máximo a 53,3°C y la polimerización transcurrió durante otros 60 minutos, y alcanzó una conversión de 92 %. Se recogió el cemento en botellas de 800 ml, que se inactivaron cada una con 2 ml de etanol purgado con nitrógeno y se estabilizó con DBPC, y posteriormente se coaguló en 2-propanol que contenía DBPC añadido. Se secaron en tambor los coagulados combinados en un molino de dos rodillos a 110°C, dando lugar a la Muestra 22, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 4 siguiente.

Ejemplo 6 (pos-iniciación, por lotes)

Se repitió el procedimiento de la Muestra A de nuevo. No obstante, esta vez se diluyeron 1,0 ml de bis(dimetilamino)etenilmetilsilano hasta 25 ml con hexanos anhidros, y posteriormente se introdujo en el reactor dos minutos después de haber introducido el iniciador de n-BuLi. La temperatura alcanzó un valor máximo de 53,3°C y la polimerización transcurrió durante otros 60 minutos, y alcanzó una conversión de 92,5 %. Se recogió el cemento en botellas de 800 ml, que se inactivaron cada una con 2 ml de etanol purgado con nitrógeno y se estabilizó con



DBPC, y posteriormente se coaguló en 2-propanol que contenía DBPC añadido. Se secaron en tambor los coagulados combinados en un molino de dos rodillos a 110°C, dando como resultado la Muestra 23, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 4 siguiente.

Ejemplo Comparativo C (control semi-continuo)

- 5 Se llevó a cabo la polimerización de estireno con 1,3-butadieno en condiciones semi-continuas controladas en un reactor discontinuo agitado con atmósfera de nitrógeno anhidro, de acuerdo con el siguiente procedimiento, con el valor objetivo de  $M_n = 140$  kg/mol. Se introdujeron 1710 g de hexanos anhidros y 0,27 ml de disolución de 1,60 M de oxolanil propanos oligoméricos en hexanos en un reactor de tipo autoclave de 7,6 l agitado. Se calentó la mezcla y se mantuvo a 93,3°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de 217,7 g de estireno anhidro y 462,7 g de 1,3-butadieno anhidro en 2063,4 g de hexanos anhidros al reactor a aproximadamente 36 g/min, por medio del uso de un dosificador. Tras aproximadamente diez minutos de dosificación, se introdujeron 2,86 ml (4,86 mmol) de n-BuLi de 1,6 M diluido con 25 ml de hexanos anhidros en el reactor. Se continuó la adición dosificada de monómeros durante 62 minutos tras la introducción del iniciador, posteriormente se recogieron las muestras del cemento de producto a través de una aguja en el interior de botellas selladas de 800 ml, purgadas y secas. Se inactivaron cada uno de los cementos de las botellas, se estabilizaron, se coagularon y se secaron como en el caso de la Muestra A, dando lugar a la muestra C. Las propiedades se recogen en la Tabla 4 siguiente.

Ejemplo 7 (pre-mezclado, semi-continuo)

- 20 Se siguió el procedimiento de la Muestra C. No obstante, el iniciador usado en este caso consistió en una mezcla de bis(dimetilamino)etenilmetilsilano de 0,74 M en hexanos y 3,15 ml de n-BuLi de 1,6 M, que se diluyó hasta 25 mL con hexanos anhidros. Se introdujo el iniciador en el reactor inmediatamente después de la mezcla. Se logró la temperatura de polimerización máxima y se detuvo la dosificación 61 minutos después. Como se ha comentado anteriormente, se recogió el cemento producto en botellas de 800 ml, se inactivó cada uno de ellos, se estabilizó, se coaguló y se secó como en el caso de la Muestra C, dando lugar a la Muestra 24. Las propiedades se recogen en la Tabla 4 siguiente.

25

TABLA 4

Muestra N°.	SFC(THF)			RMN <sup>1</sup> H				
	Mn (kg/mol)	% de PDI	HMW	% de Stir	% de Stir en Bloques	%1,2	% de 1,2 (BD=100)	Tg °C (DSC, Mdpt)
A	117,1	1,03	0,5	20,1	1,2	44	55	-34,8
C	165,4	1,2	7,2	34,7	5	11,8	18,1	-46,6
21	137,0	1,57	36,3	20,6	1,2	42,5	55,5	-33,9
22	132,3	1,35	25,1	20,2	1,2	43,2	55,9	-32,7
23	161,2	1,55	41,4	20,9	1,4	43,5	56,7	-32,1
24	144,4	1,29	18,7	34,8	5,4	11,7	17,9	-46,1

Posteriormente, se sometieron a formación de compuestos los polímeros con otros ingredientes para preparar compuestos elastoméricos vulcanizables, usando una formulación de "todo sílice", como se describe con relación a la Tabla 2, anterior. Los resultados de las evaluaciones sometidas a formación de compuestos y los ejemplos comparativos se recogen en la Tabla 5, siguiente.

30

TABLA 5

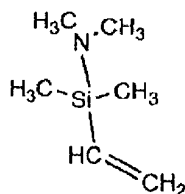
Ej. N°.	Muestra Polimérica N°.	ML1 + 4 (130°C)	Dynastat tanδ, 60°C	Desviación de tensión (60°C, 5% γ, 10 Hz)		Desviación de Temperatura
				tanδ	ΔG' (MPa)	tanδ (60°C, 2% γ, 10 Hz)
A	A	14,2	0,1262	0,1546	4,6358	0,1348
8	21	57,3	0,1026	0,1110	1,4385	0,1031
9	22	71,7	0,0977	0,1089	1,7500	0,0966
10	23	81,7	0,0104	0,1181	1,8345	0,1009
C	C	53,2	0,1153	0,1522	4,8471	0,0966
11	24	60,4	0,0784	0,0964	1,6306	0,0722

Los datos de la Tabla 5 muestran mejoras coherentes de las propiedades de histéresis para los polímeros que incorporan un alquenilaminosilano por los métodos descritos en la presente memoria.

#### Ejemplos Adicionales que Usan Iniciadores de Aminosilano Metalado

5 Se prepararon compuestos de aminosilano adicionales con el fin de evaluar de forma adicional el uso de aminosilanos como iniciadores.

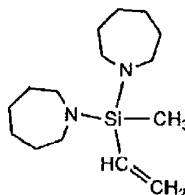
#### Ejemplo 9 (pre-mezclado, por lotes)



**C**

10 Se utilizó el procedimiento de la Muestra A para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, esta vez se mezclaron 1,0 ml de dimetilaminodimetilenilsilano puro (estructura C anterior) con 3,34 ml de n-BuLi de 1,6 M y se diluyó hasta 50 ml con hexanos anhidros, y se introdujo la mezcla resultante inmediatamente en el reactor. La temperatura alcanzó un pico de 58,9°C y la polimerización transcurrió durante otros 60 minutos, y alcanzó una conversión de 94 %. Se recogió el cemento en botellas de 800 ml, que se inactivaron cada una con 2 ml de etanol purgado con nitrógeno y se estabilizó con DBPC, y posteriormente se coaguló en 2-propanol que contenía DBPC  
15 añadido. Se secaron en tambor los coagulados combinados en un molino de dos rodillos, dando lugar a la Mezcla 29, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 6, siguiente.

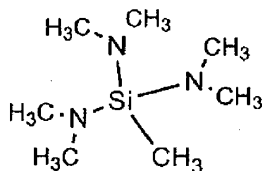
#### Ejemplo 10 (pre-mezclado, por lotes)



**D**

20 Se utilizó el procedimiento de la Muestra A para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, esta vez se mezclaron 1,0 ml de bis-(hexametilimino)metiletenilsilano (estructura D anterior) con 3,34 ml de n-BuLi de 1,6 M y se diluyó hasta 50 ml con hexanos anhidros, y se introdujo la mezcla resultante inmediatamente en el reactor. La temperatura alcanzó un valor máximo a 57,2°C y la polimerización transcurrió durante otros 60 minutos y alcanzó una conversión de 93 %. Se recogió el cemento en botellas de 800 ml, que se inactivaron cada una con 2 ml de etanol purgado con nitrógeno y se estabilizó con DBPC, y posteriormente se coaguló en 2-propanol que contenía DBPC  
25 añadido. Se secaron en un tambor los coagulados resultantes en un molino de dos rodillos a 110°C, dando como resultado la Muestra 30, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 6, siguiente.

#### Ejemplo 11A (tratamiento con iniciador litiado)



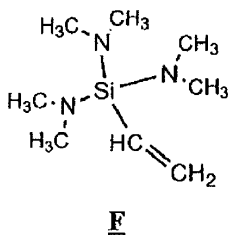
**E**

30 Se trató tris-(dimetilamino)metilsilano (estructura E anterior) con sec-butillitio (s-BuLi) para llevar a cabo la litiación. Se introdujeron los siguientes ingredientes en una botella purgada con nitrógeno, seca de 300 ml equipada con sellado de corona y revestimiento de cubrimiento de nitrilo: tris-(dimetilamino)metilsilano, 9,7 mmol (2,0 mL, 1,92 g); trietilamina, 4,0 mL; sec-butillitio, 10,1 mmol (7,8 ml de disolución de 1,3 M en ciclohexano). Se agitó la disolución resultante durante 2 horas a 50°C, y se estimó que era aproximadamente de 0,73 M en el reactivo litiado.

## Ejemplo 11B (premezclado, por lotes)

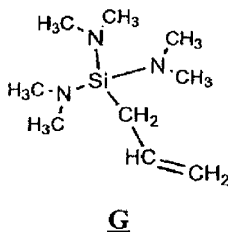
Se utilizó el procedimiento de la Muestra A para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, esta vez se usó tris-(dimetilamino)metilsilano litiado (estructura E) como iniciador, por medio de la preparación del agente litiado como en el Ejemplo 11A y se introdujo inmediatamente en el reactor. La temperatura alcanzó un valor máximo de 56,7°C y la polimerización transcurrió durante otros 60 minutos, y alcanzó una conversión de 88 %. Se recogió el cemento en botellas de 800 ml, que se inactivaron cada una con 2 ml de etanol purgado con nitrógeno y se estabilizó con DBPC, y posteriormente se coaguló en 2-propanol que contenía DBPC añadido. Se secaron en tambor los coagulados combinados en un molino de dos rodillos a 110°C, dando lugar a la Muestra 31, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 6, siguiente.

## 10 Ejemplo 12 (premezclado, por lotes)



Se utilizó el procedimiento de la Muestra A para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, esta vez se mezclaron 1,14 ml de tris-(dimetilamino)etenilsilano puro (estructura F anterior) con 3,34 ml de n-BuLi de 1,6 M y se diluyó hasta 50 ml con hexanos anhidros, y se introdujo la mezcla resultante inmediatamente en el reactor. La temperatura alcanzó un pico a 58,3°C y la polimerización transcurrió durante otros 60 minutos, y alcanzó una conversión mayor que 90 %. Se recogió el cemento en botellas de 800 ml, que se inactivaron cada una con 2 ml de etanol purgado con nitrógeno y se estabilizó con DBPC, y posteriormente se coaguló en 2-propanol que contenía DBPC añadido. Se secaron en tambor los coagulados combinados en un molino de dos rodillos a 110°C, dando como resultado la Muestra 32, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 6 siguiente.

## 20 Ejemplo 13 (premezclado, por lotes)



Se utilizó el procedimiento de la Muestra A para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, esta vez se mezclaron 1,21 ml de tris-(dimetilamino)alilsilano puro (estructura G anterior) con 3,34 ml de n-BuLi de 1,6 M y se diluyó hasta 50 ml con hexanos anhidros, y se introdujo la mezcla resultante inmediatamente en el reactor. La temperatura alcanzó un valor máximo de 58,9°C y la polimerización transcurrió durante otros 60 minutos y alcanzó una conversión de más que 90 %. Se recogió el cemento en botellas de 800 ml, que se inactivaron cada una con 2 ml de etanol purgado con nitrógeno y se estabilizó con DBPC, y posteriormente se coaguló en 2-propanol que contenía DBPC añadido. Se secaron en tambor los coagulados combinados en un molino de dos rodillos a 110°C, dando como resultado la Muestra 33, cuyas propiedades se incluyen en la Tabla 6 siguiente.

## 30 Ejemplo 14 (premezclado, semi-continuo)

Se utilizó el procedimiento de la Muestra C para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, el iniciador usado en este caso consistió en una mezcla de 6,25 ml de dimetilaminodimetiletensilano de 0,74 M (estructura C anterior) en hexanos y 3,15 ml de n-BuLi de 1,6 M, que se diluyó hasta 25 ml con hexanos anhidros. Se introdujo el iniciador en el reactor inmediatamente después de la mezcla. Se mantuvo la temperatura de polimerización entre aproximadamente 85°C y 95°C y se detuvo la dosificación aproximadamente 120 minutos después. Como se ha comentado anteriormente, se recogió el producto de cemento en botellas de 800 ml, y se inactivó cada uno de ellos, se estabilizó, se coaguló y se secó como en el caso de la Muestra C, dando lugar a la Muestra 34. Las propiedades se recogen en la Tabla 6 siguiente.

## Ejemplo 15 (premezclado, semi-continuo)

Se utilizó el procedimiento de la Muestra C para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, el iniciador usado en este caso consistió en una mezcla de bis-(hexametilimino)metiletensilano (estructura D anterior) en hexanos y 2,94 ml de n-BuLi de 1,6 M, que se diluyó hasta 25 ml con hexanos anhidros. Se introdujo el iniciador

5 en el reactor inmediatamente después de la mezcla. Se mantuvo la temperatura de polimerización entre aproximadamente 85°C y 95°C y se detuvo la dosificación aproximadamente 120 minutos después. Como se ha comentado anteriormente, se recogió el cemento producto en botellas de 800 ml y se inactivó cada uno de ellos, se estabilizó, se coaguló y se secó como en el caso de la Muestra C, dando como resultado la Muestra 35. Las propiedades se recogen en la Tabla 6 siguiente.

Ejemplo 16 (pre-mezclado, semi-continuo)

10 Se utilizó el procedimiento de la Muestra C para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, el iniciador usado en este caso consistió en una mezcla de 2,0 ml de tris-(dimetilamino)metilsilano de 9,7 M (estructura E anterior), 4 ml de trietilamina pura y 7,8 ml de sec-butilitio de 1,3 M en ciclohexano, que se agitó durante 2,5 horas a 50°C (~ 0.73M en reactivo litiado) y posteriormente se introdujo en el reactor. Se mantuvo la temperatura de polimerización entre aproximadamente 85°C y aproximadamente 95°C, y se detuvo la dosificación aproximadamente 120 minutos después. Como se ha comentado anteriormente, se recogió el cemento de producto en botellas de 800 ml, y se inactivó cada uno de ellos, se estabilizó, se coaguló y se secó como en el caso de la Muestra C, dando como resultado la Muestra 36. Las propiedades se recogen en la Tabla 6 siguiente.

15 Ejemplo 17 (premezclado, semi-continuo)

20 Se utilizó el procedimiento de la Muestra C para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, el iniciador usado en este caso consistió en una mezcla de 0,91 ml de tris-(dimetilamino)etenilsilano de 4,72 M (estructura F anterior) en hexanos y 2,65 ml de n-BuLi de 1,6 M, que se diluyó hasta 25 ml con hexanos anhidros. Se introdujo el iniciador en el reactor inmediatamente después de la mezcla. Se mantuvo la temperatura de polimerización entre aproximadamente 85°C y aproximadamente 95°C, y se detuvo la dosificación aproximadamente 120 minutos después. Como se ha comentado anteriormente, se recogió el cemento producto en botellas de 800 ml, y se inactivó cada uno de ellos, se estabilizó, se coaguló y se secó como en el caso de la Muestra C, dando como resultado la Muestra 37. Las propiedades se recogen en la Tabla 6 siguiente.

Ejemplo 18 (pre-mezclado, semi-continuo)

25 Se utilizó el procedimiento de la Muestra C para generar el copolímero de estireno-butadieno. No obstante, el iniciador usado en este caso consistió en una mezcla de 0,96 ml de tris-(dimetilamino)alilsilano de 4,44 M (estructura G anterior) en hexanos y 2,65 ml de n-BuLi de 1,6 M, que se diluyó hasta 25 ml con hexanos anhidros. Se introdujo el iniciador en el reactor inmediatamente después de la mezcla. Se mantuvo la temperatura de polimerización entre aproximadamente 85°C y aproximadamente 95°C y se detuvo la dosificación aproximadamente 120 minutos después. Como se ha comentado anteriormente, el producto de cemento se recogió en botellas de 800 ml, y se inactivó cada uno de ellos, se estabilizó, se coaguló y se secó como en el caso de la Muestra C, dando lugar a la Muestra 38. Las propiedades se recogen en la Tabla 6 siguiente.

**TABLA 6**

Muestra N°.	Mn (kg/mol)	PDI	% de Cplg	Tg °C (DSC, Mdpt)
<b>29</b>	121	1,1	0,6	-32,2
<b>30</b>	113	1,05	2,4	-35,8
<b>31</b>	114	1,05	0,5	-38,6
<b>32</b>	110	1,07	1,6	-35,1
<b>33</b>	111	1,03	---	-35,4
<b>34</b>	144	1,29	18,7	-46,1
<b>35</b>	132	1,28	7,9	-45,5
<b>36</b>	166	1,53	94,2	-48,6
<b>37</b>	150	1,22	5,4	-48,3
<b>38</b>	175	1,52	6	-50,3

35 Posteriormente, se sometieron a formación de compuestos los copolímeros para preparar compuestos elastoméricos vulcanizables, como se divulga en la Tabla 2 anterior. El ensayo del caucho sometido a formación de compuestos proporcionó los resultados listados en la Tabla 7 siguiente. El análisis del grupo de cabecera de las muestras 29, 30 y 32 mostró aproximadamente 84 %, 88 % y 91 % de funcionalidad, respectivamente.

TABLA 7

Ej. N°.	Muestra N°.	ML1+4 (130°C)	Tracción (MPa)	Estiramiento (%)	Desviación de tensión (60°C, 5% $\gamma$ , 10Hz)		Temperatura Desviación (60°C, 2% $\gamma$ , 10Hz)	
					tan $\delta$	$\Delta G'$ (MPa)	tan $\delta$	Tg (°C)
19	A	17,6	12,8	333	0,1553	4,31	0,1362	-21,8
20	29	24,7	14,3	287	0,1057	1,24	0,1103	-18,9
21	30	35,6	13,7	307	0,0934	0,65	0,0796	-19,6
22	31	20,0	15,1	380	0,1392	4,37	0,1317	-23,4
23	32	44,1	12,5	234	0,0921	0,64	0,0836	-16,8
24	33	16,5	14,5	315	0,1496	4,29	0,1279	-20,8
25	C	55,8	16,1	380	0,1476	4,38	0,1270	-27,4
26	C	51,8	18,9	367	0,1371	5,10	0,1293	-28,1
27	34	59,6	14,3	338	0,1007	1,95	0,0975	-25,6
28	35	67,2	13,7	307	0,0858	1,02	0,0754	-22,6
29	36	84,8	13,9	260	0,0828	1,52	0,0727	-23,9
30	37	75,3	15,2	366	0,1211	4,17	0,1086	-27,1
31	38	84,4	21,1	398	0,1367	4,49	0,1284	-28,0

Los datos de la Tabla 7 muestran mejoras coherentes en las propiedades de histéresis para polímeros que incorporan un iniciador de aminosilano metalado por los métodos descritos en la presente memoria.

Ejemplo de Polimerización Continua

#### 5 Ejemplo 32

Se incorporó bis-(dimetilamino)etenilmethylsilano (estructura B anterior) a un copolímero de poli(estireno-butadieno) de la siguiente forma.

10 Se llevó a cabo la polimerización en un reactor de polimerización continua de 24,6 litros con un tiempo de residencia de 25 minutos. Se llenó el reactor con hexano y se ajustó la temperatura de la camisa a 85°C. Se dosificaron los siguientes ingredientes en la parte inferior del reactor:

- 1) 6,64 kg/h de mezcla de estireno/hexano (31,8 % de estireno),
- 2) 14,77 kg/h de mezcla de butadieno/hexano (21,7 % de butadieno),
- 3) 12,14 kg/h de hexano,
- 4) 0,27 kg/h de modificador de oxolanil alcanol/hexano (0,08 M),
- 15 5) 4,0 cc/h de 1,2-butadieno (13,8 %) y
- 6) 0,35 kg/h de iniciador/hexano (litio 0,08 M).

20 Se combinaron una corriente de n-BuLi en hexano y una corriente de bis-(dimetilamino)etenilmethylsilano en hexano aguas arriba del reactor para formar la corriente de alimentación del iniciador, de manera que se dispuso de un tiempo de residencia de aproximadamente 30 segundos antes de que la corriente combinada entrara en el reactor. Se añadió una corriente adicional de 3,7 kg/h de mezcla de butadieno/hexano (21,7 % de butadieno) en el punto medio del reactor para minimizar la formación de estireno en bloques.

25 Se retiró el cemento polimérico en la parte superior del reactor en un recipiente de almacenamiento. Trascorridas aproximadamente 1-1,5 horas de tiempo de polimerización, se logró el estado estacionario, siendo la temperatura de la parte superior del reactor de 87,2°C y la temperatura de la parte inferior de 82,2°C. Tras otra hora de polimerización, se tomaron muestras en la parte superior del reactor, se secaron en tambor y presentaron las siguientes propiedades: ML1+4 (38); t-80 (1,9 sec); conversión de 99,7% (GPC); 36% de estireno (RMN); y 41 % de vinilo (RMN).

Se sintetizó un polímero de control de manera similar al Ejemplo 32 con n-butil litio usado en lugar del iniciador de aminosilano metalado. La Tabla 8 siguiente muestra las propiedades de ambos polímeros.

TABLA 8

Muestra	ML1+4	T-80	% de Stir	% de Stir por Bloques	%1,2	Tg°C	Mn (kg/mol)	PDI
Ej. de Control. 32	38	2,3	36,2	7,5	41,4	-28,4	106	1,94
	40	2,2	35,9	7,8	41	-29,1	97,2	2,14

5 Se sometieron posteriormente a formación de compuestos los polímeros con otros ingredientes de la manera descrita anteriormente con relación a la Tabla 2 para preparar compuestos elastoméricos vulcanizables, con la excepción de que se usaron 50 phr de caucho de ensayo y 50 phr de caucho natural, en lugar de las cantidades recogidas en la Tabla 2.

Los resultados de las evaluaciones sometidas a formación de compuestos de las muestras de Control y Ej. 32 se recogen en la Tabla 9 siguiente.

10

TABLA 9

Muestra	ML1 + 4 (130°C)	200 % de Mod (23°C)	T <sub>b</sub> (23°C)	E <sub>b</sub> (23°C)	tanδ (50°C, 10%, 15 Hz)	ΔG' (MPa)
Ej. de Control. 32	36	7,75	24,2	511	0,170	5,97
	64	9,18	21,7	402	0,150	2,77

Los datos de la Tabla 9 muestran una mejora de las propiedades de histéresis, como en los ejemplos anteriores.

Preparación de SBR Semi-continuo

Ejemplo de Referencia 19-A (Control)

15 Se llevó a cabo la copolimerización de estireno con 1,3-butadieno en condiciones semi-continuas y dosificadas en un reactor agitado por lotes con atmósfera de nitrógeno anhidro, de acuerdo con el siguiente procedimiento, con un valor objetivo de Mn = 140 kg/mol. Se introdujeron 1710 g de hexanos anhidros y 0,27 ml de disolución de 1,60 M de oxolanil propanos oligoméricos en hexanos en un reactor de tipo autoclave de 7,6 l agitado. Se calentó la mezcla y se mantuvo a 93,3°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de 217,7 g de estireno anhidro y 462,7 g de 1,3-butadieno anhidro en 2063,4 g de hexanos anhidros al reactor a aproximadamente 36 g/min, por medio del uso de  
20 un dosificador. Después de aproximadamente diez minutos de dosificación, se introdujeron 2,86 ml (4,86 mmol) de n-BuLi de 1,6 M diluido con 25 ml de hexanos anhidros en el reactor. Se continuó la adición dosificada de monómeros durante aproximadamente 110 minutos tras introducir el iniciador. Aproximadamente 10 minutos después de completar la dosificación, se coaguló el cemento polimérico, se estabilizó (AO) y se secó. Se logró una  
25 coagulación usando 2-propanol que contenía DBPC añadido. Antes de la coagulación, se inactivó el cemento de producto con 1 ml de 2-propanol purgado con nitrógeno y se estabilizó con DBPC. Se logró el secado usando un tambor sobre un molino de dos rodillos a 110°C para dar lugar al polímero 52.

La información relativa a la Viscosidad de Mooney y el tiempo de relajación de tensión (T-80) del polímero resultante se proporcionan en la Tabla 10. El tiempo de relajación de tensión (T-80) es la duración de tiempo que transcurre desde el momento en el que se detiene la rotación inmediatamente después de la medición del valor de ML1+4 (100°C) (viscosidad de Mooney medida a 100°C, de acuerdo con ASTM-D-1646-96) para que el valor de ML1+4 se reduzca 80 %.

Ejemplo de Referencia 19-B (Control)

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 19-A. La información relativa a la Viscosidad de Mooney y el tiempo de relajación de tensión (T-80) del polímero resultante se proporcionan en la Tabla 10.

35 Ejemplos 33-44

Se siguió el procedimiento para el Ejemplo de Referencia 19-A para cada uno de los Ejemplos 33-44. No obstante, el iniciador usado consistió en una mezcla de 6,25 ml de bis(dimetilamino)etenilmetilsilano (BisDMA) de 0,74 M en hexanos y 3,15 ml de n-BuLi de 1,6 M, que se diluyó hasta 25 ml con hexanos anhidros. Se introdujo el iniciador en el reactor inmediatamente después de mezclar, aproximadamente 10 minutos después de comenzar la dosificación.  
40 La dosificación fue completa aproximadamente 110 minutos después de introducir el iniciador. Se recogieron cementos

de producto en botellas de 800 ml, y cada una de ellas se inactivó, se estabilizó, se coaguló y se secó para dar lugar a los polímeros descritos como 33-44 en la Tabla 10. Como se indica en la Tabla 10, se llevó a cabo la inactivación de cada uno de los Ejemplos 33-44 usando bien un agente de terminación no funcionalizado, es decir, 2-propanol (Ejemplos 33 y 39) o un agente de terminación funcional en las cantidades indicadas en la Tabla 10 (Ejemplos 34-38 y 40-44). Cuando se usó 2-propanol para la inactivación, se usó de acuerdo con el procedimiento proporcionado en el Ejemplo de Referencia 19-A. Cuando se usó un agente de terminación funcional, se añadió a las botellas de cemento en crecimiento (bajo nitrógeno) en la cantidad que se proporciona en la Tabla 10 (los equivalentes son equivalentes/Li). Tras la adición del agente de terminación, se agitaron las botellas durante 30 minutos a 100°C. Posteriormente, se inactivó el cemento con 1 ml de 2-propanol purgado con nitrógeno. Se logró la coagulación usando 2-propanol en exceso que contenía 2 phr de antioxidante (hidroxitolueno butilado). Se aisló el producto coagulado y se logró el secado usando un tambor en un molino de dos rodillos a 110°C para dar lugar al polímero.

La información relativa a la Viscosidad de Mooney y el tiempo de relajación de tensión (T-80) de los polímeros resultantes también se proporciona en la Tabla 10. El valor objetivo de Mn para los polímeros de cada uno de los Ejemplos 33-44 fue de 140 kg/mol.

15 **Tabla 10**

Ej Nº.	Tipo	Iniciador	Agente de terminación	Viscosidad de Mooney	T-80
Ref.19 -A	Control	BuLi	2-propanol	53,3	1,54
19-B	Control	BuLi	2-propanol	44,2	1,28
33	Solo iniciador	BisDMA <sup>9</sup>	2-propanol	53,5	1,49
34	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	DMI <sup>1</sup> (0,9 equivalentes)	58,1	1,55
35	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	TEOS <sup>2</sup> (0,5 equivalentes)	175,9	--
36	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	TEOS <sup>2</sup> (0,5 equivalentes)	171,9	--
37	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	TTC <sup>3</sup> (0,25 equivalentes)	174,9	--
38	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	Dodeciltioazolina (0,9 equivalentes)	74,5	2,36
39	Solo iniciador	BisDMA <sup>9</sup>	2-propanol	53,2	1,49
40	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	TOTM <sup>4</sup> (0,3 equivalentes)	119,5	18,4
41	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	NMP <sup>5</sup> (0,9 equivalentes)	54,4	1,50
42	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	DEAB <sup>6</sup> (0,9 equivalentes)	50,8	1,46
43	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	D3 <sup>7</sup> (0,9 equivalentes)	56,7	1,54
44	Iniciador-agente de terminación funcionalizado	BisDMA <sup>9</sup>	GPMOS <sup>8</sup> (0,9 equivalentes)	62,9	27,24

<sup>1</sup> dimetilimidazolidinona  
<sup>2</sup> ortosilicato de tetraetilo  
<sup>3</sup> tetracloruro de estaño  
<sup>4</sup> trioctilmetilato  
<sup>5</sup> N-metil pirrolidona  
<sup>6</sup> 4,4-bis(N,N-dietilamino)benzofenona  
<sup>7</sup> hexametilciclotrisiloxano  
<sup>8</sup> 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano  
<sup>9</sup> bis(dimetilamino)etenilmetilsilano.

5 En el sentido en el que el término "incluye" o "incluir" se usa en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones, se pretende que sea inclusivo de manera similar al término "comprender" como término que se interpreta cuando se emplea como vocablo transicional en una reivindicación. Además, en el sentido de uso del término "o" (por ejemplo, A o B) se pretende que signifique "A o B o ambos". Cuando los solicitantes pretenden indicar "únicamente A o B pero no ambos" entonces se emplea la expresión "únicamente A o B pero no ambos". De este modo, el uso del término "o" en la presente memoria es inclusivo, y no es un uso exclusivo. Véase, Bryan A. Garner, A Dictionary of Modern Legal Usage 624 (2ª. Ed. 1995). También, en el sentido de uso del término "en" en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones, se pretende que signifique de manera adicional "sobre". Además, en el sentido de uso del término "conectar" en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones, se pretende que signifique no solo "unido directamente a" sino también "unido indirectamente a", tal como conectado a través de otro componente o componentes.

15 Aunque se ha ilustrado la presente solicitud por medio de la descripción de sus realizaciones, y aunque se han descrito las realizaciones con detalle considerable, no es intención de los solicitantes restringir o, limitar en modo alguno, el alcance de las reivindicaciones adjuntas a dicho nivel de detalle. Ventajas y modificaciones adicionales resultarán evidentes para los expertos en la técnica. Por tanto, la solicitud, en sus aspectos más amplios, no se encuentra limitada a los detalles específicos, aparato representativo y método, y ejemplos ilustrativos mostrados y descritos. Por consiguiente, se pueden considerar desviaciones de dichos detalles sin que ello suponga alejarse del alcance de las reivindicaciones.

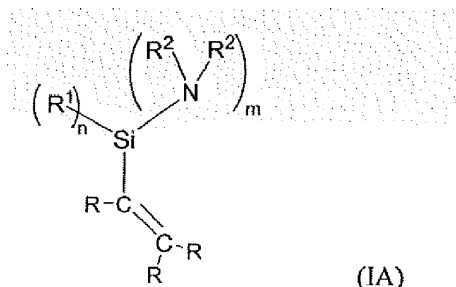


REIVINDICACIONES

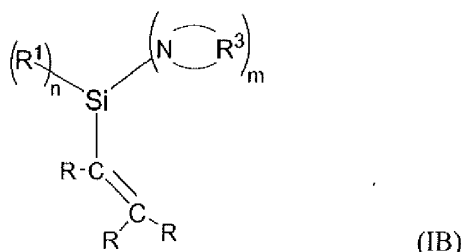
1. Un compuesto de aminosilano metalado para iniciar una polimerización aniónica que comprende el producto de reacción de:

(1) al menos un agente de metalación; y

5 (2) al menos un compuesto de alquenilaminosilano que tiene la fórmula



o



10 en la que n es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 0-2, y m es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 1-3, con la condición de que la suma de m y n sea igual a 3; en la que cada R es independientemente un hidrógeno, grupo alquilo o arilo; en la que cada R<sup>1</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo; en la que cada R<sup>2</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono; en la que cada R<sup>3</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo que tiene entre 2 y 12 átomos de carbono; y en la que uno o más de R<sup>2</sup> pueden formar un puente entre dos átomos de nitrógeno cuando m es mayor que 1.

2. El compuesto de aminosilano metalado de la reivindicación 1, en el que al menos un agente de metalación está seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de hidrocarbilo litio, compuestos de hidrocarbilo sodio, compuestos de hidrocarbilo potasio, compuestos de hidrocarbilo magnesio y sus combinaciones.

20 3. El compuesto de aminosilano metalado de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que al menos un compuesto de alquenilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileniminoalquenildimetilsilano, bis-(alquilenimino)alquenilmetilsilano, tris-(alquilenimino)alquenilsilano, arileniminoalquenildimetilsilano, bis-(arilenimino)alquenilmetilsilano, tris-(arilenimino)alquenilsilano, diarilaminoalquenildimetilsilano, bis-(diarilamino)alquenilmetilsilano, tris-(diaril)alquenilaminosilano y sus combinaciones.

25 4. El compuesto de aminosilano metalado de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que al menos un compuesto de alquenilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en hexameteniminoetenildimetilsilano, bis-(hexametenimino)etenilmetilsilano, tris-(hexametenimino)etenilsilano, difenilaminoetenildimetilsilano, bis-(difenilamino)etenilmetilsilano, tris-(difenil)etenilaminosilano, diisobutilaminoetenildimetilsilano, bis-(diisobutilamino)etenilmetilsilano, tris-(diisobutilamino)etenilsilano y sus combinaciones.

30 5. El compuesto de aminosilano metalado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el producto de reacción se genera en ausencia de ningún monómero seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros de dieno conjugados, monómeros monovinil aromáticos y sus combinaciones.

6. Un proceso para producir un polímero con funcionalidad de aminosilano que comprende las etapas de:

35 (a) proporcionar un iniciador pre-formado por medio de preparación del compuesto de aminosilano metalado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y

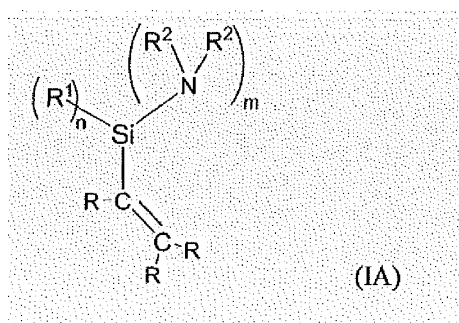
(b) polimerizar al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable por medio del uso de un compuesto de aminosilano metalado para iniciar la polimerización.

7. El proceso de la reivindicación 6, en el que al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable está seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros de dieno conjugados y monómeros monovinil aromáticos.

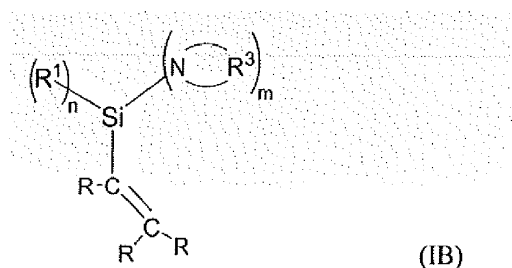
5 8. El proceso de la reivindicación 6 ó 7, en el que el compuesto de aminosilano es un compuesto de alquenilaminosilano, y en el que la proporción de metal con respecto a compuesto de alquenilaminosilano está entre 0,8 y 1,2.

9. Un proceso para producir un polímero con funcionalidad de aminosilano que comprende las etapas de:

10 (a) proporcionar un iniciador formado in situ por medio de mezcla de al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable con al menos un compuesto de alquenilaminosilano que tiene la fórmula



o



15 en la que n es el número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 0-2, y m es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 1-3, con la condición de que la suma de m y n sea igual a 3; en la que cada R es independientemente un hidrógeno, grupo alquilo o arilo; en la que cada R<sup>1</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo; en la que cada R<sup>2</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono; en la que cada R<sup>3</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo que tiene entre 2 y 12 átomos de carbono; y en la que uno o más R<sup>2</sup> pueden formar un puente entre dos átomos de nitrógeno en la que m es mayor que 1; y posteriormente

(b) añadir al menos un agente de metalación a la mezcla, de modo que se produce la metalación del alquenilaminosilano y la iniciación de la polimerización de al menos un tipo de monómero aniómicamente polimerizable.

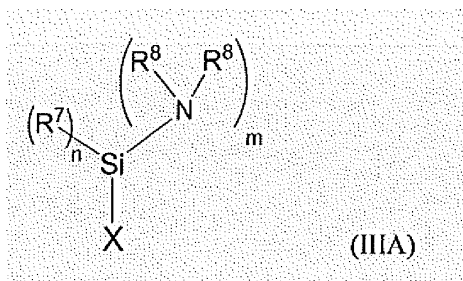
25 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que al menos un agente de metalación está seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de hidrocarbilo litio, compuestos de hidrocarbilo sodio, compuestos de hidrocarbilo potasio, compuestos de hidrocarbilo magnesio y sus combinaciones.

30 11. El proceso de la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que al menos un compuesto de alquenilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileniminoalquenildimetilsilano, bis-(alquilenimino)alquenilmetilsilano, tris-(alquilenimino)alquenilsilano, arileniminoalquenildimetilsilano, bis-(arilenimino)alquenilmetilsilano, tris-(arilenimino)alquenilsilano, diacilaminoalquenildimetilsilano, bis-(diarilamino)alquenilmetilsilano, tris-(diaril)alquenilaminosilano y sus combinaciones.

35 12. El proceso de la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que al menos un compuesto de alquenilaminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en hexameteniminoetenildimetilsilano, bis-(hexametenimino)etenilmetilsilano, tris-(hexametenimino)etenilsilano, difenilaminoetenildimetilsilano, bis-(difenilamino)etenilmetilsilano, tris-(difenil)etenilaminosilano, diisobutilaminoetenildimetilsilano, bis-(diisobutilamino)etenilmetilsilano, tris-(diisobutilamino)etenilsilano y sus combinaciones.

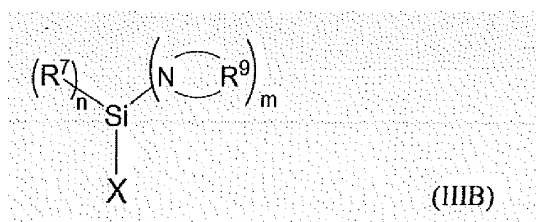
13. Un polímero telequérico formado por un método que comprende las etapas de:

(a) iniciar la polimerización de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable por medio del uso de un iniciador que comprende el producto de reacción de al menos un agente de metalación y al menos un compuesto de aminosilano que tiene la fórmula



5

o



en la que n es el número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 0-2, y m es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 1-3, con la condición de que la suma de m y n sea igual a 3; en la que X es metilo, etilo, propilo, alqueniilo o grupo alílico; en la que cada R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo; en la que cada R<sup>9</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo; y en la que R<sup>8</sup> puede formar un puente entre dos átomos de nitrógeno en el que m es mayor que 1,

10

(b) propagar la polimerización de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable; y

(c) proporcionar un agente de terminación funcional, de modo que produzca un polímero que incluya al menos un grupo de aminosilano en la cabeza del polímero y al menos un grupo funcional en la cola del polímero.

15

14. El polímero de la reivindicación 13, en el que el iniciador se proporciona en una proporción molar de metal con respecto a monómero de entre 1:10 a 1:20.000, y en el que la proporción de metal con respecto a compuesto de aminosilano está entre 0,8 y 1,2.

15. El polímero de la reivindicación 13 ó 14, en el que al menos un agente de metalación está seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de hidrocarbilo litio, compuestos de hidrocarbilo sodio, compuestos de hidrocarbilo potasio, compuestos de hidrocarbilo magnesio y sus combinaciones, y al menos un compuesto de aminosilano está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileniminoalqueniildimetilsilano, bis(alquilenimino)alqueniildimetilsilano, tris(alquilenimino)alqueniildimetilsilano, arileniminoalqueniildimetilsilano, bis(arilenimino)alqueniildimetilsilano, tris(arilenimino)alqueniildimetilsilano, diarilaminoalqueniildimetilsilano, bis(diarilamino)alqueniildimetilsilano, tris(diarilamino)alqueniildimetilsilano, diisobutilaminoalqueniildimetilsilano, bis(diisobutilamino)alqueniildimetilsilano, tris(diisobutilamino)alqueniildimetilsilano y sus combinaciones.

20

25

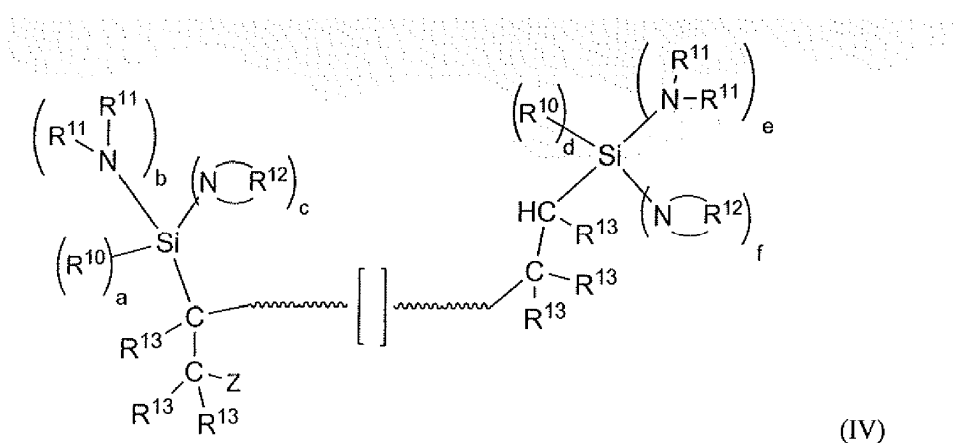
16. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que X está seleccionado entre el grupo que consiste en grupos metilo, etilo, propilo y alilo, y en el que al menos un agente de metalación comprende un primer componente y un segundo componente, en el que el primer componente es una base de Lewis, y en el que el segundo componente está seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de hidrocarbilo litio, compuestos de hidrocarbilo sodio, compuestos de hidrocarbilo potasio, compuestos de hidrocarbilo magnesio y sus combinaciones.

30

17. El polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que el agente de terminación funcional está seleccionado entre el grupo que consiste en dióxido de carbono, benzofenonas, benzaldehídos, imidazolidonas, pirrolidinonas, carbodiimidias, ureas, isocianatos, bases de Schiff, haluros de trialkylestano, compuestos amino cíclicos, aminocetonas N-sustituidas, tioaminocetonas N-sustituidas, aminoaldehídos N-sustituidos, tioaminoaldehídos N-sustituidos, azaheterociclos cíclicos que contienen oxígeno o azufre, agentes de terminación que contienen boro, siloxanos cíclicos y α-halo-ω-amino alcanos.

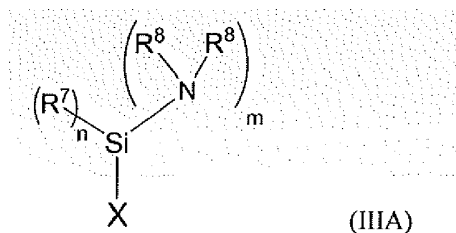
35

18. Una composición polimérica que comprende un polímero elastomérico que tiene extremos de cadena funcionalizados representado por medio de la fórmula

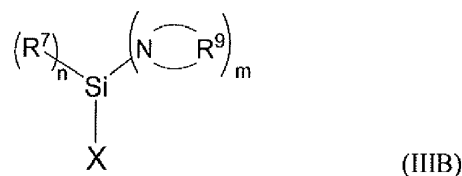


en la que a y d son números enteros entre 0-2, y b, c, e y f son números enteros entre 0-3, con la condición de que la suma de b y c debe ser mayor que cero, la suma de e y f debe ser mayor que cero, la suma de a, b y c es igual a 3, y la suma de d, e y f es igual a 3; donde Z es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; en la que cada R<sup>13</sup> es de manera independiente un hidrógeno o grupo hidrocarbilo; en la que cada R<sup>10</sup> es de manera independiente un alquilo o grupo arilo; en la que cada R<sup>11</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono; en la que cada R<sup>12</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo que tienen entre 2 y 12 átomos de carbono; y en la que uno o más de R<sub>11</sub> puede formar un puente entre dos átomos de nitrógeno cuando b es mayor que 1.

- 5
- 10 19. Un polímero formado por medio de un método que comprende las etapas de:
- (a) iniciar la polimerización de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable por medio del uso de un iniciador que comprende el producto de reacción de al menos un agente de metalación y al menos un compuesto de aminosilano que tiene la fórmula



15 o



en la que n es el número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 0-2, y m es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 1-3, con la condición de que la suma de m y n sea igual a 3; en la que X es un grupo metílico, etílico, propílico o alílico; en la que cada R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo; en la que cada R<sup>9</sup> es de manera independiente un grupo hidrocarbilo; en la que uno o más de R<sup>8</sup> pueden formar un puente entre dos átomos de nitrógeno en el que m es mayor que 1,

- 20
- (b) propagar la polimerización de al menos un tipo de monómero aniónicamente polimerizable; e
- (c) inactivar la polimerización por medio de exposición del polímero en crecimiento a una fuente de protones.

20. Una composición para su uso en neumáticos que comprende:

- 25 (a) de 10 a 100 phr de un polímero formado por medio del proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 o del polímero de cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, en el que al menos un monómero aniónicamente polimerizable está seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros de dieno conjugados, monómeros aromáticos de monovinilo y sus combinaciones;

(b) de 90 a 0 phr de al menos un polímero de tipo caucho; y

(c) de 5 a 200 phr de al menos una sustancia de relleno.

21. La composición de caucho de la reivindicación 20, en la que al menos una sustancia de relleno comprende sílice en una cantidad de 10 a 150 phr.