

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 797**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/34** (2006.01)  
**C08K 5/3442** (2006.01)  
**C08K 5/544** (2006.01)  
**C08K 5/57** (2006.01)  
**C08L 53/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2009 E 09723322 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2257591**

54 Título: **Polímeros funcionalizados e iniciadores para su fabricación**

30 Prioridad:

**15.03.2008 US 36940 P**

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

**05.03.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YAN, YUAN-YONG y**  
**HAYES, MICHAEL, W.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 530 797 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Polímeros funcionalizados e iniciadores para su fabricación

## Información sobre antecedentes

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

15 La(s) carga(s), polímero(s) y aditivos normalmente se eligen para proporcionar un compromiso o equilibrio aceptable de estas propiedades deseadas. El asegurarse que la o las cargas de refuerzo están bien dispersas por todo el o los materiales elastoméricos, potencia la procesabilidad y además actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de las partículas de carga se puede mejorar aumentando su interacción con el o los elastómeros y/o disminuyendo la interacción entre sí. Los ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen mezclar a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación de superficie de materiales compuestos, injerto de superficie y modificación química del polímero, típicamente en un extremo del mismo.

20 Con frecuencia tiene lugar la modificación química terminal por medio de una reacción de un polímero en crecimiento con un agente de terminación funcional. Algunos de los ejemplos numerosos de este enfoque incluyen las Patentes de EE.UU. Nos. 3.109.871, 4.647.625, 4.677.153, 5.109.907, 6.977.281, etc., así como las referencias citadas en las mismas y las publicaciones últimas que citan estas patentes.

25 También se hace referencia al documento US2002/0173607, que divulga iniciadores funcionalizados que incluyen una funcionalidad de amina terciaria protegida, normalmente como parte de una estructura heterocíclica que incluye al menos uno, preferentemente dos, átomos de N (normalmente un radical de piperazina). Cuando el iniciador heterocíclico incluye dos átomos de N, el que no incluye el grupo protector está separado del átomo de metal alcalino por medio de un grupo de hidrocarbilo.

30 También se puede proporcionar la modificación terminal por medio de un iniciador funcional, en aislamiento o en combinación con terminación funcional. Normalmente, los iniciadores terminales son compuestos de organolitio que incluyen adicionalmente funcionalidad, normalmente una funcionalidad que incluye un átomo de nitrógeno, capaz de interactuar con uno o más tipos de cargas en forma de partículas.

35 Generalmente, los iniciadores funcionales tienen una solubilidad relativamente pobre en disolventes de hidrocarburos del tipo comúnmente usado en polimerizaciones aniónicas (en crecimiento). Además, muchos iniciadores funcionales tampoco mantienen la propagación de los extremos en crecimiento tan bien como los iniciadores de alquillitio comunes tales como butilitio. Ambas características pueden afectar negativamente a la velocidad y eficacia de la polimerización.

## Compendio

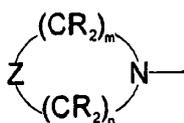
La presente invención proporciona un polímero que comprende una funcionalidad terminal definida por medio de la fórmula la:



40 en la que cada R es de manera independiente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; m es un número entero de 0 a 4 incluidos, y n es un número entero de 1 a 4 incluidos, con la condición de que m + n ≥ 2; y Z es NR<sup>1</sup>, PR<sup>2</sup>, SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, SnR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> o R<sup>2</sup>R<sup>4</sup> en las que cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo, que está libre de átomos de hidrógeno activos y que comprende uno o más átomos de N, P, O, S, Si o Sn, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y R<sup>4</sup> es R o, junto con R<sup>2</sup> y el átomo de carbono al cual está unido, forma un grupo cicloalquilo que incluye al menos uno de átomo de N, P, O, S, Si o Sn.

45

La presente invención además proporciona un método para proporcionar un polímero que comprende una funcionalidad terminal, comprendiendo dicho método iniciar la polimerización de uno o más tipos de monómeros etilénicamente insaturados con un compuesto iniciador que tiene la fórmula general la:



(Ia)

5 en la que cada R es de manera independiente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; m es un número entero de 0 a 4 incluidos, y n es un número entero de 1 a 4 incluidos, con la condición de que m + n ≥ 2; y Z es NR<sup>1</sup>, PR<sup>2</sup>, SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, SnR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> o CR<sup>2</sup>R<sup>4</sup> en la que cada R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un grupo alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo que está libre de átomos de hidrógeno activos y que comprende uno o más átomos de N, P, O, S, Si o Sn, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y R<sup>4</sup> es R o, junto con R<sup>2</sup> y el átomo de carbono al cual está unido, forma un grupo cicloalquilo que incluye al menos uno de átomos de N, P, O, S, Si o Sn, para proporcionar un polímero en crecimiento que comprenda funcionalidad terminal.

10 En la invención, se puede usar un compuesto cíclico litiado, tal como una piperazina, para iniciar la polimerización de monómeros insaturados con el fin de formar un polímero en crecimiento, uno que normalmente incluya unidades de mero poliméricas, que opcionalmente incluyen mero vinil aromático. En ciertas realizaciones, los polienos pueden ser dienos conjugados, y el mero de dieno conjugado resultante puede ser incorporado sustancialmente de manera aleatoria a lo largo de la cadena del polímero. En estas y otras realizaciones, el polímero puede ser sustancialmente lineal.

15 El polímero puede interactuar con una carga en forma de partículas, tal como, por ejemplo, negro de carbono. Se proporcionan composiciones, incluyendo vulcanizados, que incluyen cargas en partículas y también dichos polímeros, así como métodos para proporcionar y usar dichas composiciones. También se proporcionan métodos de proporcionar el polímero, independientemente de como se encuentre caracterizado.

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

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

25 "Mero" o "unidad métrica" significa la parte de un polímero derivada de una sola molécula reaccionante (p. ej., la unidad métrica etileno tiene la fórmula general -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-);

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Descripción detallada

Como es evidente a partir de lo anterior, el polímero puede describirse o caracterizarse de diversas maneras. Generalmente, incluye un resto terminal definido por medio de la fórmula (Ia).

45 Se puede proporcionar el polímero por medio del uso de un compuesto cíclico litiado que incluye al menos un átomo de nitrógeno, tal como piperazina, para iniciar la polimerización de polímero aniónico (en crecimiento) de uno o más tipos de monómeros insaturados. En particular, cuando el polímero resultante va destinado a aplicaciones para neumáticos, el polímero puede incluir unidades de mero de dieno, en particular mero de dieno conjugado, y opcionalmente unidades de mero vinil aromáticas.

El polímero puede ser elastomérico y puede incluir unidades de mero que incluyen insaturación, tal como las procedentes de polienos, en particular dienos y trienos (por ejemplo, mirceno). Los polienos ilustrativos incluyen dienos C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, en particular dienos conjugados tales como, pero sin limitarse a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno.

5 Los polienos se pueden incorporar en cadenas poliméricas en más de una forma. Especialmente para las aplicaciones de banda de rodadura para neumáticos, el control de esta manera de incorporación puede resultar deseable; las técnicas para lograr este control se comentan a continuación. Una cadena polimérica con una 1,2-microestructura total, proporcionada como porcentaje numérico basado en el contenido total de polieno, de 10 a 80%, opcionalmente de 25 a 65%, puede resultar deseable para determinadas aplicaciones de uso final. Se  
10 considera que un polímero que tiene una 1,2-microestructura de no más de 50%, preferentemente no más de 45%, más preferentemente no más de 40%, incluso más preferentemente no más de 35%, y del modo más preferido no más de 30%, basado en el contenido total de polieno es "sustancialmente lineal".

Se pueden proporcionar grupos aromáticos colgantes unidos directamente a través de la incorporación de unidades de mero procedentes de sustancias vinil aromáticas, en particular sustancias vinil aromáticas C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> tales como, por  
15 ejemplo, estireno, α-metil-estireno, p-metil-estireno, vinil toluenos y vinil naftalenos. Cuando se usa junto con uno o más polienos, las unidades de mero con aromaticidad colgante pueden constituir de 1 a 50%, de 10 a 45%, o de 20 a 35% de la cadena polimérica; la microestructura de dichos interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades mero derivadas de cada tipo de constituyente monomérico no forman bloques y, en lugar de ello, se incorporan de forma esencialmente simultánea no repetida. La microestructura aleatoria puede proporcionar un  
20 beneficio particular en algunas aplicaciones de uso final tales como, p. ej., composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura.

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

Normalmente, el peso molecular medio expresado en número (Mn) del polímero es tal que una muestra inactivada muestra una viscosidad de Mooney de goma (ML4/ 100°C) de ~2 a ~150, más comúnmente de ~2,5 a ~125, incluso más comúnmente de ~5 a ~100, y del modo más común de ~10 a ~75.

Los elastómeros se pueden preparar por medio de polimerización en emulsión o polimerización en disolución, permitiendo esta última un control mayor con respecto a dichas propiedades tales como aleatoriedad, microestructura, etc. Las polimerizaciones en disolución se han llevado a cabo desde mediados del siglo XX, de  
30 manera que sus aspectos generales se conocen por parte de los expertos artesanos; no obstante, se proporcionan aquí ciertos aspectos por conveniencia de referencia.

Se pueden emplear tanto disolventes polares, tales como THF, como disolventes no polares en las técnicas de polimerización aniónica, siendo el último tipo el más común en la práctica industrial. Ejemplos de disolventes no polares incluyen varios alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> cíclicos y acíclicos así como también sus derivados alquilados, determinados  
35 compuestos aromáticos líquidos y sus mezclas. El experto habitual es consciente de otras opciones y combinaciones de disolventes útiles.

La mayoría de las polimerizaciones aniónicas de tipo disolución emplean un iniciador de alquililitio, tal como n-butillitio, unos iniciadores denominados multi-funcionales que son capaces de formar polímeros con más de un extremo en crecimiento, o un iniciador funcionalizado del tipo descrito previamente. Muchos iniciadores  
40 funcionalizados son escasamente solubles en los tipos de disolventes explicados anteriormente.

No obstante, se pueden proporcionar compuestos cíclicos litiados que tienen la fórmula general



en la que R, m, n y Z son como se ha definido anteriormente y exhiben generalmente una solubilidad aceptable en los tipos de fluidos orgánicos comúnmente empleados como disolventes en las polimerizaciones en disolución. Se  
45 pueden proporcionar los compuestos litiados definidos por medio de la fórmula (II) por medio de la introducción de un compuesto cíclico de fórmula general



(en la que R, m, n y Z son como se ha definido anteriormente), a una fuente de iones de Li, que se puede conseguir por medio de la introducción de un organolitio, tal como un alquililitio, en el compuesto cíclico apropiado en un disolvente apropiado. Esto se puede hacer de forma externa al recipiente de polimerización o, de manera más  
50

común, in situ (es decir, en el recipiente de polimerización) en el momento de usar como iniciador o justo antes. En cierto modo, el(los) disolvente(s) en el que el compuesto cíclico es soluble puede afectar al método por medio del cual se sintetiza la versión litiada,

5 Cuando Z es NR<sup>1</sup>, el átomo N del resto NR<sup>1</sup> se considera que es una amina terciaria, es decir, unida a tres átomos de C, dos de los cuales constituyen parte del anillo, mientras que la otra constituye parte de la funcionalidad representada por R<sup>1</sup>. Independientemente de la naturaleza de Z, se puede considerar el átomo de N del anillo de la fórmula (III) como parte de una amina secundaria, cuyo átomo de H constituye el único átomo de hidrógeno activo del compuesto, controlando de este modo la ubicación de la carga aniónica cuando se expone el compuesto a una fuente de iones de Li.

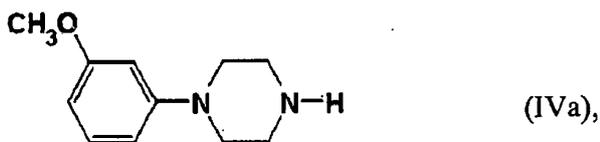
10 Dentro del grupo de compuestos definido por medio de la fórmula (III) se incluyen piperazinas representadas por medio de la fórmula general



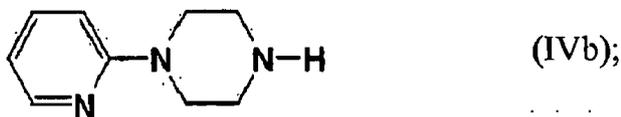
en la que R<sup>1</sup> se define como anteriormente. Dentro del grupo numeroso de compuestos definido por medio de la fórmula (IV) están aquellos en los cuales R<sup>1</sup> representa

15 un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, tal como un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido, preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, tal como un grupo alcoialquilo (por ejemplo, metoxietilo, etoxietilo, propoxietilo), un grupo aminoalquilo (por ejemplo, 3-(dimetilamino)propilo, 2-(dimetilamino)etilo);

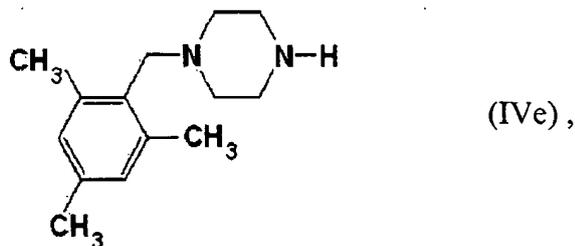
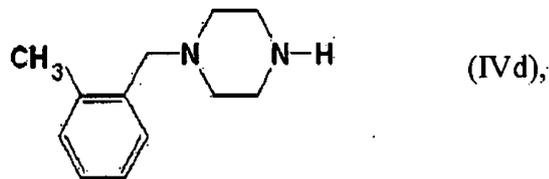
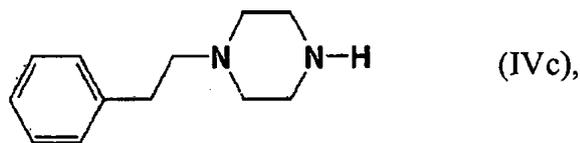
un grupo arilo sustituido o no sustituido, cuyos ejemplos específicos incluyen



20 y

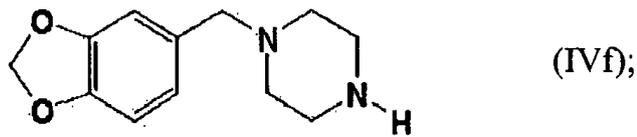


un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, cuyos ejemplos específicos incluyen

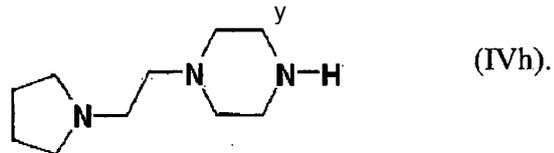
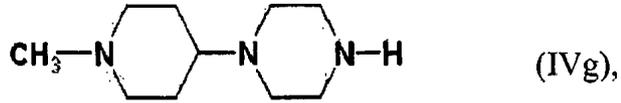


25

y



o un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido, cuyos ejemplos específicos incluyen



5

Dentro del grupo definido por medio de la fórmula (III) también se incluyen aquellos en los cuales Z es  $CR^2R^4$ . Dentro de este subgrupo están aquellos en los cuales m es 0 y n es 3 ó m es 1 y n es 2 (es decir, pirrolidinas), aquellos en los cuales m y n son 2 (es decir, piperidinas), aquellos en los cuales  $R^4$  es R, y aquellos en los cuales  $R^4$  junto con  $R^2$  y el átomo de C al cual está unido forman un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido que incluye al menos un átomo de N, P, O, S, Si o Sn. Estos compuestos se pueden representar por medio de las fórmulas generales

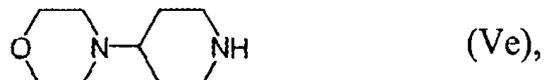
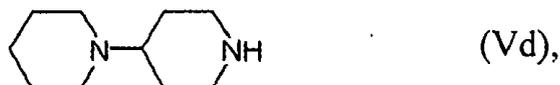
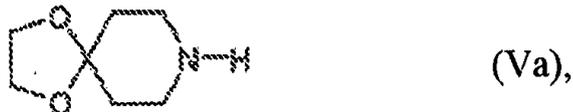
10



y



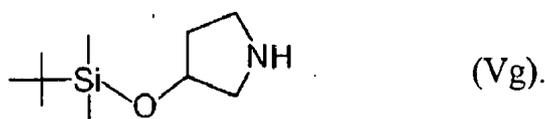
15 cuyos ejemplos específicos no limitantes incluyen



20



y



5 A partir de los compuestos ejemplificados por medio de las fórmulas generales (IV), (V-1) y (V-2), el experto artesano ordinario puede prever un número significativo de análogos y especies adicionales definidas por medio de la fórmula (III) en la que Z es diferente de NR<sup>1</sup> o CR<sup>2</sup>R<sup>4</sup>.

La siguiente descripción representativa de una polimerización en disolución está basada en un proceso por lotes, aunque la ampliación de la presente descripción a, por ejemplo, procesos continuos o semi-continuos se encuentra dentro de la capacidad del artesano experto ordinario.

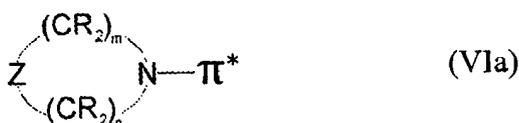
10 Si se convierte un iniciador litiado definido por medio de la fórmula (II) en agente externo al recipiente de polimerización, se puede introducir una mezcla de monómero(s) y disolvente en el recipiente de reacción, seguido de la adición de un iniciador que, con frecuencia, se añade como parte de una disolución o mezcla (es decir, en un vehículo de disolvente).

15 Cuando se sintetiza el iniciador in situ, se puede(n) añadir monómero(s) al recipiente antes o después de la formación del iniciador deseado. Normalmente, se proporciona una disolución de disolvente(s) de polimerización y el(los) monómero(s) a una temperatura desde -80 °C hasta 100 °C, de manera más común desde -40 °C hasta 50 °C, y normalmente desde 0 °C hasta 30 °C; se añaden el(los) compuesto(s) cíclico(s) sustituido(s) y organolitio, normalmente alquillitio, a esta disolución. Posteriormente, se puede calentar la disolución a una temperatura desde -70° hasta 150 °C, más comúnmente desde -20° hasta 120 °C, y normalmente desde 50° hasta 100 °C, y se permite  
20 que la polimerización transcurra durante un periodo de tiempo suficiente para dar como resultado la formación de un polímero funcional deseado, normalmente de 0,01 a 100 horas, más comúnmente de 0,08 a 48 horas, y normalmente de 0,15 a 2 horas. Se pueden variar los tiempos y las temperaturas de reacción anteriores, según sea necesario, para permitir la formación del iniciador litiado (fórmula II) y la posterior polimerización de los diferentes monómero(s).

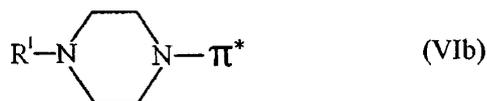
25 Se pueden aumentar tanto la aleatorización como el contenido de vinilo (es decir, 1,2-microestructura) del producto polimérico por medio de la inclusión de un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización; se puede añadir un coordinador por separado, con uno o más del(de los) monómero(s), o con el iniciador (si se hace fuera del recipiente de polimerización). Compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no ligado (por ejemplo, O o N),  
30 ejemplos de los cuales incluyen éteres dialquílicos de mono- y oligo-alquilen glicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanil alcanos lineales, cíclicos y oligoméricos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 4.429.091) tal como 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, di-piperidil etano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina. Se puede usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo, por ejemplo, de  
35 la cantidad de contenido de vinilo deseada, el nivel empleado de monómero que no es propileno, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado.

Normalmente, se llevan a cabo polimerizaciones aniónicas en condiciones anhidras y anaeróbicas. Se pueden calentar los reaccionantes a una temperatura de hasta 150°C y se pueden agitar. Después de alcanzar un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se va a reservar  
40 solamente para polimerizaciones, la mezcla de reacción se retira a un recipiente de post-polimerización para la funcionalización y/o inactivación. En este punto, la mezcla de reacción habitualmente se denomina un "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente alta.

Se considera que el polímero incluye funcionalidad terminal a partir del iniciador funcional, por ejemplo,



45 o, en el caso específico de un iniciador de piperazina,



en la que  $\pi^*$  representa una cadena polimérica en crecimiento y las otras variables se definen como anteriormente. No obstante, cuando se desea una funcionalidad adicional o diferente para mejorar la interacción con la carga en forma de partículas, se puede funcionalizar el polímero de manera adicional por medio de reacción con un reactivo de terminación apropiado, agente de acoplamiento y/o agente de unión. El artesano experto ordinario está familiarizado con numerosos ejemplos de funcionalidades terminales que se pueden proporcionar a través de este tipo de funcionalización posterior a la polimerización. Para detalles adicionales, el lector interesado debe dirigirse a cualquiera de las patentes de EE.UU. Nos. 4.015.061, 4.616.069, 4.935.471, 5.153.159, 5.149.457, 5.196.138, 5.329.005, 5.496.940, 5.502.131, 5.567.815, 5.610.227, 5.663.398, 5.786.441, 6.812.295, 7.153.919, así como a las referencias citadas en estas patentes y a las publicaciones posteriores que citan estas patentes; véase también las patentes de EE.UU. Nos. Publicación. 2007/0149744, 2007/0037956, 2007/0078232, 2008/0027171. Compuestos de funcionalización ejemplares específicos incluyen  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{R}^2_3\text{SnCl}$ ,  $\text{R}^2_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{R}^2\text{SnCl}_3$ , carbodiimidias, amidas N-cíclicas, ureas cíclicas N,N'-disustituidas, amidas cíclicas, ureas cíclicas, isocianatos, bases de Schiff, 4,4'-bis(dietilamino) benzofenona, alquil tiotiazolinas, alcoxisilanos (e.g.,  $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ ,  $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ ,  $\text{R}^2_2\text{Si}(\text{OR}^2)_2$ ), siloxanos cíclicos y sus mezclas. (En lo siguiente, cada  $\text{R}^2$  es de manera independiente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , un grupo cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ , un grupo arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  o un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ ). Ejemplos específicos de compuestos de funcionalización preferidos incluyen  $\text{SnCl}_4$ , cloruro de tributil estaño, dicloruro de dibutilestaño y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI). Adicionalmente, se pueden usar compuestos tales como los definidos por medio de la fórmula (III) para proporcionar funcionalidad terminal, independientemente de si se ha empleado un iniciador de tipo fórmula (II).

Se puede llevar a cabo la reacción de la mayoría de los tipos de compuestos de funcionalización con polímeros (aniónicos) en crecimiento de forma relativamente rápida (de unos pocos minutos a unas pocas horas) a temperaturas moderadas (por ejemplo, de  $0^\circ$  a  $75^\circ\text{C}$ ).

Se puede llevar a cabo la inactivación por medio de agitación del polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo, tal como un alcohol o un ácido, durante un tiempo de hasta 120 minutos a temperaturas de  $25^\circ$  a  $150^\circ\text{C}$ .

Se puede retirar el disolvente del cemento polimérico inactivado por medio de técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado en dispositivo de extrusión, secado a vacío, que se pueden combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor, eliminación térmica de disolvente; Si se realiza la coagulación puede ser conveniente el secado en horno.

Se puede utilizar el polímero resultante en un compuesto de reserva para bandas de rodadura de neumáticos o se puede mezclar con cualquier caucho de reserva para bandas de rodadura empleado de forma convencional y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, por ejemplo, uno o más homo- o interpolímeros que incluyen unidades de mero derivadas de polieno (por ejemplo, poli(butadieno), poli(isopreno) y copolímeros que incorporan butadieno, isopreno), SBR, caucho de butilo, neopreno, EPR, EPDM, caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, EVA, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno. Cuando un polímero o polímeros funcionalizados se mezclan con un caucho o cauchos convencionales, las cantidades pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% del caucho total, completando el o los cauchos convencionales el resto del caucho total. La cantidad mínima depende, en modo significativo, del grado deseado de reducción de histéresis:

Se puede utilizar como carga sílice amorfa ( $\text{SiO}_2$ ). Las sílices en general se clasifican como sílices hidratadas, de procedimiento en húmedo, porque se producen por medio de una reacción química en agua, de la cual precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados, que a su vez se combinan con menos fuerza en aglomerados. La "sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tiene una capacidad muy sustancial de desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastómera, que se puede observar al microscopio de una sección final.

La superficie específica da una medida fiable del carácter de refuerzo de las diferentes sílices; método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 et seq.) es un método reconocido para determinar la superficie específica. Generalmente, el área superficial de las sílices es menor que  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , e intervalos útiles de superficie incluyen de 32 a  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , de 100 a  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , y de 150 a  $220 \text{ m}^2/\text{g}$ .

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

Algunas sílices disponibles comercialmente que pueden usarse incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pensilvania). Otros proveedores de sílice disponible en el comercio incluyen Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey) y J.M. Huber Corp. (Edison, New Jersey).

Se puede emplear sílice en la cantidad de 1 a 100 partes en peso (pbw) por cada 100 partes de polímero (phr), preferentemente en una cantidad de 5 a 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad que pueden comunicar tales cargas.

5 Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de humo, incluyendo, pero no limitadas a, negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, los ejemplos de negros de carbono incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno de semirrefuerzo, negros de canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro, negros de canal conductores y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren los negros de carbono que tienen una superficie específica (EMSA, superficie específica por microscopía electrónica) de al menos 20 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente al menos 10 35 m<sup>2</sup>/g; los valores de área superficial se pueden determinar por ASTM D-1765 usando la técnica CTAB. Los negros de carbono pueden estar en forma de pellas o como una masa floculante no sometida a formación de pellas, aunque se puede preferir la primera forma para usar en determinadas mezcladoras.

15 La cantidad de negro de carbono puede ser de hasta 50 phr, siendo típica de 5 a 40 phr. Cuando se usa negro de carbono con sílice, se puede disminuir la cantidad de sílice a un valor tan bajo como 1 phr; al disminuir la cantidad de sílice, se pueden usar menores cantidades de adyuvantes de procesamiento, más silano si lo hay.

20 Normalmente, los compuestos elastoméricos se rellenan hasta una fracción de volumen que es el volumen total de material(es) de relleno añadido(s) dividido entre el volumen total de la reserva elastomérica, de 25 %; por consiguiente, la cantidad normal (combinada) de cargas de refuerzo, es decir, sílice y negro de carbono, es de 30 a 100 phr.

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

25 Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general de A-T-X, en la que A representa un grupo funcional capaz de unirse físicamente y/o químicamente con un grupo sobre la superficie de la carga de sílice (por ejemplo, grupos silanoles superficiales); T representa un grupo de unión; y X representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (por ejemplo, por medio de una unión que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurados (véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 30 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197) o poliorganosiloxanos que portan las funcionalidades X y A mencionadas anteriormente. Un agente de acoplamiento ilustrativo es tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo].

35 Se puede usar la adición de un adyuvante de procesamiento para reducir la cantidad de silano usado. Véase, p. ej., la patente de EE.UU. N° 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos y azúcares usados como adyuvantes de procesamiento. Las cargas adicionales útiles como adyuvantes de procesamiento incluyen, pero no se limitan a, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado) y mica, así como cargas no minerales tales como urea y sulfato de sodio. Principalmente, micas preferidas contienen alúmina, sílice y potasa, aunque también son útiles otras variantes. Se pueden utilizar cargas adicionales en una cantidad de hasta 40 phr, normalmente de hasta 20 phr.

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

45 Todos los ingredientes se pueden mezclar usando equipos estándar tales como, p. ej., mezcladoras Banbury o Brabender. Típicamente, la mezcla ocurre en dos o más etapas. Durante la primera etapa (con frecuencia denominada como etapa de lote maestro), se comienza normalmente la mezcla a temperaturas de 120° a 130°C y aumenta hasta alcanzar la denominada temperatura de caída, normalmente de 165°C.

Cuando una formulación incluye sílice, a menudo se emplea una etapa de retritución independiente para la adición independiente del (de los) componente(s) de silano. Esta etapa se lleva a cabo a menudo a temperaturas similares, aunque a menudo ligeramente inferiores, que las usadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, subida de 90°C a una temperatura de vertido de 150°C.

50 Los compuestos de caucho reforzados convencionalmente se curan con 0,2 a 5 phr de uno o más agentes de vulcanización conocidos tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Para una descripción general de los agentes de vulcanización adecuados, se dirige al lector interesado a una revisión como la proporcionada en Kirk-Othmer, Encyclopedía of Chem. Tech., 3ª ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, págs. 365-468. Los agentes de vulcanización, acelerantes, se añaden en una etapa de mezcla final. Con el fin de 55 garantizar que el comienzo de la vulcanización no tiene lugar de forma prematura, con frecuencia se lleva a cabo esta etapa de mezcla a temperaturas bajas, por ejemplo, comenzando a 60° hasta 65°C y no alcanzando valores más elevados de 105° a 110°C.

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

### Ejemplos

5 En los ejemplos, se usaron recipientes de vidrio secos previamente sellados con revestimientos de tapón sometidos a extracción y tapas de corona perforadas bajo purga positiva de N<sub>2</sub> para todas las preparaciones. Se usaron una disolución de butadieno (en hexano), estireno (33 % en hexano), hexano, n-butilitio (n-BuLi, 1,60 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (disolución de 1,6 M en hexano, almacenada sobre Ca<sup>H2</sup>), hexametiliminina (HMI, 3,0 M en ciclohexano) y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT).

10 Los reactivos y materiales de partida disponibles en el mercado incluyeron los siguientes, todos los cuales se usaron sin purificación adicional, a menos que se haga notar lo contrario en un ejemplo específico:

15 de Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) - 4-morfolinopiperidina (98% pureza), 1-isopropilpiperazina (97% pureza), 1-butilpiperazina (97% pureza), (S)-(+)-1-(2-pirrolidinilmetil)pirrolidina (96% pureza), 1-(2-metilbencil)-piperazina (97% pureza), 1-(2,4,6-trimetilbencil)piperazina, 1-(2-metoxifenil)piperazina (98% pureza), 1-(3-metoxifenil)-piperazina (95% pureza), 1-(4-metoxifenil)piperazina (97% pureza), 1-(2-etoxietil)piperazina (97% pureza), 1-(2-metoxietil)-piperazina, 1-(2-piridil)piperazina (99,5% pureza), 1-(1-metil-4-piperidinil)-piperazina (98% pureza), 1-[2-(dimetilamino)etil]piperazina (98% pureza), 1-[3-(dimetilamino)propil]piperazina (98% pureza), ciclohexanocarboxaldehído (98% pureza), 1-aminopiperidina, (97% pureza) y N,N,N'-trimetil-1,3-propanodiamina (96% pureza);

20 de Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts) - 1-fenetil-piperazina (98% pureza), 1-(2-dipropilaminoetil)piperazina, 1-(2-pirrolidinoetil)piperazina, 1-piperonil-piperazina (97% pureza), 4-piperidona etilen cetal (98% pureza), N-(4-piperidino)-piperidina (99% pureza) y 2-pirrolidin-2-ilpiridina; y

de Acros Organics (Geel, Bélgica) - 4-(1-pirrolidinil)piperidina (99% pureza).

25 Se llevaron a cabo los datos de ensayo de los Ejemplos sobre composiciones rellenas preparadas de acuerdo con las formulaciones que se muestran en la Tabla 1a (una formulación que emplea únicamente sílice como carga en forma de partículas) y 1b (una formulación que emplea únicamente negro de carbono como material de relleno en forma de partículas). En estas tablas, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina actúa como un antioxidante, mientras que 2,2'-ditiobisbenzotiazol, N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, y N,N'-difenilguanidina actúan como acelerantes.

Tabla 1a: Composición para vulcanizados, carga de sílice

<b><i>Mezcla madre</i></b>	<b><i>Cantidad (phr)</i></b>
polímero sintetizado	80
poli(isopreno) (caucho natural)	20
sílice	52,5
cera	2
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite de procesamiento (bajo contenido de PCA)	10
<b><i>Relaminado</i></b>	
sílice	2,5
Silano	5
<b><i>Final</i></b>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	2,0
N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,7
N,N'-difenilguanidina	0,2
<b><i>Total</i></b>	<b>183,05</b>

Tabla 1b: Composiciones para vulcanizados, carga de negro de carbono

<b><u>Mezcla madre</u></b>	Cantidad (phr)
polímero sintetizado	100
negro de humo (tipo N343)	50
cera	2
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite de procesamiento (bajo contenido de PCA)	10
<b><u>Final</u></b>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	0,5
N-t-butylbenzotiazol-2-sulfenamida	0,5
N,N'-difetilguanidina	0,3
<b>Total</b>	<b>170,25</b>

Los datos correspondientes a Índice de "Dispersión " (DI) se calcularon usando la ecuación

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

5 donde F es el número de picos de rugosidad/cm, H es la altura media de pico de rugosidad, y A y B son constantes del Método B en ASTM-D 2663-89. Se adquirieron los datos de contorno F y H por medio del uso de un perfilómetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island) para analizar las muestras de corte (~ 3,5 x 2 x 0,2 cm), usando el procedimiento descrito en el Método C (de ASTM-D 2663-89).

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

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

Ejemplo de Referencia 1: SBR (control)

20 Se añadieron 1,62 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,45 kg de disolución de butadieno (22,2 % en hexano) a un reactor equipado con purga de  $N_2$ . Se introdujeron en el reactor 3,9 ml de disolución de n-BuLi, seguido de 1,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor hasta 50°C y, posteriormente ~ 32 minutos, alcanzando la temperatura un valor máximo a ~ 61°C.

Tras un período adicional de ~30 minutos, se terminó el cemento polimérico con isopropanol, se coaguló en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

25 Se designó este polímero como muestra 1 en la Tabla 2 siguiente.

Ejemplo de Referencia 2: SBR funcionalizado (comparativo)

Esencialmente se repitió el procedimiento de síntesis del Ejemplo 1. Esta vez, la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~61°C después de ~26 minutos.

30 Después de ~ 30 minutos adicionales, se añadieron ~4,8 ml de APMDEOS (1,0 M en hexano) y se agitó el cemento polimérico durante ~30 minutos adicionales a 50°C. Posteriormente, se coaguló el cemento polimérico y se secó como en el Ejemplo 1.

Este polímero funcionalizado se designa como muestra 2 en la Tabla 2 siguiente.

Ejemplo de Referencia 3: SBR funcionalizado (comparativo)

5 Se añadieron 1,57 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,51 kg de disolución de butadieno (21,7 % en hexano) a un reactor purgado con N<sub>2</sub> similar al empleado en el Ejemplo 1. Se introdujeron en el reactor 2,9 ml de disolución de n-BuLi seguido de 1,32 ml de disolución de HMI. Trascurridos ~4 minutos, se añadieron 1,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y posteriormente a ~30 minutos, alcanzando la temperatura del lote un máximo a ~63°C.

10 Tras ~30 minutos adicionales, se añadieron ~4,6 mL de disolución de APMDEOS (como en el Ejemplo 2) y se agitó el cemento polimérico durante ~30 minutos adicionales a 50°C. Posteriormente, se coaguló el cemento polimérico y se secó como en el Ejemplo 1.

Este polímero funcionalizado se designa como muestra 3 en la Tabla 2 siguiente.

Ejemplo 4: SBR funcionalizado, iniciador de 1-[3-(dimetilamino)propil]piperazina

15 Esencialmente se repitió el procedimiento de síntesis del Ejemplo 3; no obstante, se preparó el componente de iniciador por medio de adición de 2,6 ml de disolución de n-BuLi seguido de 3,7 ml de 1-[3-(dimetilamino)propil]piperazina (1,0 M en tolueno). Trascurridos ~4 minutos, se añadieron 1,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor hasta 50°C y tras ~35 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~63°C.

20 Tras ~30 minutos adicionales, se añadieron ~4,2 ml de disolución de APMDEOS (como en el Ejemplo 2) y se agitó el cemento polimérico durante ~30 minutos adicionales a 50°C. Posteriormente, se coaguló el cemento polimérico y se secó como en el Ejemplo 1.

Este polímero funcionalizado se designa como muestra 4 en la Tabla 2 siguiente.

Ejemplo de Referencia 5: SBR funcionalizado, iniciador de 1-(2,4,6-trimetilbencil)piperazina (comparativo)

25 Esencialmente se repitió el procedimiento de síntesis del Ejemplo 3; no obstante, se preparó el componente de iniciador por medio de adición de 2,7 ml de disolución de n-BuLi seguido de 3,7 ml 1-(2,4,6-trimetilbencil)piperazina (1,0 M en tolueno). Tras ~4 minutos, se añadieron 1,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y tras ~32 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de ~61°C.

Tras ~30 minutos adicionales, se añadieron ~4.3 ml de disolución de APMDEOS (como en el Ejemplo 2) y se agitó el cemento polimérico durante ~30 minutos adicionales a 50°C. Posteriormente, se coaguló el cemento polimérico y se secó como en el Ejemplo 1.

30 Este polímero funcionalizado se designa como muestra 5 a continuación.

La Tabla 2 siguiente recoge las propiedades de los polímeros procedentes de los Ejemplos 1-5, donde M<sub>p</sub> representa el peso molecular máximo.

Tabla 2: Propiedades de los polímeros

	Ref 1	Ref 2	Ref 3	4	Ref 5
Mn (kg/mol)	141	139	140	148	146
Mp	143	146	148	167	157
Mw/Mn	1,06	1,03	1,05	1,09	1,06
Tg (°C)	-36,7	-35,4	-36,9	-32,7	-41,1
ML1+4 @ 100°C	21,6	25,6	26,6	77,2	24,6

Ejemplos de Referencia 6-8, 10, Ejemplo 9: Preparación y ensayo de vulcanizados

35 Usando la formulación de la Tabla 1a anterior, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestra 1-5. Se sometieron los compuestos a curado durante ~ 15 minutos a 171°C para proporcionar los vulcanizados 6-10.

40 La Tabla 3 siguiente resume los resultados del ensayo físico de los vulcanizados procedentes de estos polímeros. Para la sección de barrido de Temp., la fila superior de datos es de medidas a 0°C, mientras que la fila inferior es de medidas a 60°C.

Tabla 3: Propiedades de compuesto y vulcanizado

	Ref 6	Ref 7	Ref 8	9	Ref 10
<i>polímero sintético (muestra n°)</i>	1	2	3	4	5
DI	82,0	68,0	71,6	52,2	79,2
Caucho combinado (%)	20,8	70,3	51,1	44,0	63,7
<u>MDR<sup>2</sup>000 @ 171 °C (final)</u>					
ML (kg•cm)	1,96	4,10	3,83	3,58	3,57
MH (kg•cm)	24,88	25,64	21,19	21,81	23,31
t <sub>90</sub> (min)	6,70	7,04	6,47	6,19	6,04
ML <sub>1+4</sub> a 100°C (final)	45,9	84,0	81,7	102,7	94,0
<u>Tracción a 23°C (final, sin curar)</u>					
M <sub>50</sub> (MPa)	2,1	1,8	1,9	2,3	1,7
M <sub>300</sub> (MPa)	14,2	16,2	16,3	15,9	15,7
T <sub>b</sub> (MPa)	15,9	17,9	17,3	15,7	16,7
E <sub>b</sub> (%)	328	321	314	293	314
<u>Tracción a 100°C (final, sin curar)</u>					
M <sub>50</sub> (MPa)	1,9	1,8	1,9	2,3	1,8
M <sub>200</sub> (MPa)	7,3	3,5	8,1	4,1	8,1
T <sub>b</sub> (MPa)	7,9	7,0	8,1	6,9	6,7
E <sub>b</sub> (%)	214	174	198	167	173
<u>Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)</u>					
G' a 5% de deformación (MPa)	4,440	2,684	3,030	3,522	2,573
G'' a 5% de deformación (MPa)	0,674	0,211	0,249	0,233	0,185
tan δ	0,1518	0,0786	0,0822	0,0661	0,0719
ΔG' (MPa)	4,951	0,771	1,145	1,374	0,628
<u>Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)</u>					
G' (MPa)	12,956	6,289	9,106	9,416	6,322
	6,827	3,537	4,983	5,218	3,802
G'' (MPa)	0,674	0,211	0,249	0,233	0,185
	3,817	2,300	2,932	3,663	1,666
tan δ	0,2945	0,3646	0,3218	0,3884	0,2632
	0,1236	0,0632	0,0846	0,0619	0,0686
tan δ pico	0,7634	0,9566	0,8208	0,8130	0,9031
T <sub>g</sub> (°C)	-22,9	-19,9	-22,4	-18,5	-26,6

Los datos de la Tabla 3 indican, entre otros, que los vulcanizados que emplean los interpolímeros de estireno/butadieno que tienen unidades terminales procedentes de un iniciador de piperazina (Ejemplos 9-10) exhiben, en comparación con los vulcanizados que emplean interpolímeros similares formados con un iniciador típico de alquililitio (Ejemplo 6-7) o incluso un iniciador funcional conocido (Ejemplo 8), reducciones significativas en tan δ a 60°C.

5

Ejemplo de Referencia 11: SBR (control)

Se repitió el procedimiento de síntesis del Ejemplo 1. Este polímero se designa como muestra 11 en la Tabla 4 siguiente.

Ejemplos de Referencia 12-13: SBR (control) y SBR funcionalizado (comparativo)

Esencialmente se repitió el procedimiento de síntesis del Ejemplo 3; no obstante, se preparó el componente de iniciador por medio de adición de 3,2 ml de disolución de n-BuLi seguido de 1,54 ml de disolución de HMI. Trascurridos ~29 minutos, la temperatura del lote alcanzó un valor máximo a ~61°C.

5 Trascurridos ~30 minutos adicionales, se transfirieron partes del cemento polimérico a botellas de vidrio secas. Se añadió isopropanol a una (muestra 12) y se añadió SnCl<sub>4</sub> (0,25 M en hexano, suficiente para proporcionar una proporción de ~1:1 con respecto a la cantidad calculada de átomos de Li) a la otra (muestra 13); ambas se agitaron durante ~30 minutos adicionales a ~50°C. Posteriormente, se coagularon los cementos poliméricos y se secaron como en el Ejemplo 1.

10 La Tabla 4 siguiente muestra las propiedades de estos polímeros.

Ejemplos 14-15: SBR funcionalizado, iniciador de 1-[3-(dimetilamino)propil]piperazina

Se repitió esencialmente el procedimiento de síntesis de los Ejemplos 12-13; no obstante, se preparó el componente de iniciador por medio de adición de 3,2 ml de disolución de n-BuLi seguido de 5,0 ml de 1-[3-(dimetilamino)propil]piperazina (1,0 M en tolueno). Trascurridos ~ 4 minutos, se añadieron 1,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahydrofuryl)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y tras 34 minutos, la temperatura del lote alcanzó un valor máximo a ~63°C.

Se trataron partes del cemento polimérico de manera idéntica a la de los Ejemplos 12-13. Estos se definen como muestras 14 (terminada con isopropanol) y 15 (terminadas con SnCl<sub>4</sub>) en la Tabla 4 siguiente.

La Tabla 4 siguiente resume las propiedades de los polímeros de los Ejemplos 11-15.

20

Tabla 4: Propiedades de los polímeros

	Ref 11	Ref 12	Ref 13	14	15
Mn (kg/mol)	141	128	300	140	340
Mp	143	132	428	159	592
Mw/Mn	1,06	1,05	1,29	1,09	1,38
Tg (°C)	-36,7	-37,9	-38,1	-32,8	-33,7
ML1+4 @ 100°C	21,6	18,0	94,8	47,8	125,9

Ejemplos de Referencia 16-18, Ejemplos 19-20: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando la formulación de la Tabla 1b anterior, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestras 11-15. Se sometieron a curado los compuestos durante ~15 minutos a 171°C para proporcionar los vulcanizados 16-20.

25 La Tabla 5 muestra los resultados del ensayo físico sobre los vulcanizados preparados a partir de estos polímeros. Para la sección de barrido de Temp., la fila superior de datos es de medidas a 0°C, mientras que la fila inferior es de medidas a 60°C.

Tabla 5: Propiedades de compuesto y vulcanizado

	Ref 16	Ref 17	Ref 18	19	20
<i>polímero sintético (muestra n°)</i>	11	12	13	14	15
DI	96,6	94,9	92,8	95,2	93,3
Caucho combinado (%)	11,3	27,4	49,2	23,9	36,9
<b>MDR2000 a 171°C (final)</b>					
ML (kg•cm)	1,02	1,34	2,66	1,79	2,83
MH (kg•cm)	17,86	19,23	16,90	18,55	17,48
t <sub>90</sub> (min)	6,04	3,84	5,60	6,89	7,22
ML <sub>1+4</sub> a 100°C (final)	0,701	67,7	113,1	103,4	128,7

	Ref 16	Ref 17	Ref 18	19	20
<i>polímero sintético (muestra n°)</i>	11	12	13	14	15
<u>Tracción a 23°C (final, sin curar)</u>					
M <sub>50</sub> (MPa)	1,86	1,40	1,64	1,89	1,72
M <sub>300</sub> (MPa)	13,20	12,39	17,45	15,64	17,36
T <sub>b</sub> (MPa)	19,80	24,96	20,30	20,20	19,20
E <sub>b</sub> (%)	428	367	338	373	330
<u>Tracción a 100°C (final, sin curar)</u>					
M <sub>50</sub> (MPa)	1,58	1,03	1,48	1,66	1,58
M <sub>200</sub> (MPa)	6,94	5,38	8,35	8,13	8,51
T <sub>b</sub> (MPa)	9,20	6,17	10,60	9,50	11,40
E <sub>b</sub> (%)	252	228	233	224	245
<u>Barrido de tensión (60°C, 10 Hz. final)</u>					
G' a 5% de deformación (MPa)	2,789	2,525	2,173	2,187	1,995
G'' a 5% de deformación (MPa)	0,592	0,442	0,219	0,313	0,214
tan δ	0,2122	0,1751	0,1006	0,1432	0,1071
ΔG' (MPa)	3,399	1,782	0,670	1,211	0,680
<u>Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)</u>					
G' (MPa)	14,542	19,535	8,279	14,919	12,111
G'' (MPa)	5,823	5,215	3,867	5,432	4,317
tan δ	5,487	4,185	3,235	7,174	6,204
tan δ pico	1,151	1,184	0,385	0,876	0,526
T <sub>g</sub> (°C)	0,3742	0,2146	0,3905	0,4741	0,5042
	0,1977	0,2269	0,0996	0,1612	0,1218
	0,7933	0,7872	0,9976	0,8281	0,8921
	-23,0	-25,3	-21,6	-18,5	-18,0

Ejemplos de Referencia 21y 23-25, Ejemplos 22, 26,27

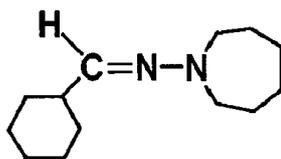
Se preparó un SBR de control usando un proceso similar al explicado en el Ejemplo 1. Este se designa como muestra 21 a continuación.

5 Se preparó un SBR funcionalizado usando un proceso similar al explicado en los Ejemplos 4 y 14. Este se designa como muestra 22 a continuación.

Se preparó un SBR funcionalizado usando un proceso similar al explicado en el Ejemplo 5. Este se designa como muestra 23 a continuación.

10 Se prepararon tres interpolímeros de SBR funcionalizados adicionales usando técnicas de polimerización en disolución similares a las descritas anteriormente. Estas usaron versiones litiadas de 1-isopropilpiperazina, 1-butilpiperazina y 4-(1-pirrolidinil)piperidina como iniciadores, y se designan como muestras 24-26, respectivamente, a continuación.

Se hizo reaccionar una parte de SBR formado usando 4-(1-pirrolidinil)piperidina litiada como iniciador, antes de la inactivación, con un compuesto que tiene la fórmula



Este polímero bifuncional se designa como muestra 27 a continuación.

La Tabla 6 proporciona el valor de Mn para cada una de las muestras 21-27.

Tabla 6: Pesos moleculares medios expresados en número

	Ref. 21	22	Ref. 23	Ref. 24	Ref. 25	26	27
Mn (kg/mol)	140	140	149	157	147	139	128

5 Ejemplos de Referencia 28 y 30-32, Ejemplos 29, 33-34: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando la formulación procedente de la Tabla 1 anterior, se prepararon los compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestras 21-27. Se sometieron estos compuestos a curado durante ~15 minutos a 171°C para proporcionar los vulcanizados 28-34.

10 La Tabla 7 siguiente resume los resultados del ensayo físico sobre los vulcanizados. Para la sección de barrido de Temp., la fila superior de datos es de medidas a 0°C, mientras que la fila inferior es de medidas a 60°C.

Tabla 7: Propiedades de compuesto y vulcanizado

	Ref. 28	29	Ref. 30	Ref. 31	Ref. 32	33	34
<i>polímero sintético (muestra nº)</i>	21	22	23	24	25	26	27
DI	97	93	94	97	94	95	94
Caucho combinado (%)	11,3	23,9	17,5	16,3	21,6	27,6	36,9
<u>MDR2000 a 171°C (final)</u>							
ML (kg•cm)	1,02	1,79	1,19	1,30	2,06	1,39	1,81
MH (kg•cm)	18,21	18,55	18,77	18,27	18,98	18,12	17,31
t <sub>90</sub> (min)	5,82	6,89	6,37	6,59	7,18	5,91	7,24
ML1+4 a 100°C (final)	0,721	103,4	63,4	76,1	109,2	79,8	90,3
<u>Tracción a 23°C (final, sin curar)</u>							
M <sub>50</sub> (MPa)	1,91	1,89	1,92	1,90	1,90	1,88	1,74
M <sub>300</sub> (MPa)	13,37	15,64	14,27	14,55	15,45	16,01	16,27
T <sub>b</sub> (MPa)	19,3	20,2	20,9	17,2	20,7	22,3	19,8
E <sub>b</sub> (%)	420	373	421	348	390	399	348
<u>Tracción a 100°C (final, sin curar)</u>							
M <sub>50</sub> (MPa)	1,54	1,66	1,63	1,56	1,65	1,61	1,58
M <sub>200</sub> (MPa)	6,94	8,13	7,34	7,47	8,37	8,02	8,35
T <sub>b</sub> (MPa)	8,4	9,5	9,3	8,5	10,0	9,8	8,9
E <sub>b</sub> (%)	232	224	237	221	229	231	208
<u>Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)</u>							
G' a 5% de deformación (MPa)	2,622	2,187	2,650	2,553	2,456	2,139	2,084
G'' a 5% de deformación (MPa)	0,536	0,313	0,506	0,458	0,415	0,236	0,193
tan δ	0,2043	0,1432	0,1910	0,1795	0,1690	0,1105	0,0927
ΔG' (MPa)	2,640	1,211	2,534	2,124	1,901	0,686	0,530

	Ref. 28	29	Ref. 30	Ref. 31	Ref. 32	33	34
<i>polímero sintético (muestra n°)</i>	21	22	23	24	25	26	27
<u>Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)</u>							
G' (MPa)	14,060	14,919	13,456	14,348	14,661	12,489	8,980
	5,545	5,432	5,719	5,155	4,859	5,072	3,803
G'' (MPa)	5,496	7,174	4,559	6,661	7,493	4,898	3,771
	1,177	0,876	1,095	1,059	0,934	0,744	0,479
tan $\delta$	0,3908	0,4741	0,3387	0,4641	0,5110	0,3882	0,4195
	0,2122	0,1612	0,1914	0,2054	0,1922	0,1466	0,1258
tan $\delta$ pico	0,8367	0,9085	0,8298	0,8541	0,8643	0,9566	0,9312
T <sub>g</sub> (°C)	-21,8	-22,1	-25,4	-19,0	-17,0	-19,9	-21,2

Ejemplo 35: Preparación de ciclohexanocarboxaldehído piperidin hidrazona

5 Se añadieron ~ 7,4 ml de ciclohexanocarboxaldehído y 6,5 ml de aminopiperidina sobre ~ 50 ml de piridina y se agitó la disolución a temperatura ambiente durante ~12 horas. Se retiró piridina por medio de destilación a vacío, se purificó el residuo por medio de cromatografía en columna de gel de sílice (se eluyó con una mezcla 10:90 de éter dietílico y hexano) para proporcionar ~11,6 g (98% de rendimiento) de un producto oleoso incoloro. La identidad del producto como ciclohexanocarboxaldehído piperidin hidrazona se confirmó por medio de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

Ejemplo de Referencia 36-37: SBR (control) y SBR funcionalizado (comparativo)

10 Se añadieron 1,61 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,46 kg de disolución de butadieno (22,1 % en hexano) a un reactor purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador. Se introdujeron 3,1 ml de disolución de n-BuLi en el reactor, seguido de 1,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y transcurridos ~26 minutos la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~66°C.

15 Transcurridos ~30 minutos adicionales, se transfirieron partes del cemento polimérico a botellas de vidrio. Se terminó una parte con isopropanol, se coaguló en isopropanol que contenía BHT y se secó en un tambor; este polímero se designa como muestra 36 en la Tabla 8 siguiente. Se hizo reaccionar otra parte con carboxaldehído piperidin hidrazona procedente del Ejemplo 35 (1,0 M en hexano) durante ~30 minutos a 50°C antes de coagularse en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor; esto se designa como muestra 37 en la Tabla 8 siguiente.

Ejemplos 38-39: SBR funcionalizado, iniciador de 4-(1-pirrolidinil)piperidina

20 Se repitió esencialmente el procedimiento de síntesis de los Ejemplos 36-37; no obstante, se preparó el componente de iniciador por medio de adición de 3,6 ml de disolución de n-BuLi seguido de 3,7 ml de 4-(1-pirrolidinil)piperidina (1,3 M en tolueno). Transcurridos ~4 minutos, se añadieron 1,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y tras ~28 minutos la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~63°C.

Se trataron partes del cemento polimérico de forma idéntica a la de los Ejemplos 36-37. Estas se identifican como muestras 38 (terminada con isopropanol) y 39 (terminada con carboxaldehído piperidin hidrazona) en la Tabla 8 siguiente.

25 La Tabla 8 resume las propiedades de los polímeros a partir de los Ejemplos de Referencia 36, 37, Ejemplos 38-39.

Tabla 8: Propiedades de los polímeros

	Ref 36	Ref 37	38	39
Mn (kg/mol)	131	126	106	108
Mp	138	137	117	119
Mw/Mn	1,06	1,05	1,08	1,09
Tg (°C)	-35,9	-35,9	-38,0	-39,3

Ejemplos 40-43: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando la formulación de la Tabla 1b anterior, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestras 36-39. Se sometieron a curado los compuestos durante ~15 minutos a 171°C para proporcionar los vulcanizados 40-43, respectivamente.

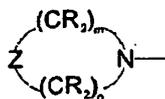
- 5 La Tabla 9 siguiente resume los resultados del ensayo físico sobre los vulcanizados preparados a partir de estos polímeros.

Tabla 9: Propiedades de compuesto y vulcanizado

	<b>Ref 40</b>	<b>Ref 41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>
Caucho combinado (%)	13,9	36,5	17,9	41,3
171°C MDR t50 (min)	2,73	1,92	2,38	1,70
171°C MH-ML (kg·cm)	19,8	16,7	18,9	17,1
ML1+4 @ 130°C	32,0	52,2	39,2	70,1
300% módulo @ 23°C (MPa)	13,21	14,59	12,27	14,00
Resistencia frente a la tracción @ 23°C (MPa)	15,49	22,79	18,21	19,60
Barrido de temperatura 0°C tan δ	0,2276	0,2790	0,1981	0,2286
Barrido de temperatura 50°C tan δ	0,2584	0,1595	0,2040	0,1229
RDA 0,25-14% ΔG' (MPa)	3,885	0,584	1,668	0,585
50°C barrido de tension RDA (5% de tension) tan δ	0,2196	0,1030	0,1623	0,0869
50°C Dynastat tan δ	0,2062	0,1060	0,1371	0,0840

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que comprende una funcionalidad terminal definida por medio de la fórmula



donde

5 cada R es de manera independiente H o un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ;

m es un número entero de 0 a 4 incluidos, y n es un número entero de 1 a 4 incluidos, con la condición de que  $m + n \geq 2$ ; y

Z es  $NR^1$ ,  $PR^2$ ,  $SiR^2R^3$ ,  $SnR^2R^3$ , o  $CR^2R^4$  en la que

10 cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  es un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo que está libre de átomos de hidrógeno activos y que comprende uno o más átomos de N, P, O, S, Si o Sn,

$R^3$  es un grupo alquilo  $C_1-C_6$ , y

$R^4$  es R o, junto con  $R^2$  y el átomo de C al cual está unido forma un grupo cicloalquilo que incluye al menos un átomo de N, P, O, S, Si o Sn.

2. El polímero de la reivindicación 1, en el que dicho polímero comprende una segunda funcionalidad terminal.

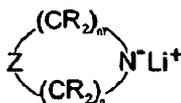
15 3. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicho polímero comprende mero insaturado.

4. El polímero de la reivindicación 3, en el que dicho polímero además comprende grupos aromáticos colgantes.

5. El polímero de la reivindicación 1, en el que cada R es H, cada uno de m y n es 2, y Z es  $NR^1$  en la que  $R^1$  es un grupo alcoialquilo  $C_1-C_{20}$ , un grupo aminoalquilo  $C_1-C_{20}$ , o un grupo arilo, alcarilo o cicloalquilo que está libre de átomos de hidrógeno activos y que comprende uno o más átomos de N, P, O, S, Si o Sn.

20 6. El polímero de la reivindicación 1, en el que cada R es H, Z es  $CR^2R^4$  en la que cada  $R^4$  es H y  $R^2$  es un grupo cicloalquilo que está libre de átomos de hidrógeno activos y que comprende uno o más átomos de N, P, O, S, Si o Sn y cada uno de m y n es 2, m es 0 y n es 3 o m es 1 y n es 2.

25 7. Un método para proporcionar un polímero que comprende funcionalidad terminal, comprendiendo dicho método la polimerización de iniciación aniónica de uno o más tipos de monómeros etilénicamente insaturados con un compuesto iniciador que tiene la fórmula general



donde

cada R es de manera independiente H o un grupo alquilo  $C_1-C_6$ ;

30 m es un número entero de 0 a 4 incluidos y n es un número entero de 1 a 4 incluidos, con la condición de que  $m + n \geq 2$ ; y

Z es  $NR^1$ ,  $PR^2$ ,  $SiR^2R^3$ ,  $SnR^2R^3$ , o  $CR^2R^4$  en la que

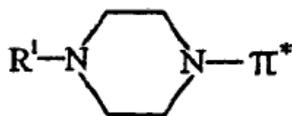
cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  es un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo que está libre de átomos de hidrógeno activos y que comprende uno o más átomos de N, P, O, S, Si o Sn,

$R^3$  es un grupo alquilo  $C^1-C^6$  y

35  $R^4$  es R o, junto con  $R^2$  el átomo de C al cual está unido, forma un grupo cicloalquilo que incluye al menos un átomo de N, P, O, S, Si o Sn,

para proporcionar un polímero en crecimiento que comprende funcionalidad terminal.

8. El método de la reivindicación 7 en el que dicho polímero en crecimiento que comprende funcionalidad terminal se define por medio de la fórmula general



en la que R<sup>1</sup> es un grupo alcoxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un grupo aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o un grupo arilo, alcarilo o cicloalquilo que está libre de átomos de hidrógeno activos y que comprende uno o más átomos de N, P, O, S, Si o Sn.

- 5 9. El método de la reivindicación 7 que además comprende proporcionar dicho compuesto iniciador por medio de la reacción de un alquillitio con un compuesto cíclico que tiene la fórmula general



donde

cada R es de manera independiente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

- 10 m es un número entero de 0 a 4 incluidos y n es un número entero de 1 a 4 incluidos, con la condición de que m + n ≥ 2; y

Z es NR<sup>1</sup>, PR<sup>2</sup>, SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, SnR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, o CR<sup>2</sup>R<sup>4</sup> en la que

cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo que está libre de átomos de hidrógeno activos y que comprende uno o más átomos de N, P, O, S, Si o Sn,

R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y

- 15 R<sup>4</sup> es R o, junto con R<sup>2</sup> y el átomo de C al cual está unido forma un grupo cicloalquilo que incluye al menos un átomo de N, P, O, S, Si o Sn.

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 que además comprende hacer reaccionar dicho polímero en crecimiento con un compuesto de funcionalización para proporcionar funcionalidad terminal adicional a dicho polímero.