

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 533 045**

(51) Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)
C08F 4/48 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2012 E 12830277 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2754674**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de polímero de dieno conjugado modificado, polímero de dieno conjugado modificado, composición de polímero de dieno conjugado modificado, composición de caucho y neumático**

(30) Prioridad:

08.09.2011 JP 2011195867

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

07.04.2015

(73) Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)
1-105, Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP**

(72) Inventor/es:

**YAMADA, CHIGUSA y
YOSHIDA, JUNICHI**

(74) Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 533 045 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

- Procedimiento para la producción de polímero de dieno conjugado modificado, polímero de dieno conjugado modificado, composición de polímero de dieno conjugado modificado, composición de caucho y neumático.
- 5 Sector técnico
- La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, a un polímero basado en dieno conjugado modificado, a una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado y a una composición y neumático de caucho.
- 10 Antecedentes de la técnica
- 15 Recientemente, es una demanda de la sociedad la preocupación ambiental, tal como la reducción de las emisiones de dióxido de carbono. En particular se demanda cada vez más el desarrollo de automóviles con consumo eficiente de combustible. En estas circunstancias, se desea desarrollar un material que tenga una baja resistencia a la rodadura como material para neumáticos de automóviles, en particular, para la banda de rodadura del neumático, que es la que está en contacto con la superficie del suelo.
- 20 Por el contrario, desde el punto de vista de la seguridad, se demanda el desarrollo de un material que tenga una excelente resistencia al deslizamiento en mojado, y suficiente resistencia a la abrasión y a la rotura en la práctica.
- 25 De forma convencional, se han utilizado, por ejemplo, negro de carbón y sílice como material de carga de refuerzo para la banda de rodadura del neumático. La utilización de la sílice es ventajosa puesto que se puede mejorar la propiedad de pérdida por histéresis baja y la resistencia al deslizamiento en mojado. Sin embargo, la superficie de la sílice es hidrófila aunque la superficie de negro de carbón es hidrófoba. Debido a esto, la sílice tiene las desventajas de la baja afinidad hacia un caucho de dieno conjugado y la baja dispersabilidad, en comparación con el negro de carbón. Para mejorar la dispersabilidad de la sílice y la unión a un caucho de dieno conjugado, es necesario añadir por separado, por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano.
- 30 35 Además, recientemente, se ha realizado un intento para mejorar la dispersabilidad de la sílice en un polímero de tipo caucho mediante la introducción de un grupo funcional que tiene afinidad y reactividad frente a la sílice en un extremo activo del polímero de tipo caucho. Se ha realizado un intento para reducir la pérdida por histéresis, modificando un extremo de un polímero modificado mediante la unión de una partícula de sílice.
- 40 45 La literatura de patentes 2 a 4 propone un caucho de dieno modificado obtenido mediante reacción de un alcoxisilano que contiene un grupo amino con un extremo activo de un polímero, y una composición que contiene el caucho de dieno modificado y sílice.
- 50 La literatura de patente 5 propone un caucho de dieno funcionalizado modificado mediante la reacción de un compuesto de azasilano cíclico con un extremo activo de un polímero.
- 55 60 Mientras tanto, se sabe que la pérdida por histéresis se puede reducir mediante la introducción de un grupo amino que tiene afinidad por el negro de carbón en un extremo de iniciación de polimerización de un polímero de tipo caucho, para atrapar al extremo de iniciación de polimerización, que es móvil, sobre el negro de carbón.
- 65 Además, la literatura de patente 7 informa de la combinación de estas técnicas convencionales, más específicamente, describe de una técnica para reducir adicionalmente la pérdida por histéresis de una composición de polímero de tipo caucho modificado obtenida a partir de un polímero de tipo caucho modificado, mediante la introducción de un grupo amino que tiene afinidad por el negro de carbón en el extremo de iniciación de polimerización de un polímero de tipo caucho y la introducción de un alcoxisilano que tiene un grupo amino en el extremo de terminación de polimerización, para atrapar a los dos extremos terminales con sílice y negro de carbón, respectivamente.
- 60 Lista de citas
- Literatura de patentes
- 65 Literatura de Patente 1: Publicación internacional WO 01/23467
Literatura de Patente 2: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2005-290355

- Literatura de Patente 3: Patente japonesa abierta a inspección pública No. H11-189616
 Literatura de Patente 4: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2003-171418
 Literatura de Patente 5: Publicación nacional de la solicitud de patente internacional No. 2008-527150
 Literatura de Patente 6: Publicación internacional WO 07/114203
 5 Literatura de Patente 7: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2001-131230

Características de la invención

Problema técnico

- 10 Los cauchos de dieno modificado descritos en la literatura de patentes 1 a 6 ejercen un efecto de reducción de pérdida por histéresis cuando se mezclan con sílice para preparar una composición; sin embargo, estos cauchos tienen todavía margen de mejora y se desea mejorarlas aún más.
- 15 El caucho de dieno modificado descrito en la literatura de patente 7 ejerce un efecto de reducción adicional de la pérdida por histéresis mediante la introducción de grupos funcionales en los dos extremos; sin embargo, las reacciones entre los grupos de modificación en los extremos de las cadenas moleculares del caucho de dieno modificado y las cargas inorgánicas, tales como sílice, tienen lugar durante el amasado, provocando un aumento de la viscosidad. Como resultado, se hace difícil amasar una composición. Además, cuando la composición se procesa en una lámina después del amasado, la superficie de la lámina tiende a ser áspera y se produce fácilmente la rotura de la lámina. Asimismo, existe el problema de que la capacidad de procesamiento tiende a deteriorarse.
- 20

Solución al Problema

- 25 La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta las circunstancias de la técnica anterior. Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un polímero basado en dieno conjugado modificado, que proporciona un vulcanizado que tiene un excelente equilibrio entre la propiedad de pérdida por histéresis baja y resistencia al deslizamiento en húmedo, resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura suficientes en la práctica, y excelente capacidad de procesamiento, y dar a conocer un procedimiento de producción del mismo y de una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado.
- 30

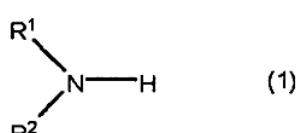
Más específicamente, la presente invención es tal como se describe a continuación.

- 35 Los presentes inventores han realizado estudios intensivos con el fin de resolver los problemas anteriores de la técnica anterior. Como resultado, han descubierto que un polímero basado en dieno conjugado modificado y una composición del mismo, que pueden resolver los problemas mencionados anteriormente de la técnica anterior, se pueden obtener mediante un procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, que tiene una etapa de polimerización de obtención de un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo, mediante polimerización o copolimerización de un compuesto de dieno conjugado o un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático, utilizando un iniciador de polimerización que contiene un compuesto que tiene una estructura específica y, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, y un compuesto orgánico de litio; y una etapa de modificación de reacción de un compuesto que tiene una estructura específica con el extremo activo del polímero basado en dieno conjugado. Basándose en el presente descubrimiento, se ha llevado a cabo la presente invención.
- 40

- 45 Más específicamente, la presente invención es tal como se define a continuación.

- [1] Un procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado que comprende
 50 una etapa de polimerización de obtención de un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo, mediante polimerización o copolimerización de un compuesto de dieno conjugado o un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático, utilizando un iniciador de polimerización que contiene un compuesto representado por las siguientes fórmulas químicas (1) o (2) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula y un compuesto orgánico de litio; y
 55 una etapa de modificación de reacción de un modificador representado por la siguiente fórmula química (6) con el extremo activo del polímero basado en dieno conjugado.

[Fórmula 1]

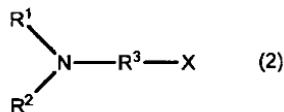


En la fórmula (1), R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y

5 R^1 y R^2 pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con un átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R^1 y R^2 son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.

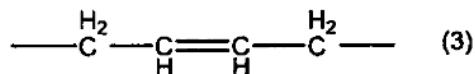
[Fórmula 2]

10



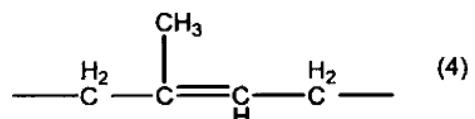
En la fórmula (2), R^1 y R^2 son tal como se han definido en la fórmula (1); R^3 es bien un grupo alquieno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o bien un grupo representado por una cualquiera de las fórmulas (3) a (5); cuando R^3 es 15 un grupo alquieno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa uno cualquiera de Cl, Br y I; y cuando R^3 es un grupo representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5), X es un átomo de hidrógeno.

[Fórmula 3]



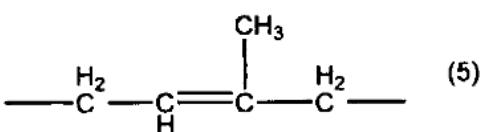
20

[Fórmula 4]

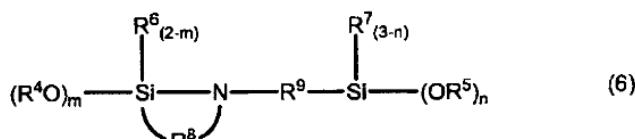


[Fórmula 5]

25



[Fórmula 6]



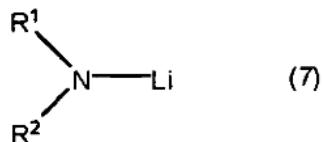
30

en las que R^4 a R^7 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono; R^8 representa un grupo alquieno que tiene de 3 a 10 átomos de carbono; R^9 representa un grupo alquieno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; m es un número entero 1 ó 2; y n es un número entero 2 ó 3.

35

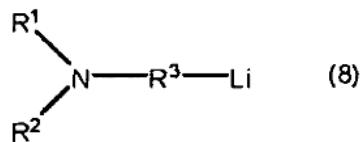
[2] El procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, según el punto [1], en el que el iniciador de polimerización que se va a utilizar en la etapa de polimerización contiene un compuesto de litio orgánico representado por las siguientes fórmulas químicas (7) u (8) y que tiene, en una molécula, como mínimo, un átomo de nitrógeno, que se obtiene haciendo reaccionar el compuesto que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula con el compuesto orgánico de litio.

[Fórmula 7]



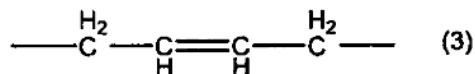
- 5 En la fórmula (7), R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y R^1 y R^2 pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con un átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R^1 y R^2 son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.
- 10

[Fórmula 8]



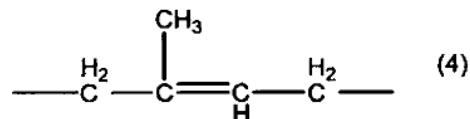
- 15 En la fórmula (8), R^1 y R^2 son tal como se han definido en la fórmula (7); R^3 es un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5).

[Fórmula 9]



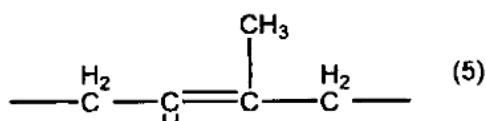
20

[Fórmula 10]



[Fórmula 11]

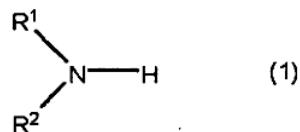
25



[3] El procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, según los puntos [1] o [2], en el que

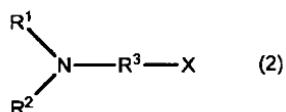
- 30 la etapa de polimerización comprende una etapa de obtención de un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo mediante la adición simultánea de el compuesto representado por la siguiente fórmula química (1) o (2) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, el compuesto orgánico de litio, y
- 35 el compuesto de dieno conjugado o el compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático, y la realización de la polimerización o copolimerización.

[Fórmula 12]



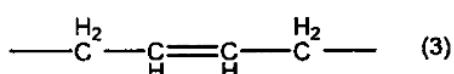
- 5 En la fórmula (1), R¹ y R², que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.
- 10 R¹ y R² pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con un átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R¹ y R² son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.

[Fórmula 13]

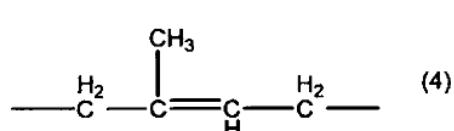


- 15 En la fórmula (2), R¹ y R² son tal como se han definido en la fórmula (1); R³ es bien un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo representado por una cualquiera de las fórmulas (3) a (5); cuando R³ es un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa uno cualquiera de Cl, Br y I; y cuando R³ es un grupo representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5), X es un átomo de hidrógeno.

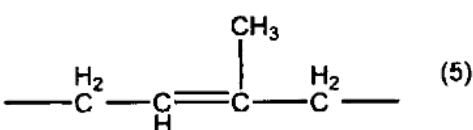
[Fórmula 14]



[Fórmula 15]



[Fórmula 16]



- 30 [4] El procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, según cualquiera de los puntos de [1] a [3], en el que en la fórmula (6), m es 2 y n es 3.

- 35 [5] Un polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido por el procedimiento para producir el polímero basado en dieno conjugado modificado, según cualquiera de los puntos [1] a [4].

[6] Una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado que contiene

- 40 100 partes en masa de un componente de caucho que contiene 20 partes en masa o más del polímero basado en dieno conjugado modificado según el punto [5]; y de 0,5 a 300 partes en masa de una carga inorgánica de sílice.

[7] Una composición de caucho obtenida por reticulación de la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado según el punto [6].

[8] Un neumático que comprende la composición de caucho según el punto [7].

Efectos ventajosos de la invención

- 5 Según la presente invención, es posible proporcionar un polímero basado en dieno conjugado modificado, que proporciona un vulcanizado que tiene un excelente equilibrio entre la propiedad de pérdida por histéresis baja y la resistencia al deslizamiento en húmedo, suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura en la práctica, y excelente capacidad de procesamiento, y proporcionar un procedimiento de producción del mismo y una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado.

10 Descripción de las realizaciones

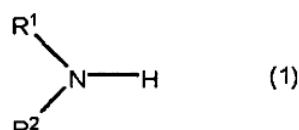
A continuación, se describirá más específicamente una realización (en lo sucesivo denominado simplemente como "la realización") para llevar a cabo la presente invención. La siguiente realización es una ilustración para describir la presente invención y no se interpretará que el siguiente contenido es una limitación de la presente invención. La presente invención puede ser modificada y llevada a cabo dentro del alcance de la presente invención adecuadamente.

20 [Procedimiento para producir el polímero basado en dieno conjugado modificado]

25 Un procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización tiene una etapa de polimerización de obtención de un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo, mediante polimerización o copolimerización de un compuesto de dieno conjugado o un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático utilizando un iniciador de polimerización que contiene un compuesto representado por las siguientes fórmulas químicas (1) o (2) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, y un compuesto orgánico de litio; y

30 una etapa de modificación de reacción de un modificador representado por la siguiente fórmula química (6) con el extremo activo del polímero basado en dieno conjugado.

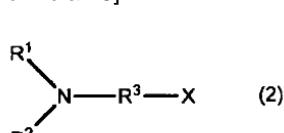
[Fórmula 17]



35 En la fórmula (1) anterior, R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y

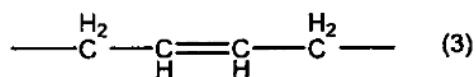
40 R^1 y R^2 pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con un átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R^1 y R^2 son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.

[Fórmula 18]

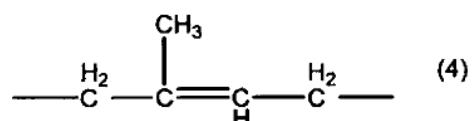


45 En la fórmula (2) anterior, R^1 y R^2 son tal como se han definido en la fórmula (1); R^3 es bien un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o bien un grupo representado por una cualquiera de las fórmulas (3) a (5); cuando R^3 es un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa uno cualquiera de Cl, Br y I; y cuando R^3 es un grupo representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5), X es un átomo de hidrógeno.

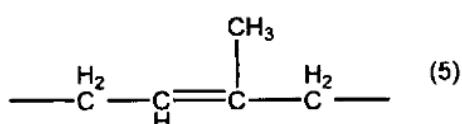
[Fórmula 19]



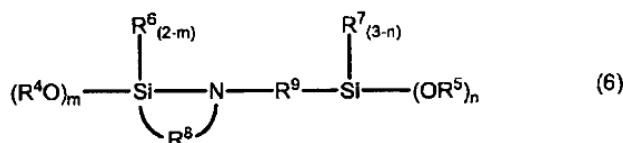
5 [Fórmula 20]



[Fórmula 21]



[Fórmula 22]



- 15 En la fórmula (6), R^4 a R^7 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono; R^8 representa un grupo alquíleno que tiene de 3 a 10 átomos de carbono; R^9 representa un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; m es un número entero 1 ó 2; y n es un número entero 2 ó 3.

20 Un polímero basado en dieno conjugado que constituye un polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido por el procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, según la realización, es un polímero de un solo tipo de compuesto de dieno conjugado o un polímero de diferentes tipos de compuestos de dieno conjugado, es decir, un copolímero, o un copolímero de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático.

[Etapa de polimerización]

30 En la etapa de polimerización, un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo se obtiene mediante polimerización o copolimerización de un compuesto de dieno conjugado o un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático utilizando un iniciador de polimerización que contiene un compuesto representado por las fórmulas químicas (1) o (2) anteriores y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, y un compuesto orgánico de litio.

<Iniciador de polimerización>

35 En la realización, se utiliza un iniciador de polimerización predeterminado que contiene un compuesto que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula y un compuesto orgánico de litio.

40 El iniciador de polimerización contiene un compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas (7) u (8) (descrito más adelante) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno (en una molécula), que se obtiene mediante la reacción de un compuesto que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula con un compuesto de litio orgánico, y puede contener un compuesto de litio orgánico que no tiene ningún átomo de nitrógeno. El compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas (7) u (8) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula se puede preparar previamente en un reactor predeterminado, o se puede producir simultáneamente con la polimerización o copolimerización o antes de las mismas suministrando un compuesto que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, y un compuesto orgánico de litio a un reactor para su utilización en la polimerización o copolimerización (descritas más adelante), y haciéndolos reaccionar.

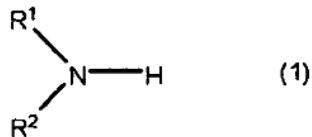
45

[Compuesto que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula]

Tal como el compuesto que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, se utiliza un compuesto representado por las siguientes fórmulas (1) o (2).

5

[Fórmula 23]



10 En la fórmula (1) anterior, R¹ y R², que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

15 Entre los ejemplos de los grupos representados por R¹ y R² se incluyen, sin que constituyan limitación, grupos metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, ciclopropilo, ciclohexilo, 3-fenil-1-propilo, isobutilo, decilo, heptilo y fenilo.

20 Entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula (1) anterior se incluyen, sin que constituyan limitación, dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, dipropilamina, diheptilamina, dihexilamina, dioctilamina, di-2-ethylhexilamina, didecilamina, etilpropilamina, etilbutilamina, etilbencilamina y metilfenetilamina. En tanto que se satisfagan las condiciones mencionadas anteriormente de la fórmula (1), compuestos análogos a estos pueden ser incluidos.

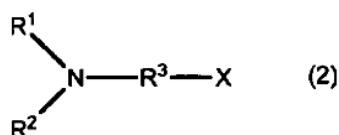
25 Desde el punto de vista de la reducción de la pérdida por histéresis de una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado descrito más adelante y la reducción del olor desagradable de un polímero basado en dieno conjugado modificado descrito más adelante, son preferentes dibutilamina y dihexilamina y la dibutil amina es más preferente.

30 En la fórmula (1) anterior, los grupos representados por R¹ y R² pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con el átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R¹ y R² son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.

35 En el caso en el que los grupos representados por R¹ y R² se unan, entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula (1) anterior se incluyen, sin que constituyan limitación, piperidina, hexametilenimina, azaciclooctano, 1,3,3-trimetil-6-azabiciclo[3.2.1]octano y 1,2,3,6-tetrahidropiridina. En tanto que se satisfagan las condiciones anteriores, se pueden incluir compuestos análogos a éstos.

40 Desde el punto de vista de la reducción de la pérdida por histéresis de una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado descrito más adelante y la reducción del olor desagradable de un polímero basado en dieno conjugado modificado descrito más adelante, son preferentes piperidina, hexametilenimina, azaciclooctano y 1,3,3-trimetil-6-azabiciclo [3.2.1]octano y, son más preferentes, la piperidina y la hexametilenimina.

[Fórmula 24]



45

En la fórmula (2) anterior, R¹ y R² son tal como se define en la fórmula (1) anterior; R³ es un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o bien un grupo representado por una cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5); y cuando R³ es un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa uno cualquiera de Cl, Br y I.

50

Desde el punto de vista de la reactividad y la interacción con una carga inorgánica tal como negro de carbón y sílice, el número de átomos de carbono de un grupo representado por R³ es preferentemente de 2 a 16 y, más preferentemente, de 3 a 10.

55

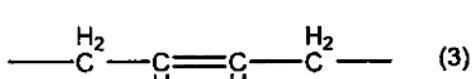
En este caso, entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula (2) anterior se incluyen, sin que constituyan limitación, 3-cloro-dimetilpropan-1-amina, 3-cloro-dietilpropan-1-amina, 3-cloro-dibutilpropan-1-amina, 3-cloro-dipropilpropan-1-amina, 3-cloro-diheptilpropan-1-amina, 3-cloro-dihexilpropan-1-amina, 3-cloro-propil-ethylhexan-

1-amina, 3-cloro-didecilpropan-1-amina, 3-cloro-etilpropan-1-amina, 3-cloro-etilbutan-1-amina, 3-cloro-etilpropan-1-amina, bencil-3-cloro-etilpropan-1-amina, 3-cloro-etilfenetilpropan-1-amina, 3-cloro-metilfenetilpropan-1-amina, 1-(3-cloropropil)piperidina, 1-(3-cloropropil)hexametilenimina, 1-(3-cloropropil)azaciclooctano, 6-(3-cloropropil)-1,3,3-trimetil-6-azabiciclo[3.2.1]octano, 1-(3-cloropropil)-1,2,3,6-tetrahidropiridina, 1-(3-bromopropil)hexametilenimina, 1-(3-yodopropil)hexametilenimina, 1-(3-clorobutil)hexametilenimina, 1-(3-cloropentil)hexametilenimina, 1-(3-clorohexil)hexametilenimina y 1-(3-chlorodecil)hexametilenimina. En tanto que se satisfagan las condiciones anteriores, se pueden incluir compuestos análogos a éstos.

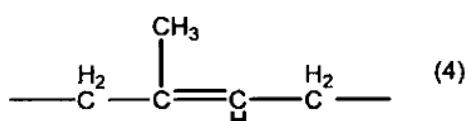
Desde el punto de vista de la reactividad y la interacción con una carga inorgánica tal como negro de carbón y sílice, son preferentes 3-cloro-dibutilpropan-1-amina y 1-(3-cloropropil)hexametilenimina y, son más preferentes, la 1-(3-cloropropil)piperidina y la 1-(3-cloropropil)hexametilenimina.

En la fórmula (2) anterior, cuando R^3 es un grupo representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5), X es un átomo de hidrógeno.

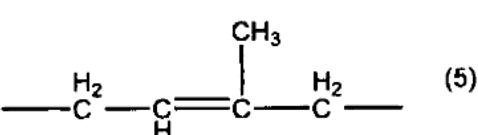
[Fórmula 25]



[Fórmula 26]



[Fórmula 27]



En este caso, entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula (2) anterior se incluyen, sin que constituyan limitación, N,N-dimetil-2-butenil-1-amina, N,N-dietil-2-butenil-1-amina, N,N-dibutil-2-butenil-1-amina, N,N-dipropil-2-butenil-1-amina, N,N-dihexil-2-butenil-1-amina, N,N-dietyl-2-butenil-1-amina, N,N-dioctil-2-butenil-1-amina, N,N-(di-2-etylhexil)-2-butenil-1-amina, N,N-didecil-2-butenil-1-amina, N,N-etylpropil-2-butenil-1-amina, N,N-etylbutil-2-butenil-1-amina, N,N-etylbenzil-2-butenil-1-amina, N,N-metilfenetil-2-butenil-1-amina, N,N-dimetil-2-metil-2-butenil-1-amina, N,N-dietil-2-metil-2-butenil-1-amina, N,N-dibutil-2-metil-2-butenil-1-amina, N,N-dipropil-2-metil-2-butenil-1-amina, N,N-dihexil-2-metil-2-butenil-1-amina, N,N-dimetil-3-metil-2-butenil-1-amina, N,N-dietil-3-metil-2-butenil-1-amina, N,N-dibutil-3-metil-2-butenil-1-amina, N,N-dipropil-3-metil-2-butenil-1-amina, N,N-dihexil-3-metil-2-butenil-1-amina, 1-(2-butenil)piperidina, 1-(2-butenil)hexametilenimina, 1-(2-butenil)azaciclooctano, 6-(2-butenil)-1,3,3-trimetil-6-azabiciclo[3.2.1]octano, 1-(2-butenil)-1,2,3,6-tetrahidropiridina, (2-metil-2-butenilo)hexametilenimina y (3-metil-2-butenil)hexametilenimina. En tanto que se satisfagan las condiciones anteriores, se pueden incluir compuestos análogos a éstos.

Desde el punto de vista de la reducción de la pérdida por histéresis de una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado que se describe más adelante, son preferentes N,N-dibutil-2-butenil-1-amina y 1-(2-butenil)hexametilenimina y, son más preferentes, la 1-(2-butenil)piperidina y 1-(2-butenil)hexametilenimina.

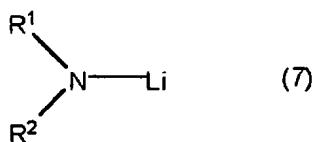
[Compuesto de litio orgánico]

Entre los ejemplos del compuesto orgánico de litio se incluyen, sin que constituyan limitación, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio, n-propil litio e isopropil litio.

[Compuesto de litio orgánico que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula]

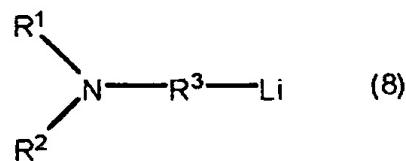
Tal como el compuesto de litio orgánico que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, que se obtiene mediante reacción de un compuesto que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula tal como se ha mencionado anteriormente y un compuesto orgánico de litio tal como se ha mencionado anteriormente, se puede utilizar un compuesto polimerizable por polimerización aniónica y representado por las siguientes fórmulas (7) u (8).

[Fórmula 28]



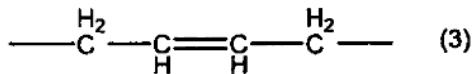
- 5 En la fórmula (7) anterior, R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.
- 10 Entre los ejemplos de grupos representados por R^1 y R^2 se incluyen, sin que constituyan limitación, los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, ciclopropilo, ciclohexilo, 3-fenil-1-propilo, isobutilo, decilo, heptilo y fenilo.
- 15 Entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula anterior (7) se incluyen, sin que constituyan limitación, dimetilamino litio, dietilamino litio, dibutilamino litio, dipropilamino litio, diheptilamino litio, dihexilamino litio, dioctilamino litio, di-2-ethylhexilamino litio, didecilamino litio, etilpropilamino litio, etilbutilamino litio, etilbencilamino litio y metilfenetilamino litio. En tanto que se satisfagan las condiciones anteriores, se pueden incluir compuestos análogos a éstos.
- 20 Desde el punto de vista de la solubilidad en un disolvente y la reducción de la pérdida por histéresis de una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado descrito más adelante, son preferentes dibutilamino litio y dihexilamino litio y, es más preferente, el dibutilamino litio.
- 25 En la fórmula (7) anterior, los grupos representados por R^1 y R^2 pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con el átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R^1 y R^2 son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.
- 30 En el caso en que los grupos representados por R^1 y R^2 se unan, entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula (7) se incluyen, sin que constituyan limitación, piperidino litio, hexametilénimino litio, azaciclooctil litio, 1,3,3-trimetil-6-azabiciclo[3.2.1]octil litio y 1,2,3,6-tetrahidropiridino litio. En tanto que se satisfagan las condiciones anteriores, se pueden incluir compuestos análogos a éstos.
- 35

[Fórmula 29]

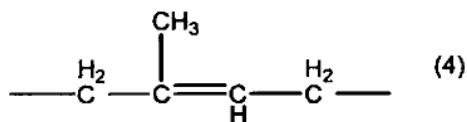


- 40 En la fórmula (8) anterior, R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.
- 45 R^3 es un grupo alquieno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo representado por una cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5).

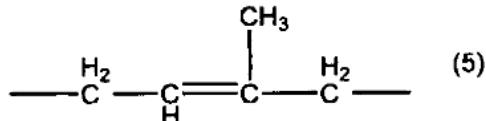
[Fórmula 30]



[Fórmula 31]



5 [Fórmula 32]



10 En el caso en que R^3 es un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, desde el punto de vista de la reactividad y la interacción con una carga inorgánica como negro de carbón y sílice, el número de átomos de carbono de R^3 es preferentemente 2 a 16, y más preferentemente de 3 a 10.

15 En el caso en que R^3 es un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula anterior (8) se incluyen, sin que constituyan limitación, (3-(dimetilamino)-propil) litio, (3-(dietilamino)-propil) litio, (3-(dipropilamino)-propil) litio, (3-(dibutilamino)-propil) litio, (3-(dipentilamino)-propil) litio, (3-(dihexilamino)-propil) litio, (3-(dioctilamino)-propil) litio, (3-(etilhexilamino)-propil) litio, (3-(didecilamino)-propil) litio, (3-(etilpropilamino)-propil) litio, (3-(etilbutilamino)-propil) litio, (3-(etilbencilamino)-propil) litio, (3-(metilfenetilamino)-propil) litio, (4-(dibutilamino)-butil) litio, (5-(dibutilamino)-pentil) litio, (6-(dibutilamino)-hexil) litio y (10-(dibutilamino)-decil) litio. En tanto que se satisfagan las condiciones anteriores, se pueden incluir compuestos análogos a éstos.

20 Desde el punto de vista de la reactividad y la interacción con un carga inorgánica tal como negro de carbón y sílice, es más preferente el (3-(dibutilamino)-propil) litio.

25 Si R^3 es un grupo representado por una cualquiera de las fórmulas (3) a (5), entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula anterior (8) se incluyen, sin que constituyan limitación, (4-(dimetilamino)-2-butenil) litio, (4-(dietilamino)-2-butenil) litio, (4-(dibutilamino)-2-butenil) litio, (4-(dipropilamino)-2-butenil) litio, (4-(diheptilamino)-2-butenil) litio, (4-(dihexilamino)-2-butenil) litio, (4-(dioctilamino)-2-butenil) litio, (4-(di-2-etylhexilamino)-2-butenil) litio, (4-(didecilamino)-2-butenil) litio, (4-(etilpropilamino)-2-butenil) litio, (4-(etilbutilamino)-2-butenil) litio, (4-(etilbencilamino)-2-butenil) litio, (4-(metilfenetilamino)-2-butenil) litio, (4-(dibutilamino)-2-metil-2-butenil) litio, (4-(dipropilamino)-2-metil-2-butenil) litio, (4-(diheptilamino)-2-metil-2-butenil) litio, (4-(dihexilamino)-2-metil-2-butenil) litio, (4-(dimetilamino)-3-metil-2-butenil) litio, (4-(dietilamino)-3-metil-2-butenil) litio, (4-(dihexilamino)-3-metil-2-butenil) litio, (4-(dipropilamino)-3-metil-2-butenil) litio, (4-(diheptilamino)-3-metil-2-butenil) litio, y (4-(dihexilamino)-3-metil-2-butenil) litio. En tanto que se satisfagan las condiciones anteriores, se pueden incluir compuestos análogos a éstos.

35 Desde el punto de vista de la reactividad como un iniciador de polimerización, son preferentes (4-(dimetilamino)-2-butenil) litio, (4-(dietilamino)-2-butenil) litio y (4-(dibutilamino)-2-butenil) litio y, es más preferente, el (4-(dibutilamino)-2-butenil) litio.

40 En la fórmula (8) anterior, los grupos representados por R^1 y R^2 pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con el átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R^1 y R^2 son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.

45 En el caso en el que los grupos representados por R^1 y R^2 se enlacen, entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula (8) se incluyen, sin que constituyan limitación, (3-(piperidino)-propil) litio, (3-(hexametileniminil)-propil) litio, (3-(heptametileniminil)-propil) litio, (3-(octametileniminil)-propil) litio, (3-(1,3,3-trimetil-6-azabiciclo[3.2.1]octil)-propil) litio, (3-(1,2,3,6-tetrahidropiridino)-propil) litio, (2-(hexametileniminil)-etil) litio, (4-(hexametileniminil)-butil) litio, (5-(hexametileniminil)-pentil) litio, (6-(hexametileniminil)-hexil) litio, (10-(hexametileniminil)-decil) litio, (4-(piperidino)-2-butenil) litio, (4-(hexametileniminil)-2-butenil) litio, (4-(heptametileniminil)-2-butenil) litio, (4-(octametileniminil)-2-butenil) litio, (4-(1,3,3-trimetil-6-azabiciclo[3.2.1]octil)-2-butenil) litio, (4-(1,2,3,6-tetrahidropiridino)-2-butenil) litio, (4-(hexametileniminil)-2-metil-2-butenil) litio y (4-(hexametileniminil)-3-metil-2-butenil) litio. En tanto que se satisfagan las condiciones anteriores, se pueden incluir compuestos análogos a éstos.

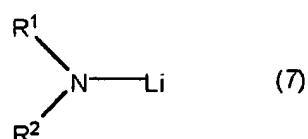
55 Desde el punto de vista de la reactividad y la interacción con un carga inorgánica tal como negro de carbón y sílice, son preferentes (3-(piperidino)-propil) litio, (3-(hexametileniminil)propil) litio, (3-(1,2,3,6 tetrahidropiridino)-propil) litio,

(4-(piperidino)-2-butenil) litio y (4-(hexametileniminil)-2-butenil) litio, y son más preferentes (3-(piperidino)-propil) litio, (4-(piperidino)-2-butenil) litio, (3-(hexametilenimina)-propil) litio y (4-(hexametilenimina)-2-butenil) litio.

5 [Procedimiento para preparar un compuesto de litio orgánico que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula]

10 Un compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas (7) u (8) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula se puede preparar previamente antes de la etapa de polimerización mencionada anteriormente. Como procedimiento de preparación, se puede aplicar un procedimiento conocido.

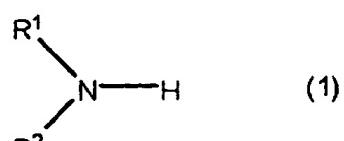
15 Se obtiene, por ejemplo, un compuesto de litio orgánico representado por la fórmula (7) siguiente y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, haciendo reaccionar un compuesto representado por la fórmula (1) siguiente y un compuesto orgánico de litio en un disolvente de hidrocarburo.



20 En la fórmula (7) anterior, R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

25 R^1 y R^2 pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con el átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R^1 y R^2 son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y puede tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.

[Fórmula 34]



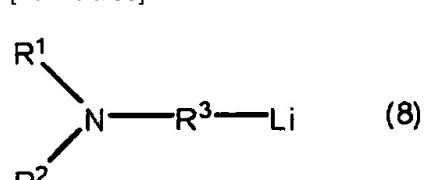
30 R^1 y R^2 son tal como se define en la fórmula anterior (7).

35 Como disolvente de hidrocarburo, se puede seleccionar un disolvente apropiado tal como hexano, ciclohexano y benceno.

35 La temperatura de reacción es preferentemente de 0 a 80°C. Desde el punto de vista de la productividad, la temperatura de reacción es preferentemente de 10 a 70°C.

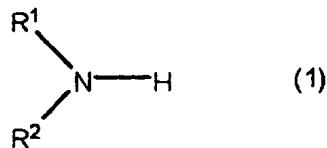
40 Un compuesto de litio orgánico que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula y representado por la fórmula (8) siguiente en la que R^3 es un grupo alquileno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, se obtiene mediante la preparación de un compuesto de amida de litio haciendo reaccionar, por ejemplo, una amina representada por la fórmula (1) siguiente y un compuesto orgánico de litio en un disolvente de hidrocarburo y posteriormente haciendo reaccionar un dihaluro de alquilo representado por la fórmula (9) siguiente con el compuesto de amida de litio y haciendo reaccionar además un compuesto orgánico de litio.

45 [Fórmula 35]



50 En la fórmula anterior (8), R^1 y R^2 son tal como se han definido en la fórmula (7) anterior, y cuando R^3 es un grupo alquileno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa uno cualquiera de Cl, Br y I.

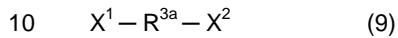
[Fórmula 36]



5

En la fórmula (1) anterior, R^1 y R^2 son tal como se han definido en la fórmula (7) anterior.

[Fórmula 37]



En la fórmula (9) anterior, X^1 y X^2 son átomos de halógeno de I, Br y Cl pero diferentes entre sí.

15 Si X^1 y X^2 son átomos de halógeno diferentes entre sí, se diferencian en reactividad. Aprovechando la diferente reactividad, se hace reaccionar en primer lugar un átomo de halógeno que tiene una reactividad elevada con un compuesto de amida de litio y posteriormente el átomo de halógeno restante se hace reaccionar con un compuesto orgánico de litio. De este modo se puede obtener un compuesto representado por la fórmula (8) anterior.

20 R^{3a} representa un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquíleno que tiene de 2 a 16 átomos de carbono y, más preferentemente, un grupo alquíleno que tiene de 3 a 10 átomos de carbono.

25 Entre los ejemplos de un compuesto representado por la fórmula anterior (9) se incluyen, sin que constituyan limitación, 1-bromo-3-cloropropano, 1-bromo-4-clorobutano, 1-bromo-5-cloropentano, 1-bromo-6-clorohexano, 1-bromo-10-clorodecano, 1-bromo-3-yodopropano, 1-bromo-4-yodobutano, 1-bromo-5-yodopentano, 1-bromo-6-yodohexano, 1-bromo-10-yododecano, 1-cloro-3-yodopropano, 1-cloro-4-yodobutano, 1-cloro-5-yodopentano, 1-cloro-6-yodohexano y 1-cloro-10-yododecano.

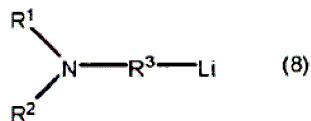
30 Desde el punto de vista de la reactividad y la seguridad, son preferentes 1-bromo-3-cloropropano, 1-bromo-4-clorobutano, 1-bromo-5-cloropentano, 1-bromo-6-clorohexano y 1-bromo-10-clorodecano y, son más preferentes, 1-bromo-3-cloropropano, 1-bromo-4-clorobutano y 1-bromo-6-clorohexano.

35 La temperatura de una reacción para preparar un compuesto de amida de litio utilizando un compuesto representado por la fórmula (1) anterior, un compuesto orgánico de litio y un disolvente de hidrocarburo es, preferentemente, de 0 a 80°C. Desde el punto de vista de la productividad, la temperatura es preferentemente de 10 a 70°C.

40 La temperatura de una reacción de un compuesto representado por la fórmula (9) anterior con el compuesto de amida de litio es preferentemente de -78 a 70°C y, más preferentemente, entre -50 y 50°C. La temperatura de una reacción de un compuesto orgánico de litio con el compuesto obtenido anteriormente es, preferentemente, de -78 a 70°C y, más preferentemente, entre, -50 y 50°C.

45 En el caso de un compuesto de litio orgánico que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula y representado por la fórmula (8) siguiente, en la que R^3 está representado por una cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5), el compuesto de litio orgánico representado por la fórmula (8) se puede sintetizar mediante las siguientes etapas (I) a (IV).

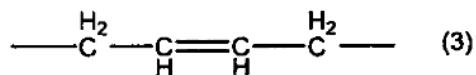
[Fórmula 38]



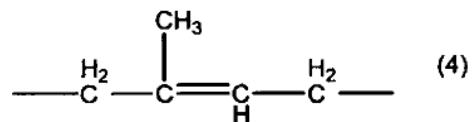
50

En la fórmula (8) anterior, R^1 y R^2 son tal como se define en la fórmula (7) anterior y R^3 está representado por una cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5).

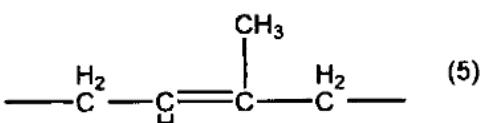
[Fórmula 39]



5 [Fórmula 40]



[Fórmula 41]



(I) Sintetizar un compuesto de amida de litio mediante la reacción de un compuesto representado por la fórmula (1) anterior y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula con un compuesto orgánico de litio en un disolvente de hidrocarburo.

- 15 (II) Hacer reaccionar el compuesto de amida de litio obtenido con butadieno o isopreno en un disolvente de hidrocarburo.
 (III) Inactivar el litio mediante la adición de un alcohol y destilar el producto obtenido a presión reducida.
 (IV) Hacer reaccionar el producto obtenido por destilación con un compuesto orgánico de litio en un disolvente de hidrocarburo.

20 La temperatura de la reacción en la etapa (I) para preparar un compuesto de amida de litio utilizando un compuesto representado por la fórmula (1) anterior, un compuesto orgánico de litio y un disolvente de hidrocarburo es, preferentemente, de 0 a 80°C. Desde el punto de vista de la productividad, la temperatura es preferentemente de 10 a 70°C.

25 Como el alcohol, se puede utilizar un alcohol conocido. Es preferente un alcohol que tenga un peso molecular bajo tal como metanol, etanol e isopropanol y, es más preferente el etanol.

30 Preferentemente, la temperatura de la reacción en la etapa (IV) es de 0 a 80°C y más preferentemente de 10 a 70°C.

35 En la preparación de un compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas (7) o (8) anteriores y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, se puede añadir un compuesto polar al sistema. Debido a esto, la producción del compuesto de litio que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula puede acelerarse y se puede obtener un efecto de solubilización en un disolvente de hidrocarburo.

40 Entre los ejemplos de compuesto polar se incluyen, una monoamina terciaria, una diamina terciaria y un éter de cadena lineal o cíclica.

Entre los ejemplos de la monoamina terciaria se incluyen, sin que constituyan limitación, compuestos tales como trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, 1,1-dimetoxitrimetilamina, 1,1-dietoxitrimetilamina, 1,1-dietoxitriethylamina, N,N-dimetilformamida diisopropilacetal y N,N-dimetilformamida diciclohexilacetal.

Entre los ejemplos de la diamina terciaria se incluyen, sin que constituyan limitación, compuestos tales como N,N,N',N'-tetrametildiaminometano, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropanodiamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminobutano, N,N,N',N'-tetrametildiaminopentano, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, dipiperidinopentano y dipiperidinoetano.

Entre los ejemplos del éter de cadena lineal se incluyen, sin que constituyan limitación, dimetil éter, dietil éter, etilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dimetil éter y tetraetilen dimetil éter.

50

Entre los ejemplos del éter cíclico se incluyen, sin que constituyan limitación, compuestos tales como tetrahidrofurano, bis(2-oxoranil)etano, 2,2-bis(2-oxoranil)propano, 1,1-bis(2-oxoranil) etano, 2,2-bis(2-oxoranil) butano, 2,2-bis (5-metil-2-oxoranil)propano, y 2,2-bis(3,4,5-trimetil-2-oxoranil)propano.

5 De entre los compuestos polares, desde el punto de vista de la aceleración de la producción y el efecto de solubilización en un hidrocarburo de un compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas (7) o (8) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, son preferentes las monoaminas terciarias, es decir, trimetilamina y trietilamina, las diaminas terciarias, es decir, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina y los éteres cíclicos, es decir, tetrahidrofurano y 2,2-bis(2-oxoranil)propano.

10 Los compuestos polares se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más.

Además, cuando se añade un compuesto polar en la preparación de un compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas (7) o (8) anteriores y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, el compuesto polar se añade preferentemente en una relación dentro del intervalo de 30 a 50.000 ppm y, más preferentemente, dentro del intervalo de 200 a 20.000 ppm, en base al disolvente a utilizar para la preparación.

20 Para acelerar la reacción y ejercer suficientemente un efecto de solubilización en un disolvente, el compuesto polar se añade preferentemente en una proporción de 30 ppm o más. En consideración del ajuste libre de una microestructura en la etapa de polimerización posterior y la separación de un disolvente de polimerización en una etapa de recuperación de disolvente después de la polimerización para purificar el disolvente, un compuesto polar se añade preferentemente en una proporción de 50.000 ppm o menos.

25 <Polimerización o copolimerización>

30 Un polímero basado en dieno conjugado antes de la modificación se puede obtener mediante la polimerización de un compuesto de dieno conjugado o mediante la copolimerización de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático, utilizando un iniciador de polimerización que contiene un compuesto representado por las fórmulas (1) o (2) anteriores y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula y un compuesto orgánico de litio. Téngase en cuenta que el iniciador de polimerización anterior puede contener un compuesto de litio orgánico que no contiene ningún átomo de nitrógeno.

35 En la etapa de polimerización, un compuesto orgánico de litio representado por las fórmulas (7) o (8) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula se prepara previamente en un reactor predeterminado y se suministra a un reactor, en el que se va a realizar la polimerización de un compuesto de dieno conjugado o la copolimerización de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático y se somete a una reacción de polimerización. Alternativamente, un compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas (7) o (8) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula se prepara en un reactor para llevar a cabo la polimerización o copolimerización (descritas más adelante) y a partir de ese momento, los monómeros predeterminados (un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático) se suministran al reactor para llevar a cabo una reacción de polimerización o copolimerización. Alternativamente además, la preparación de un iniciador de polimerización y la polimerización o copolimerización de los monómeros puede llevarse a cabo simultáneamente en un reactor para polimerización o copolimerización (descritas más adelante).

40 45 Los iniciadores de la polimerización, cuando se utiliza un compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas (7) o (8) anteriores y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula, se pueden utilizar solos o como una mezcla de dos o más.

50 Un polímero basado en dieno conjugado se puede polimerizar en un procedimiento de polimerización tal como un proceso por lotes o en un proceso en continuo, que se lleva a cabo en un único reactor o en un reactor que comprende dos o más reactores conectados uno con el otro.

55 [Compuesto de dieno conjugado]

60 65 El compuesto de dieno conjugado no está particularmente limitado, siempre y cuando se trate de un monómero polimerizable. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 1,3-heptadieno y 1,3-hexadieno.

Entre ellos, 1,3-butadieno e isopreno son preferentes desde el punto de vista de la disponibilidad industrial. Estos se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más.

70 Si un aleno, un acetileno y similares están contenidos como impurezas en un compuesto de dieno conjugado que se utiliza en una etapa de polimerización, se puede inhibir la reacción de modificación (descrita más adelante). Por lo tanto, la concentración total (en masa) de estas impurezas contenidas es, preferentemente, 200 ppm o menos, más preferentemente, 100 ppm o menos y, aún más preferentemente, 50 ppm o menos. Entre los ejemplos de aleno se incluyen propadieno y 1,2-butadieno. Entre los ejemplos de acetileno se incluyen etil acetileno y vinil acetileno.

[Compuesto de vinilo aromático]

5 El compuesto de vinilo aromático no está particularmente limitado en tanto que sea un monómero copolimerizable con un compuesto de dieno conjugado. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen estireno, p-metilestireno, α-metilestireno, viniletilbenceno, vinilxileno, vinilnaftaleno y difeniletileno.

10 De estos, es preferente el estireno desde el punto de vista de la disponibilidad industrial. Estos se pueden utilizar solos o en combinación con dos o más.

[Compuesto vinílico aromático multifuncional]

15 En la etapa de polimerización de un polímero basado en dieno conjugado antes de la modificación, un compuesto de vinilo aromático multifuncional se puede utilizar simultáneamente con un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático o en medio de la polimerización. Debido a esto, se puede controlar el grado de ramificación de una cadena molecular y se puede prevenir el flujo en frío.

20 Como compuesto de vinilo aromático multifuncional se menciona, por ejemplo, divinilbenceno.

[Disolvente]

Una reacción de polimerización de un polímero basado en dieno conjugado se lleva a cabo preferentemente en un disolvente.

25 Entre los ejemplos del disolvente se incluyen, sin que constituyan limitación, disolventes de hidrocarburo tal como un hidrocarburo saturado y un hidrocarburo aromático. Entre los ejemplos específicos de los mismos se incluyen hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano y heptano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; y un hidrocarburo que comprende una mezcla de éstos.

[Tratamiento de las impurezas en la materia prima]

30 El compuesto de dieno conjugado, el compuesto de vinilo aromático y el disolvente de polimerización, tal como se han mencionado anteriormente, se pueden someter, cada uno independientemente o como una mezcla de los mismos en solución, a un tratamiento para la inactivación de impurezas tales como un aleno y un acetileno, haciéndolos reaccionar con un compuesto organometálico, antes de una reacción de polimerización. Debido al tratamiento, la inhibición de la polimerización con las impurezas se puede prevenir y se obtiene un gran número de extremos activos de polímeros. Como resultado, se puede alcanzar una distribución de pesos moleculares más aguda del polímero y se tiende a obtener una proporción de modificación elevada. Por esta razón, es preferente el tratamiento (eliminación) de impurezas.

[Compuesto polar]

45 En la reacción de polimerización de un polímero basado en dieno conjugado, se puede añadir un compuesto polar.

50 La copolimerización aleatoria de un compuesto de vinilo aromático y un compuesto de dieno conjugado se puede realizar en presencia del compuesto polar, que también se puede utilizar como un agente de vinilación para controlar una microestructura de un fragmento de dieno conjugado, y además es eficaz para mejorar, por ejemplo, una reacción de polimerización.

55 Entre los ejemplos del compuesto polar se incluyen, sin que constituyan limitación particular, éteres tales como tetrahidrofurano, éter dietílico, dioxano, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dibutil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dibutil éter, dimetoxibenceno y 2,2-bis(2-oxoranil)propano; compuestos de aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina, dipiperidinoetano, trimetilamina, trietilamina, piridina y quinuclidina; compuestos de alcóxido metálico alcalino tales como terc-amilato potásico, terc-butirato potásico, terc-butirato sódico y amilato sódico; y compuestos de fosfina tales como trifenilfosfina.

60 Estos compuestos polares se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más.

65 La cantidad de compuesto polar que se va a utilizar no está particularmente limitada y se puede seleccionar dependiendo del propósito y similares. Preferentemente, la cantidad a utilizar en base a 1 mol de un iniciador de polimerización es, de forma general, de 0,01 a 100 moles.

65 Un compuesto polar de este tipo (agente de vinilación) se puede utilizar en una cantidad apropiada como un regulador para una microestructura de un fragmento de dieno conjugado de un polímero, dependiendo de la cantidad deseada de enlaces de vinilo. Muchos compuestos polares también tienen un efecto de aleatorización

eficaz en la copolimerización de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático, y se pueden utilizar para ajustar la distribución de un compuesto de vinilo aromático y se utilizan como un agente para ajustar la cantidad de bloque de estireno. Como un procedimiento para la aleatorización de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático se puede utilizar, por ejemplo, un procedimiento de adición intermitente de 1,3-butadieno en partes durante la copolimerización, tal como se describe en la patente japonesa abierta a inspección pública No. S59-140211.

[Temperatura de polimerización]

10 La temperatura de polimerización no está particularmente limitada, siempre y cuando una polimerización aniónica viva avance a la temperatura. Desde el punto de vista de la productividad, la temperatura de polimerización es preferentemente de 0°C o superior. Desde el punto de vista de asegurar que la cantidad de modificador va a reaccionar con un extremo activo después de la finalización de la polimerización, la temperatura de polimerización es preferentemente de 120°C o inferior.

15 <Forma de polimerización de polímero basado en dieno conjugado>

20 En la realización, es preferente obtener un polímero basado en dieno conjugado a través del crecimiento por una reacción de polimerización aniónica utilizando un compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas (7) o (8) anteriores y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula como un iniciador de la polimerización. Particularmente, es más preferente que un polímero basado en dieno conjugado sea un polímero que tiene un extremo activo obtenido a través de una reacción de crecimiento por polimerización de aniones vivos. Debido a esto, puede ser obtenido un polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene una alta proporción de modificación.

25 <Hydrogenación>

30 El polímero basado en dieno conjugado obtenido en la etapa de polimerización mencionada anteriormente se puede hidrogenar posteriormente en un disolvente inactivo para convertir de este modo todos o algunos de los dobles enlaces en hidrocarburos saturados. En este caso, la resistencia al calor y resistencia a la intemperie se mejoran, y se puede prevenir el deterioro de un producto en el caso de procesamiento a temperatura elevada. Como resultado, el polímero basado en dieno conjugado modificado puede proporcionar un rendimiento más excelente en varias utilizaciones, incluyendo la utilización en automóviles.

35 Más específicamente, la proporción de hidrogenación de dobles enlaces insaturados (es decir, "proporción de hidrogenación") derivados de un compuesto de dieno conjugado se puede elegir arbitrariamente dependiendo del propósito y no está particularmente limitada.

40 Cuando se utiliza un polímero basado en dieno conjugado modificado como un caucho vulcanizado, es preferente que los dobles enlaces del fragmento de dieno conjugado permanezcan parcialmente. Desde el punto de vista de este hecho, la proporción de hidrogenación de la fracción de dieno conjugado de un polímero es, preferentemente, del 3 al 70%, más preferentemente, del 5 al 65% y, aún más preferentemente, del 10 al 60%.

45 Teniendo esto en cuenta, en un copolímero de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático, la proporción de hidrogenación de un doble enlace aromático derivado del compuesto de vinilo aromático, no está particularmente limitada. La proporción de hidrogenación es preferentemente del 50% o menos, más preferentemente, del 30% o menos, y aún más preferentemente, del 20% o menos. La proporción de hidrogenación se puede obtener con un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN).

50 El procedimiento de hidrogenación no está particularmente limitado, y se puede utilizar un procedimiento conocido.

Entre los ejemplos de un procedimiento de hidrogenación especialmente adecuado se incluyen un procedimiento de venteo de hidrógeno gaseoso en una solución de polímero en presencia de un catalizador.

55 Entre los ejemplos del catalizador se incluyen un catalizador heterogéneo que tiene un metal noble soportado sobre una sustancia inorgánica porosa; y un catalizador homogéneo tal como un catalizador obtenido solubilizando una sal de, por ejemplo, níquel y cobalto y haciéndola reaccionar con, por ejemplo, aluminio orgánico, y un catalizador que utiliza un metaloceno, tal como titanoceno. De entre ellos, un catalizador de titanoceno es particularmente preferente, dado que se pueden seleccionar condiciones de hidrogenación suaves. Además, un grupo aromático se puede hidrogenar utilizando un catalizador que tiene un metal noble soportado sobre el mismo.

60 Entre los ejemplos específicos del catalizador de hidrogenación se incluyen (1) catalizadores de hidrogenación heterogéneos de tipo soportado, que tienen un metal tal como Ni, Pt, Pd y Ru soportado sobre carbono, sílice, alúmina, tierra de diatomeas o similares; (2) los denominados catalizadores de hidrogenación de tipo Ziegler en los que se utiliza una sal de un ácido orgánico de Ni, Co, Fe y Cr o una sal de metal de transición tal como una sal de acetil acetona y un agente reductor tal como aluminio orgánico; y (3) los denominados complejos organometálicos

tales como compuestos organometálicos de Ti, Ru, Rh y Zr. Se pueden utilizar los catalizadores de hidrogenación tal como los que se describen, por ejemplo, en la publicaciones de patente japonesa Nos. 42- 8704, 43-6636, 63-4841, 1-37970, 1-53851 y 2-9041 y la patente japonesa abierta a inspección pública No. 8-109219. Entre los ejemplos de un catalizador de hidrogenación preferente se incluyen una mezcla de reacción de un compuesto de titanoceno y un compuesto de metal orgánico reducible.

5 <Microestructura del polímero basado en dieno conjugado y las propiedades del mismo>

10 [Cantidad de dieno conjugado enlazado]

10 La cantidad de dieno conjugado enlazado en el polímero basado en dieno conjugado obtenido en la etapa de polimerización no está particularmente limitada. Preferentemente, la cantidad es del 50 al 100% en masa y, más preferentemente, del 60 al 80% en masa.

15 [Cantidad de vinilo aromático enlazado]

15 La cantidad de vinilo aromático en el polímero basado en dieno conjugado obtenido en la etapa de polimerización no está particularmente limitada. Preferentemente, es del 0 al 50% en masa y, más preferentemente, del 20 al 40% en masa.

20 Si la cantidad de dieno conjugado enlazado y la cantidad de vinilo aromático se encuentran dentro de los intervalos respectivos anteriores, se puede obtener un vulcanizado que tiene posteriormente una excelente equilibrio entre la propiedad de baja pérdida por histéresis y resistencia al deslizamiento en mojado, y resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura satisfactorias.

25 En la presente memoria descriptiva, la cantidad de vinilo aromático puede ser determinada por absorbancia ultravioleta de un grupo fenilo. A partir de la cantidad enlazada, se puede obtener además la cantidad de dieno conjugado enlazado. Más específicamente, la medición se puede hacer por el procedimiento según los ejemplos (descrito más adelante).

30 [Cantidad de enlace vinilo]

30 La cantidad de enlace vinilo en una unidad de enlace de dieno conjugado no está particularmente limitada. Preferentemente, la cantidad de enlace es del 10 al 75% molar y, más preferentemente, del 25 al 65% molar.

35 Si la cantidad de enlace vinilo se encuentra dentro del intervalo anterior, se puede obtener un vulcanizado que tiene posteriormente un excelente equilibrio entre las propiedades de baja pérdida de histéresis y resistencia al deslizamiento en mojado y resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura satisfactorias.

40 En la presente memoria descriptiva, cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado es un copolímero de butadieno y estireno, la cantidad de enlace vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en una unidad de enlace de butadieno se puede obtener por el procedimiento de Hampton (R.R. Hampton, Química Analítica ("Analytical Chemistry"), 21, 923 (1949)).

45 [Estructura del polímero]

45 El polímero basado en dieno conjugado puede ser un copolímero aleatorio y un copolímero de bloques. Entre los ejemplos del copolímero aleatorio se incluyen un copolímero aleatorio de isopreno-butadieno, un copolímero aleatorio de butadieno-estireno, un copolímero aleatorio de isopreno-estireno y un copolímero aleatorio de butadieno-isopreno-estireno.

50 Entre los ejemplos de la distribución de la composición de los monómeros individuales en una cadena de copolímero se incluyen, sin que constituyan una limitación particular, un copolímero completamente aleatorio cuya composición está cerca de una composición estadísticamente aleatoria y un copolímero aleatorio cónico (gradiente) que tiene una distribución de la composición cónica. En el caso del modo de enlace de un dieno conjugado, tal como enlaces 1,4 y 1,2, una distribución de la composición puede ser uniforme o no uniforme.

55 Entre los ejemplos de copolímero de bloques se incluyen un copolímero dibloque formado por dos bloques, un copolímero tribloque formado por tres bloques y un copolímero tetrabloque formado por cuatro bloques. Suponiendo que un bloque que comprende un compuesto de vinilo aromático tal como estireno esté representado, por ejemplo, por "S", un bloque que comprende un compuesto de dieno conjugado tal como butadieno o isopreno y/o un bloque que comprende un copolímero entre un compuesto de vinilo aromático y un compuesto de dieno conjugado está representado por "B", los copolímeros de bloque se pueden expresar como un copolímero de dibloque S-B, un copolímero de tribloque S-B-S y un copolímero de tetrabloque S-B-S-B.

65

En la fórmula anterior, no siempre es necesario que la frontera entre los bloques sea distintiva. Por ejemplo, cuando el bloque B es un copolímero de un compuesto vinílico aromático y un compuesto de dieno conjugado, el compuesto de vinilo aromático en el bloque B puede estar distribuido uniformemente o distribuido de una manera cónica. Además, en el bloque B, pueden estar presentes de forma conjunta una pluralidad de fragmentos en los que un compuesto de vinilo aromático se distribuye de manera uniforme y/o una pluralidad de fragmentos en los que un compuesto de vinilo aromático se distribuye de una manera cónica. Además, una pluralidad de segmentos con contenidos diferentes de un compuesto de vinilo aromático puede estar presente conjuntamente en el bloque B. Cuando una pluralidad de bloques S y una pluralidad de bloques B están presentes en un copolímero, los elementos constitutivos, tales como pesos moleculares y composiciones de las mismos pueden ser los mismos o diferentes.

[Temperatura de transición vítrea del polímero basado en dieno conjugado]

Si las microestructuras (cantidades individuales enlazadas en el copolímero de dieno conjugado modificado mencionado anteriormente) se encuentran dentro de los intervalos anteriores y la temperatura de transición vítrea del copolímero está comprendida en el rango de -45°C a -15°C, se pueden obtener un vulcanizado que tiene posteriormente un excelente equilibrio entre la baja propiedad de pérdida de histéresis y resistencia al deslizamiento en húmedo. La temperatura de transición vítrea se puede obtener registrando una curva de DSC, mientras se aumenta la temperatura dentro de un intervalo predeterminado según la norma ISO 22768: 2006, y determinando un pico superior (punto de inflexión) de una curva diferencial DSC tal como una temperatura de transición vítrea.

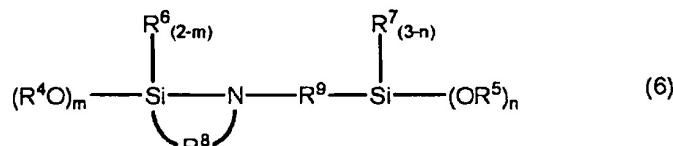
[Cadena de vinilo aromático del polímero basado en dieno conjugado]

Si el polímero basado en dieno conjugado en la realización es un copolímero de vinilo aromático-dieno conjugado, es preferente que el número de bloques en los que se forma una cadena de 30 o más unidades de vinilo aromático, sea bajo o cero. Específicamente, cuando un copolímero es un copolímero de butadieno-estireno, el polímero se descompone para analizar la cantidad de poliestireno insoluble en metanol mediante un procedimiento conocido, es decir, el procedimiento de Kolthoff (procedimiento descrito en I. M. KOLTHOFF y otros, J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)). Según el procedimiento conocido, la proporción de un bloque que comprende cadenas que comprenden 30 o más unidades de vinilo aromático es, preferentemente, del 5% en masa o menos y, más preferentemente, del 3% en masa o menos, basado en la cantidad total del polímero.

(Etapa de modificación)

En la etapa de modificación, un compuesto (modificador) representado por la siguiente fórmula (6) se hace reaccionar con un extremo activo del polímero basado en dieno conjugado obtenido en la etapa de polimerización mencionado anteriormente, para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado.

[Fórmula 42]



En la fórmula (6) anterior, R⁴ a R⁷ representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono; R⁸ representa un grupo alquíleno que tiene de 3 a 10 átomos de carbono; R⁹ representa un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; m es un número entero de 1 ó 2; y n es un número entero de 2 ó 3.

En un compuesto (modificador) representado por la fórmula anterior (6), es preferente que m sea 2 y n sea 3. Debido a esto, aumenta la reactividad entre el grupo funcional del modificador y una carga inorgánica tal como sílice y mejora el equilibrio entre la eficiencia de consumo de combustible y el rendimiento de adherencia en húmedo del vulcanizado resultante, así como mejora la capacidad de procesamiento.

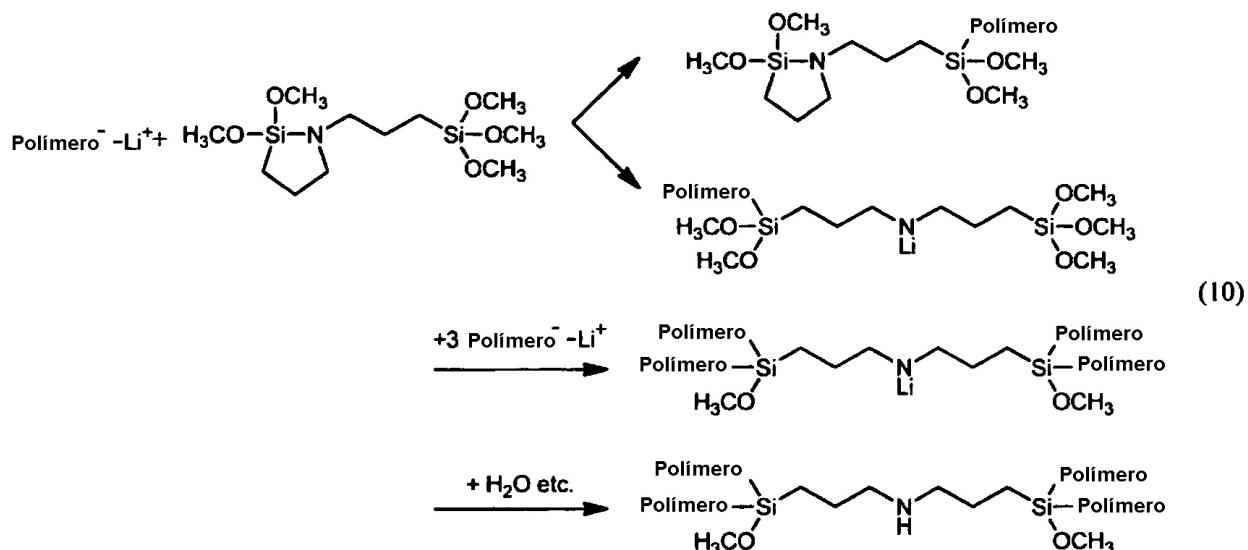
Entre los ejemplos del modificador representado por la fórmula (6) anterior se incluyen, sin que constituyan limitación, 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2,2-dietoxi-1-(3-trietoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2,2-dimetoxi-1-(4-trimetoxisililbutil)-1-aza-2-silaciclohexano, 2,2-dimetoxi-1-(5-trimetoxisilipentil)-1-aza-2-silacloheptano, 2,2-dimetoxi-1-(3-dimetoximetilsililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2,2-dietoxi-1-(3-dietoxietilsililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2-metoxi,2-metil-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2-etoxi,2-ethyl-1-(3-trietoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2-metoxi,2-metil-1-(3-dimetoximetilsililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, y 2-etoxi,2-ethyl-1-(3-dietoxietilsililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano.

De entre ellos, desde el punto de vista de la reactividad y la interacción entre un grupo funcional de un modificador y una carga inorgánica tal como sílice, y la capacidad de procesamiento, es preferente un compuesto en el que m es 2

y n es 3. Específicamente, son preferentes 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano y 2,2-dietoxi-1-(3-trietoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano.

- 5 La temperatura y el tiempo de una reacción del modificador mencionado anteriormente y un extremo activo de un polímero no están particularmente limitados. Preferentemente, la reacción se realiza de 0 a 120°C durante 30 segundos o más.
- 10 En el modificador anteriormente mencionado, es preferente que el número total de moles de grupos alcoxi enlazados a grupos sililo de un compuesto representado por la fórmula (6) anterior, esté comprendido preferentemente en el intervalo de 0,6 a 3 veces el número de moles del litio que constituye el iniciador de polimerización tal como el que se ha mencionado anteriormente, más preferentemente, dentro del intervalo de 0,8 a 2,5 veces y, más preferentemente, dentro del intervalo de 0,8 a 2 veces.
- 15 Para que el polímero basado en dieno conjugado modificado tenga una proporción de modificación suficiente, el número total de moles es, preferentemente, de 0,6 veces o más. Para mejorar la capacidad de procesamiento, es preferente que los extremos de polímero se acoplen mutuamente para obtener un componente de polímero ramificado. Al considerar esto en combinación con el coste de un modificador, el número total de moles es, preferentemente, de 3 veces o menos.
- 20 En el procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, después de que se realiza la etapa de modificación mencionada anteriormente, si es necesario, puede añadirse un inactivador, un neutralizador y similares a una solución del polímero basado en dieno conjugado modificado.
- 25 Entre los ejemplos del inactivador se incluyen, sin que constituyan limitación, agua; alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol.
- 30 Entre los ejemplos del neutralizador se incluyen, sin que constituyan limitación particular, los ácidos carboxílicos tales como ácido esteárico, ácido oleico y ácido versálico; una solución acuosa de ácido inorgánico; y gas de ácido carbónico.
- 35 (Etapa de desolvatación)
- Como un procedimiento para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización a partir de una solución de polímero, se puede utilizar un procedimiento conocido.
- 40 Por ejemplo, se obtiene un polímero basado en dieno conjugado modificado mediante la separación de un disolvente por ejemplo, por arrastre de vapor, obteniendo el polímero resultante por filtración, y deshidratando y secando el polímero; o mediante la concentración de una solución de polímero en un tanque de lavado y la vaporización de un disolvente por ejemplo, un extrusor de venteo o directamente mediante, por ejemplo, un secador de tambor.
- 45 [Polímero basado en dieno conjugado modificado]
- (Estructura)
- 50 En la etapa de modificación mencionada anteriormente, es suficiente si un polímero basado en dieno conjugado modificado se puede obtener mediante reacción de un extremo activo del copolímero de dieno conjugado obtenido en la etapa de polimerización y un modificador representado por la fórmula anterior (6), y la función del mismo se puede estimar tal como se describe a continuación.
- 55 Por ejemplo, cuando se utiliza un compuesto de aza-silano que tiene una estructura cíclica tal como 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano como un modificador, un extremo activo de un polímero basado en dieno conjugado se hace reaccionar con el grupo alcoxisililo o una parte de enlace Si-N del modificador para formar un enlace de un extremo de polímero basado en dieno conjugado y Si (véase, la fórmula (10) siguiente).
- 60 Por ejemplo, cuando 4 moles de un extremo activo de un polímero basado en dieno conjugado se hacen reaccionar con el modificador (1 mol), se pueden obtener polímeros basados en dieno conjugado modificados representados por la fórmula (10) siguiente, en los que se acoplan 4 cadenas moleculares.
- 65 Además, mediante una reacción con un alcohol, agua o similar, se forma un grupo amino secundario. Utilizando un polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene un grupo amino secundario de este tipo y un grupo alcoxisililo, posiblemente el vulcanizado resultante adquirirá un equilibrio excelente entre la propiedad de baja pérdida por histéresis y resistencia al deslizamiento en húmedo, resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura en la práctica suficientes, y excelente capacidad de procesamiento.
- 70 Téngase en cuenta que la función de la realización no se limita a los ejemplos mencionados anteriormente.

[Fórmula 43]



5 Cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido en la etapa de modificación anterior tiene un grupo funcional que contiene un átomo de nitrógeno en un extremo de iniciación de la polimerización, cuando se utiliza un polímero basado en dieno conjugado modificado de este tipo, el vulcanizado resultante tiene un excelente equilibrio entre la eficiencia de consumo de combustible y la resistencia al deslizamiento en húmedo y una excelente resistencia a la abrasión y capacidad de procesamiento.

10 Cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido en la etapa de modificación anterior tiene un grupo amino secundario único y, como mínimo, un grupo alcoxisisilo, cuando se utiliza un polímero basado en dieno conjugado modificado de este tipo, el vulcanizado resultante tiene un excelente equilibrio entre la propiedad de baja pérdida de histéresis y la resistencia al deslizamiento en húmedo, suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura en la práctica, y excelente capacidad de procesamiento.

15 Cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido en la etapa de modificación anterior tiene de 1 a 6 estructuras ramificadas, el polímero basado en el dieno conjugado modificado y la composición del polímero basado en dieno conjugado modificado tienen una excelente capacidad de procesamiento. Desde el punto de vista de esto, el polímero tiene más preferentemente de 1 a 4 estructuras ramificadas.

20 <La cantidad de polímero que tiene un componente de grupo funcional (proporción de modificación)>

25 En la etapa de modificación, desde el punto de vista de la obtención de un vulcanizado que tiene un excelente equilibrio entre la propiedad de baja pérdida por histéresis y resistencia al deslizamiento en húmedo y suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura en la práctica, un polímero basado en dieno conjugado modificado se produce preferentemente de modo que la proporción (proporción de modificación) de un polímero que tiene un componente de grupo funcional (polímero que tiene, como mínimo, uno de los extremos modificados) es preferentemente, del 50% en masa o más, más preferentemente del 80% en masa o más, más preferentemente del 90% en masa o más, y aún más preferentemente del 95% en masa.

30 La proporción de modificación del polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido por el procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, se refiere a la proporción de un polímero que tiene un componente de grupo funcional, que se obtiene por la cantidad de adsorción en una columna cargada con partículas de sílice y que se utiliza en la medición de cromatografía de permeación en gel (GPC). El momento en el que se determina una proporción de modificación es después de la etapa de modificación y después de que se inactive un extremo activo.

35 40 Como un procedimiento para cuantificar un polímero que tiene un componente de grupo funcional, se puede aplicar un procedimiento cromatográfico, por el cual un componente modificado que contiene un grupo funcional puede ser separado de un componente no modificado. Entre los ejemplos del procedimiento que utiliza la cromatografía se incluyen un procedimiento de cuantificación utilizando una columna de GPC cargada con una sustancia polar, tal como sílice que adsorbe un componente de grupo funcional, como relleno. En este procedimiento, la cuantificación se puede hacer por comparación basada en un componente no adsorbible utilizado como estándar interno.

<Peso molecular del polímero basado en dieno conjugado modificado>

- 5 El peso molecular del polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización (peso molecular promedio en peso: un equivalente de poliestireno) es preferentemente de 30.000 a 2.000.000 y, más preferentemente, de 50.000 a 1.500.000, desde el punto de vista de capacidad de procesamiento y rendimiento, tal como la propiedad de tracción de una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado (descrita más adelante).
- 10 La distribución de pesos moleculares (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) es preferentemente de 1,0 a 3,0 y, más preferentemente, 1,1 a 2,0 desde el punto de vista de la capacidad de procesamiento y reducción de la pérdida por histéresis de una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado (descrita más adelante).
- 15 El peso molecular promedio en peso se puede obtener, por ejemplo, mediante la obtención de un cromatograma por GPC utilizando tres columnas cargadas con gel de poliestireno como carga de relleno y mutuamente conectados, y mediante la obtención computacional de un peso molecular basado en una curva de calibración de poliestireno estándar.
- 20 Específicamente, la medición se puede realizar utilizando tetrahidrofurano (THF) como eluyente; y, como las columnas, una columna de seguridad: columna de seguridad TSK HHR-H (fabricada por Tosoh Corporation), columna: TSK gel G6000HHR, gel TSK G5000HHR, gel TSK G4000HHR (fabricadas por Tosoh Corporation); en las condiciones: una temperatura de horno de 40°C, una velocidad de flujo de THF de 1,0 ml/minuto, y utilizando un detector RI (HLC8020 fabricado por Tosoh Corporation).
- 25 Es preferente que cuando una muestra es un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha (1 o más y menos de 1,8), se disuelvan 10 mg de la muestra en 20 ml de THF, mientras que cuando una muestra es un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares amplia (1,8 o más), 20 mg de la muestra se disuelvan en 20 ml de THF, y se inyecten 20 µl para la medición.
- 30 (Aditivos)
- <Estabilizante de caucho>
- 35 Es preferente que un estabilizante de caucho se añada a un polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, desde el punto de vista de la prevención de la generación de gel después de la polimerización y la mejora de la estabilidad durante el procesamiento.
- 40 El estabilizante de caucho no está particularmente limitado y se puede utilizar un estabilizante de caucho conocido. Por ejemplo, son preferentes antioxidantes tales como 2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno (BHT), n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-tertbutilfenol) propionato y 2-metil-4,6-bis [(octiltio)metil]fenol.
- <Aceite extendedor>
- 45 Para mejorar aún más la capacidad de procesamiento del polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, si es necesario, puede añadirse aceite extendedor al copolímero de dieno conjugado modificado.
- 50 Un procedimiento para la adición de aceite extensor a un polímero basado en dieno conjugado modificado no está particularmente limitado. Es preferente un procedimiento de adición de aceite extendedor a una solución de polímero, mezcla para obtener una solución de copolímero extendido con aceite y eliminación de un disolvente.
- 55 Entre los ejemplos del aceite extendedor se incluyen, sin que constituyan limitación, aceite aromático, aceite nafténico y aceite de parafina. De entre ellos, desde el punto de vista de la seguridad medioambiental, la prevención de la liberación de aceite, y la propiedad de agarre en húmedo, es preferente un aceite aromático sustituido que contiene 3% en masa o menos de un componente aromático policíclico (PCA) extraído de acuerdo con el Procedimiento IP346.
- 60 Entre los ejemplos del aceite aromático sustituto se incluyen TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y MES (solvato de extracción suave) que se muestran en Kautschuk Gummi Kunststoffe 52 (12) 799 (1999) y RAE (extractos aromáticos residuales).
- La cantidad de aceite extendedor que se va a añadir no está particularmente limitada. La cantidad que se va a añadir es, de forma general, de 10 a 60 partes en masa en base a 100 partes en masa del polímero basado en dieno conjugado modificado y, preferentemente, de 20 a 37,5 partes en masa.

[Composición de polímero basado en dieno conjugado modificado]

La composición de polímero basado en dieno conjugado modificado, según la realización, contiene 100 partes en masa de un componente de caucho que contiene 20 partes en masa o más del polímero basado en dieno conjugado modificado, según la realización tal como se ha mencionado anteriormente y 0,5 a 300 partes en masa de un carga inorgánica de sílice.

(Componente de caucho)

10 Como el componente de caucho, se puede utilizar un polímero de tipo caucho distinto al polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización en combinación con el polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización.

15 Entre los polímeros de tipo caucho que no sean el polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización se incluyen, sin que constituyan limitación particular, polímeros basados en dieno conjugado o productos hidrogenados de los mismos, copolímeros aleatorios de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático o aditivos de hidrógeno de los mismos, copolímeros de bloque de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático o aditivos de hidrógeno de los mismos, polímeros no basados en dieno y cauchos naturales.

20 Entre los ejemplos específicos de los mismos se incluyen cauchos de butadieno o aditivos de hidrógeno de los mismos, cauchos de isopreno o aditivos de hidrógeno de los mismos, elastómeros de estireno tales como cauchos de estireno-butadieno o aditivos de hidrógeno de los mismos, copolímeros de bloque de estireno-butadieno o aditivos de hidrógeno de los mismos y copolímeros de bloque de estireno-isopreno o aditivo de hidrógeno de los mismos y cauchos de acrilonitrilo-butadieno o aditivos de hidrógeno de los mismos.

25 Entre los ejemplos de los polímeros no basados en dieno se incluyen elastómeros de olefinas tales como un caucho de etileno-propileno, un caucho de etileno-propileno-dieno, un caucho de etileno-buteno-dieno, un caucho de etileno-buteno, un caucho de etileno-hexeno y un caucho de etileno-octeno; cauchos de butilo, cauchos de butilo bromado, cauchos acrílicos, cauchos fluorados, cauchos de silicona, cauchos de polietileno clorado, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de copolímero de dieno conjugado de nitrilo α,β -insaturado-éster de ácido acrílico, cauchos de uretano y cauchos de polisulfuro.

30 Los polímeros similares al caucho mencionados anteriormente pueden ser cauchos modificados obtenidos mediante la adición de un grupo funcional que tiene una polaridad, tal como un grupo hidroxi y un grupo amino. El peso molecular promedio en peso de cada uno de los polímeros de tipo caucho es, preferentemente, de 2.000 a 2.000.000 y, más preferentemente, de 5.000 a 1.500.000, desde el punto de vista del equilibrio entre el rendimiento y capacidad de procesamiento. Además, se puede utilizar uno de los denominados cauchos líquidos con un peso molecular bajo. Estos polímeros de tipo caucho se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más.

35 40 Si el componente de caucho contiene el polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización y un polímero de tipo caucho tal como los que se han mencionado anteriormente, la proporción de mezcla (proporción en masa) de estos, es decir, la proporción de polímero basado en dieno conjugado modificado/polímero de tipo caucho es, preferentemente, de 20/80 a 100/0, más preferentemente, de 30/70 a 90/10 y, aún más preferentemente, de 45 50/50 a 80/20. Cuando la proporción de mezcla del polímero basado en dieno conjugado modificado/polímero de tipo caucho se encuentra dentro del intervalo anterior, se puede conseguir un vulcanizado que tiene posteriormente un excelente equilibrio entre las propiedades de baja pérdida por histéresis y resistencia al deslizamiento en mojado y además resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura satisfactorias.

50 (Carga inorgánica de sílice)

55 Mediante la dispersión de una carga inorgánica de sílice en el polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, el vulcanizado resultante adquiere un excelente equilibrio entre la propiedad de baja pérdida de histéresis y resistencia al deslizamiento en húmedo, una resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura en la práctica suficientes y una excelente capacidad de procesamiento.

60 La carga inorgánica de sílice no está particularmente limitada y se puede utilizar un carga inorgánica de sílice conocida. Es preferente una partícula sólida que contenga SiO_2 o Si_3Al como un componente y, es más preferente, una partícula sólida que contenga SiO_2 o Si_3Al como un componente principal.

65 En la presente memoria descriptiva, el componente principal se refiere a un componente contenido en un material de carga inorgánica de sílice en una cantidad del 50% en masa o más, preferentemente, del 70% en masa o más y, más preferentemente, del 80% en masa o más.

Entre los ejemplos de la carga inorgánica de sílice se incluyen, sin que constituyan limitación, sílice, arcilla, talco, mica, tierra de diatomeas, wollastonita, montmorillonita, zeolita y sustancias fibrosas inorgánicas tales como fibra de vidrio.

- 5 Además, se pueden utilizar una carga inorgánica de sílice de superficie hidrofobizada y una mezcla de una carga inorgánica de sílice y una carga inorgánica distinta a la carga inorgánica de sílice.

De éstas, desde el punto de vista de, por ejemplo, la fuerza y la resistencia a la abrasión, son preferentes sílice y fibra de vidrio y, es más preferente, la sílice.

- 10 Entre los ejemplos de sílice se incluyen sílice seca, sílice húmeda y sílice de silicato sintetizada. De éstas, desde el punto de vista de un equilibrio excelente entre el efecto de mejorar de las propiedades de rotura y resistencia al deslizamiento en mojado, es preferente la sílice húmeda. Desde el punto de vista de obtener una resistencia a la abrasión y propiedades de rotura en la práctica buenas en una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado, el área de superficie específica de adsorción de nitrógeno de la carga inorgánica de sílice obtenida por el procedimiento de adsorción BET es, preferentemente, de 100 a 300 m²/g y, más preferentemente, de 170 a 250 m²/g.

- 20 Además, si es necesario, se puede utilizar una carga inorgánica de sílice que tiene un área de superficie específica relativamente pequeña (por ejemplo, el área de superficie específica es 200 m²/g o menos) en combinación con un material de carga inorgánica de sílice que tiene un área de superficie específica relativamente grande (por ejemplo, 200 m²/g o más). En virtud de esto, pueden estar altamente equilibradas una buena resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura con propiedades de pérdida por histéresis baja.

- 25 Tal como se ha descrito anteriormente, el contenido de una carga inorgánica de sílice en la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado, en base a 100 partes en masa del componente de caucho que contiene un polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, es de 0,5 a 300 partes en masa, preferentemente, de 5 a 200 partes en masa y, más preferentemente, de 20 a 100 partes en masa.

- 30 El contenido de un carga inorgánica de sílice es de 0,5 partes en masa o más desde el punto de vista de ejercer un efecto de adición de la carga inorgánica, y 300 partes en masa o menos, desde el punto de vista de una suficiente dispersión de una carga inorgánica y la obtención práctica de capacidad de procesamiento y resistencia mecánica suficiente de la composición.

- 35 (Negro de carbón)

A la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, se puede añadir negro de carbón.

- 40 Entre los ejemplos de negro de carbón que se pueden utilizar se incluyen, sin que constituyan limitación particular, las clases de los negros de carbono tales como SRF, FEF, HAF, ISAF y SAF. De ellos, es preferente negro de carbón con un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno de 50 m²/g o más y una absorción de una cantidad de aceite de ftalato de dibutilo (DBP) de 80 ml/100 g.

- 45 El contenido de negro de carbón basado en 100 partes en masa del componente de caucho que contiene un polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización es preferentemente de 0,5 a 100 partes en masa, más preferentemente de 3 a 100 partes en masa y, aún más preferentemente, de 5 a 50 partes en masa. La cantidad de negro de carbón que se va a mezclar es, preferentemente, de 0,5 partes en masa o más, desde el punto de vista de proporcionar el rendimiento requerido para su utilización en, por ejemplo, neumáticos, tal como el rendimiento de agarre en seco y la conductividad, y preferentemente de 100 partes en masa o menos desde el punto de vista de la capacidad de dispersión.

(Óxido metálico e hidróxido metálico)

- 55 A la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, se pueden añadir un óxido metálico y un hidróxido metálico, además de una carga inorgánica de sílice y negro de carbón mencionados anteriormente.

- 60 El óxido metálico se refiere a partículas sólidas que contienen una sustancia representada por la fórmula química M_xO_y en la que M representa un átomo metálico, y x e y representan cada uno un número entero de 1 a 6 como un componente principal de una unidad constitucional, pero no está particularmente limitado. Por ejemplo, se pueden utilizar alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio y óxido de cinc. Además, se puede utilizar una mezcla de un óxido metálico y una carga inorgánica distinta al óxido metálico.

- 65 Entre los ejemplos del hidróxido metálico se incluyen, sin que constituyan limitación particular, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio e hidróxido de circonio.

(Agente de acoplamiento de silano)

5 Para la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, se puede añadir un agente de acoplamiento de silano.

10 El agente de acoplamiento de silano tiene una función de facilitar la interacción entre un componente de caucho y una carga inorgánica de sílice y tiene un grupo que tiene afinidad o capacidad de enlace tanto al componente de caucho como a la carga inorgánica de sílice. De forma general, se utiliza un compuesto que tiene un fragmento de unión de azufre, un fragmento de grupo alcoxisilico y un grupo silanol en una molécula. Entre los ejemplos específicos de los mismos se incluyen bis-[3-(trietoxisilil)propil]-tetrasulfuro, bis-[3-(trietoxisilil) propil]disulfuro y bis-[2-(trietoxisilil)etil]-tetrasulfuro.

15 El contenido del agente de acoplamiento de silano basado en 100 partes en masa de la carga inorgánica de sílice mencionada anteriormente es, preferentemente, de 0,1 a 30 partes en masa, más preferentemente de 0,5 a 20 partes en masa y aún más preferentemente de 1 a 15 partes en masa. Cuando la cantidad de agente de acoplamiento de silano que se va a mezclar está comprendida en el intervalo anterior, se puede ejercer más significativamente el efecto de la adición del agente de acoplamiento de silano.

20 (Reblandecedor de caucho)

A la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, se puede añadir un reblandecedor o suavizante de caucho desde el punto de vista de la mejora de la capacidad de procesamiento.

25 Como reblandecedor de caucho, es adecuado aceite o líquido mineral o reblandecedor sintético de peso molecular bajo.

30 El reblandecedor de caucho de aceite mineral puede contener aceite denominado aceite de proceso o aceite extendedor, que se utiliza para reblandecer el caucho, aumentar el volumen del caucho y mejorar la capacidad de procesamiento del caucho. Entre los reblandecedores de caucho de aceite mineral que son una mezcla de un anillo aromático, un anillo de nafteno y una cadena de parafina, un reblandecedor en el que los átomos de carbono de la cadena de parafina ocupan el 50% o más de los átomos de carbono totales se denomina un reblandecedor de caucho de parafina; un reblandecedor en el que los átomos de carbono del anillo de nafteno ocupan del 30 al 45% de los átomos de carbono en total se denomina un reblandecedor de caucho nafténico; y un reblandecedor en el que los átomos de carbono aromáticos ocupan más del 30% de los átomos de carbono en total se denomina un reblandecedor de caucho aromático.

35 Como el reblandecedor de caucho que se va a utilizar en la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, es preferente un aceite de aroma sustituido que contiene el 3% en masa o menos de un componente aromático policíclico (PCA) extraído en conformidad con el Procedimiento IP346, desde el punto de vista de la seguridad ambiental, la prevención de la liberación de aceite y la propiedad de agarre en húmedo.

40 El contenido de reblandecedor de caucho, en base a 100 partes en masa del componente de caucho que contiene un polímero basado en dieno conjugado modificado, es preferentemente de 0 a 100 partes en masa, más preferentemente, de 10 a 90 partes en masa y, más preferentemente, de 30 a 90 partes en masa. Cuando el contenido de un reblandecedor de caucho, en base a 100 partes en masa del componente de caucho, excede de 100 partes en masa, tiende a suceder liberación o sinéresis y la superficie de la composición puede ser pegajosa.

45 (Otros aditivos)

50 A la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización, se pueden añadir otros reblandecedores y cargas distintos a los mencionados anteriormente y otros aditivos diversos, tales como un estabilizante de resistencia al calor, un agente antiestático, un estabilizante resistente a la intemperie, un agente antienvejecimiento, un colorante y un lubricante. Como los otros agentes de reblandecimiento, se pueden utilizar reblandecedores conocidos.

55 Entre los ejemplos específicos de otros materiales de carga se incluyen carbonato cálcico, carbonato magnésico, sulfato de aluminio y sulfato de bario.

60 Como cada uno de los anteriores estabilizante resistente al calor, agente antiestático, estabilizante resistente a la intemperie, agente antienvejecimiento, colorante y lubricante, se pueden utilizar materiales conocidos.

(Procedimiento para la producción de la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado)

65 El procedimiento para producir la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización no está particularmente limitado. Por ejemplo, el componente de caucho mencionado anteriormente, una

- 5 carga inorgánica de sílice y otros materiales mencionados anteriormente, según sea necesario, se funden y se amasan utilizando una amasadora general, tal como un rodillo abierto, un mezclador Banbury, un amasador, un extrusor de husillo único, un extrusor de doble husillo y un extrusor de husillo múltiple. Además de este procedimiento, entre los ejemplos se incluyen un procedimiento en el que los componentes individuales se disuelven y se mezclan y, a continuación, un disolvente se elimina por calentamiento.
- 10 De ellos, es preferente el procedimiento de fusión y amasado utilizando un rodillo, un mezclador Banbury, un amasador o un extrusor desde el punto de vista de la productividad y buenas propiedades de amasado.
- 15 Un polímero basado en dieno conjugado modificado y diversos materiales se pueden amasar simultáneamente o añadirse por separado en múltiples partes. Ambos procedimientos pueden ser aplicados.
- (Agente de vulcanización)
- 20 15 La composición de polímero basado en dieno conjugado modificado según la realización se puede utilizar adecuadamente como un vulcanizado.
- 25 El vulcanizado se puede obtener mediante la mezcla de un polímero basado en dieno conjugado modificado, por ejemplo, con una carga inorgánica tal como una carga inorgánica de sílice, y si es necesario, negro de carbón, un polímero de tipo caucho que no sea un polímero basado en dieno conjugado modificado, una agente de acoplamiento de silano, un reblandecedor de caucho, un agente vulcanizante y un acelerante de vulcanización/agente auxiliar, el calentamiento y la vulcanización de la mezcla.
- 30 30 Entre los ejemplos del agente de vulcanización que se puede utilizar se incluyen un generador de radicales tal como un peróxido orgánico y un compuesto azo, un compuesto oxima, un compuesto nitroso, un compuesto de poliamina, azufre y un compuesto de azufre. Entre los ejemplos del compuesto de azufre se incluyen monocloruro de azufre, dicloruro de azufre, un compuesto de disulfuro y un compuesto polisulfuro de alto peso molecular.
- 35 35 El contenido de agente de vulcanización, en base a 100 partes en masa del componente de caucho que contiene un polímero basado en dieno conjugado modificado, según la realización, es normalmente de 0,01 a 20 partes en masa y, preferentemente, de 0,1 a 15 partes en masa. Como un procedimiento de vulcanización, se puede aplicar un procedimiento conocido de forma convencional. Por lo general, la temperatura de vulcanización es de 120 a 200°C y, preferentemente, de 140 a 180°C.
- 40 40 Como un acelerador de vulcanización, se puede utilizar un material conocido de forma convencional. Entre los ejemplos del acelerador de vulcanización se incluyen un agente de sulfenamida, un agente de guanidina, un agente de tiuram, un agente aldehído-amina, un agente de aldehído-amoníaco, un agente de tiazol, un agente de tiourea y un agente de ditiocarbamato.
- 45 45 Como agente auxiliar de vulcanización se puede utilizar, por ejemplo, óxido de cinc y ácido esteárico.
- [Composición de caucho obtenida por reticulación de la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado]
- 50 50 La composición de polímero basado en dieno conjugado modificado descrita anteriormente se reticula mutuamente por la adición, por ejemplo, de un agente de vulcanización y diversos agentes de composición para preparar una composición de caucho, que se puede utilizar en la producción de productos de caucho deseados.
- [Neumáticos y similares]
- 55 55 Las composiciones de caucho obtenidas por reticulación de la composición de polímero modificado basado en dieno conjugado mencionada anteriormente se pueden utilizar en neumáticos, caucho a prueba de vibraciones y diversos productos industriales.
- 60 60 **Ejemplos**
La presente invención se describirá más específicamente por medio de los siguientes ejemplos; sin embargo, la presente invención no queda limitada en modo alguno por los siguientes ejemplos.
Téngase en cuenta que las muestras se analizaron por los procedimientos siguientes.

(1) Cantidad de estireno enlazado

Una muestra (100 mg) de un polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos (descritos más adelante) se diluyó en cloroformo en un cilindro de medición de 100 ml y se disolvió para obtener una muestra de medición.

La cantidad (% en masa) de estireno enlazado se determinó midiendo la absorción de un grupo fenilo del estireno a UV 254 nm utilizando un espectrofotómetro "UV-2450" (fabricado por Shimadzu Corporation).

10 (2) Microestructura de los fragmentos de butadieno (cantidad de enlaces vinilo-1,2)

Una muestra (50 mg) de un polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos (descritos más adelante) se disolvió en 10 ml de disulfuro de carbono para preparar una muestra de medición.

15 Utilizando una célula de solución, se midió un espectro de infrarrojos en el intervalo de 600 a 1000 cm^{-1} utilizando FT-IR230 (fabricado por JASCO Corporation) como un aparato de medición. En base a la absorbancia a un número de onda predeterminado, la microestructura (cantidad de enlaces vinilo-1,2 (% molar)) de la fracción de butadieno se obtuvo según la expresión computacional del procedimiento de Hampton.

20 (3) Viscosidad Mooney del polímero basado en dieno conjugado modificado

Se midió la viscosidad Mooney de un polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos (descritos más adelante) tal como se describe a continuación.

25 Se midió la viscosidad Mooney mediante un viscosímetro Mooney ("VR1132" fabricado por Ueshima Seisakusho Co., Ltd.) según la norma JIS K6300 (ISO289-1). La temperatura de medición se fijó en 100°C. En primer lugar, una muestra se precalentó durante un minuto y un rotor se hizo girar a 2 rpm. Cuatro minutos más tarde, se midió el par para obtener la viscosidad Mooney (ML_{1+4}).

30 (4) Proporción de modificación

35 Se determinó la proporción de modificación de un polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos (descritos más adelante) utilizando la propiedad de un componente modificado para adsorberse en una columna de GPC cargada con un gel de sílice como relleno.

En la presente memoria descriptiva, la proporción de modificación se refiere a la proporción de polímeros en los que, como mínimo, uno de los extremos se modifica.

40 Una solución de muestra que contiene una muestra de un polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos (descritos más adelante) y poliestireno de bajo peso molecular patrón interno se midieron mediante una columna de gel de poliestireno para obtener un cromatograma y se midieron mediante una columna de sílice para obtener un cromatograma. En base a la diferencia entre las dos columnas, se determinó la cantidad de adsorción en la columna de la sílice para obtener una proporción de modificación.

45 • Preparación de la muestra:

50 Se disolvieron 10 mg de una muestra y 5 mg de poliestireno patrón en 20 ml de tetrahidrofuran (THF).

55 • Condiciones de medición GPC utilizando una columna de poliestireno:

La medición se realizó utilizando THF como eluyente y la inyección de 200 μl de una muestra en el aparato. Como las columnas, se utilizaron una columna de seguridad: columna de seguridad TSK HHR-H fabricada por Tosoh Corporation, y columnas: TSKgel G6000HHR, TSKgel G5000HHR y TSKgel G4000HHR fabricadas por Tosoh Corporation. La medición se realizó en las condiciones: una temperatura de horno de columna de 40°C y una velocidad de flujo de THF de 1,0 ml/minuto, utilizando un detector de RI de HLC8020 fabricado por Tosoh Corporation para obtener un cromatograma.

60 • Condiciones de medición GPC utilizando una columna de sílice:

La medición se realizó utilizando THF como eluyente y la inyección de 200 μl de una muestra en el aparato. Como la columna, se utilizó una Zorbax fabricada por Du Pont Kabushiki Kaisha. En las condiciones: temperatura de horno de columna 40°C y una velocidad de flujo de THF de 0,5 ml/minuto, la medición se llevó a cabo por el detector de RI de HLC8020 fabricado por Tosoh Corporation para obtener un cromatograma.

- Procedimiento de cálculo de la proporción de modificación:

Suponiendo que el área del pico total de un cromatograma utilizando una columna de poliestireno era 100, el área del pico de una muestra se representó por P1, el área del pico de patrón de poliestireno se representó por P2; y suponiendo que el área total de picos de un cromatograma utilizando una columna de sílice era 100, el área de una muestra se representó por P3, el área del pico de patrón de poliestireno se representó por P4, se obtuvo una proporción de modificación (%) mediante la siguiente ecuación:

Proporción de modificación (%) = $[1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$

(Téngase en cuenta que $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$)

[Ejemplo 1]

Se utilizó como reactor un autoclave de temperatura controlable que tenía un volumen interno de 10 l y que estaba equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 762 g de 1,3-butadieno, 268 g de estireno, 4710 g de ciclohexano y 1,3 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano, que actuaba como una sustancia polar, de los que anteriormente se habían eliminado las impurezas, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.

Como iniciador de polimerización, se hicieron reaccionar dibutilamina (13,0 mmol) y n-butil-litio (13,0 mmol) previamente en presencia de tetrahidrofuran (26,0 mmol) para obtener dibutilamino litio. Una solución de dibutilamino de litio (13,0 mmol) en ciclohexano se suministró al reactor.

Después de la iniciación de una reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 80°C.

Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadieron al reactor 3,25 mmol de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.

A la solución de polímero, se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT), y a continuación se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra A).

Como resultado del análisis de la muestra A, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 58. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un fragmento de butadieno, obtenida por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 55% molar. Además, la proporción de modificación fue del 98%. Los resultados del análisis de la muestra A se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo 2]

Se utilizó como reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g) y 2,2-bis(2-oxolanil)propano (1,45 g), como una sustancia polar, de los que anteriormente se habían eliminado las impurezas, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.

Como iniciador de polimerización, se hicieron reaccionar previamente hexametilenimina (13,0 mmol) y n-butil-litio (13,0 mmol) para obtener hexametilenimino litio. Se suministró al reactor una solución en ciclohexano de hexametilenimino litio (13,0 mmol).

Después de la iniciación de la reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 78°C. Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadió al reactor 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano (3,25 mmol), y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.

A la solución de polímero, se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) 2, y después el disolvente se separó por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado por un secador para obtener una polímero modificado basado en dieno conjugado (muestra B).

Como resultado del análisis de la muestra B, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 57. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de

infrarrojos fue del 56% molar. Además, la proporción de modificación fue del 99%. Los resultados del análisis de la muestra B se muestran en la tabla 1.

5 [Ejemplo 3]

10 A una mezcla de dibutilamina (13,3 mmol), tetrahidrofurano (26,6 mmol) y hexano, se añadió n-butil-litio (13,3 mmol) a temperatura ambiente para preparar dibutilamino litio. Se enfrió una solución de hexano de la amida de litio a -25°C y se añadió 1-cloro-3-bromopropano (13,3 mmol) a la misma. La temperatura de la mezcla se elevó a 0°C mientras se agitaba la mezcla durante una hora. Posteriormente, la mezcla se enfrió de nuevo a -25°C, se añadió una solución de t-butil-litio (26,6 mmol) en pentano para obtener una mezcla de (3-(dibutilamino)propil) litio. La mezcla se agitó como tal a temperatura ambiente y se agitó durante la noche.

15 Utilizando esta mezcla, se realizó la polimerización de un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra C).

20 Se utilizó como un reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g) y 2,2-bis (2-oxoranil)propano (1,30 g) como una sustancia polar, de los que anteriormente se habían eliminado las impurezas, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.

25 Como iniciador de la polimerización, se suministró al reactor una solución en hexano de (3-(dibutilamino)propil) litio (13,3 mmol). Después de la iniciación de la reacción de polimerización, la temperatura del interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 83°C. Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzó el pico, se añadió 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano (3,33 mmol) al reactor, y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.

30 Se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la solución de polímero, y posteriormente se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra C).

35 Como resultado del análisis de la muestra C, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 62. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 55% molar. Además, la proporción de modificación fue del 99%. Los resultados del análisis de la muestra C se muestran en la tabla 1.

40 [Ejemplo 4]

45 Se añadió n-butil-litio (13,2 mmol) a una mezcla de hexametilenimina (13,2 mmol), tetrahidrofurano (26,4 mmol) y hexano, a temperatura ambiente para preparar hexametilenimino litio. Una solución de hexano de la amida de litio se enfrió a -25°C y se añadió 1-cloro-3-bromopropano (13,2 mmol) a la misma. La temperatura de la mezcla se elevó a 0°C mientras se agita la mezcla durante una hora. Posteriormente, la mezcla se enfrió de nuevo a -25°C, se añadió una solución de t-butil-litio (26,4 mmol) en pentano para obtener una mezcla de (3-(hexametilenimino)propil) litio. La mezcla se agitó como tal a temperatura ambiente y se agitó durante la noche.

50 Utilizando esta mezcla, se realizó la polimerización de un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra D).

55 Se utilizó como un reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g) y 2,2-bis(2-oxoranil)propano (1,30 g) como una sustancia polar, de los que se habían eliminado las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C. Como iniciador de la polimerización, se suministró al reactor una solución en hexano de (3-(hexametilenimino)propil) litio (13,2 mmol). Después de la iniciación de la reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 84°C. Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadió al reactor 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano (3,30 mmol), y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.

60 Se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la solución de polímero, y posteriormente se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado.

65 Como resultado del análisis de la muestra D, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 59. La cantidad de enlaces vinilo

(cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 55% molar. Además, la proporción de modificación fue del 99%. Los resultados del análisis de la muestra D se muestran en la tabla 1

- 5 [Ejemplo 5]
- 10 Una mezcla que comprendía dibutil amina (0,5 mol), ciclohexano y n-butil-litio (0,25 mol) se colocó en un recipiente hermético y se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. Posteriormente, se añadió 1,3-butadieno (0,34 mol) a esta mezcla y se agitó a 50°C durante la noche. El contenido de la botella se trató con 10 ml de etanol y, a continuación, se concentró por destilación. Se realizó destilación al vacío a 133 Pa y se recogieron las dos últimas fracciones, es decir, un componente a 125 hasta 145°C y un componente a 135 hasta 155°C.
- 15 Se hicieron reaccionar la fracción anterior (2,45 g) y n-butil-litio (13,4 mol) por agitación en presencia de tetrahidrofurano (26,8 mol) en ciclohexano durante toda la noche para obtener (4-(dibutilamino)-2-butenil) litio.
- 20 Se utilizó como un reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g) y 2,2-bis(2-oxoranil)propano (1,30 g) como una sustancia polar, de los que se habían eliminado las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.
- 25 Como iniciador de la polimerización, se suministró al reactor una solución de ciclohexano de (4-(dibutilamino)-2-butenil) litio (13,4 mmol). Después de la iniciación de una reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 84°C. Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadieron 3,35 mmol de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano al reactor y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.
- 30 Se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la solución de polímero, y posteriormente se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra E).
- 35 Como resultado del análisis de la muestra E, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 63. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 55%. Además, la proporción de modificación fue del 98%. Los resultados del análisis de la muestra E se muestran en la tabla 1.
- 40 [Ejemplo 6]
- 45 Una mezcla que comprendía hexametilenimina (0,5 mol), ciclohexano y n-butil-litio (0,25 mol) se colocó en un recipiente hermético y se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. Posteriormente, se añadió a esta mezcla 1,3-butadieno (0,34 mol) y se agitó a 50°C durante toda la noche. El contenido de la botella se trató con 10 ml de etanol y a continuación se concentró por destilación. Se llevó a cabo destilación al vacío a 133 Pa y se recogieron las dos últimas fracciones, es decir, un componente de 110 a 130°C y un componente de 120 a 140°C.
- 50 La fracción anterior (2,02 g) y n-butil-litio (13,3 mol) se hicieron reaccionar por agitación en presencia de tetrahidrofurano (26,6 mol) en ciclohexano durante la noche para obtener (4-(hexametileniminil)-2-butenil) litio.
- 55 Se utilizó como un reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g) y 2,2-bis(2-oxoranil)propano (1,30 g) como una sustancia polar, de los que se habían eliminado las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.
- 60 Se suministró al reactor, como iniciador de la polimerización, una solución de ciclohexano de (4-(hexametileniminil)-2-butenil) litio (13,3 mmol). Después de la iniciación de una reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 85°C. Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadió 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano (3,33 mmol) al reactor y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.
- 65 Se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la solución de polímero, y posteriormente se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra F).

Como resultado del análisis de la muestra F, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 61. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 55%. Además, la proporción de modificación fue del 99%. Los resultados del análisis de la muestra F se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo 7]

- 10 Se utilizó como un reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g) y 2,2-bis(2-oxoranil)propano (1,30 g) como una sustancia polar, de los que se habían eliminado las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.
- 15 Una solución en ciclohexano de piperidino litio (13,0 mmol) (que servía como un iniciador de polimerización), que se obtuvo previamente mediante la reacción de piperidina (13,0 mmol) y n-butil-litio (13,0 mmol) en presencia de tetrahidrofuran (26,0 mmol), se suministró al reactor.
- 20 Después de la iniciación de una reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 79°C. Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadió 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisilpropil)-1-aza-2-silaciclopentano (3,25 mmol) al reactor y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.
- 25 Se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la solución de polímero, y posteriormente se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra G).

30 Como resultado del análisis de la muestra G, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 62. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 56%. Además, la proporción de modificación fue del 98%. Los resultados del análisis de la muestra G se muestran en la tabla 1.

35 [Ejemplo 8]

Se utilizó como un reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g) y 2,2-bis(2-oxoranil)propano (1,30 g) como una sustancia polar, de los que se habían eliminado las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.

40 Una solución de ciclohexano de 1,2,3,6-tetrahidropiperidin litio (13,0 mmol) (que sirve como un iniciador de polimerización), que se obtuvo previamente mediante la reacción de 1,2,3,6-tetrahidropiridina (13,0 mmol) y n-butil-litio (13,0 mmol) en presencia de tetrahidrofuran (26,0 mmol), se suministró al reactor.

45 Después de la iniciación de la reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 79°C. Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadió 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisilpropil)-1-aza-2-silaciclopentano (3,25 mmol) al reactor, y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.

50 Se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la solución de polímero, y posteriormente se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra H).

55 Como resultado del análisis de la muestra H, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 60. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 55%. Además, la proporción de modificación fue del 99%. Los resultados del análisis de la muestra H se muestran en la tabla 1.

60 [Ejemplo 9]

65 La muestra I se preparó de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se utilizó 2-metoxi-2-metil-1-(3-

trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano en lugar de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, y se cambió la cantidad añadida.

Como resultado del análisis de la muestra I, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 57. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 56%. Además, la proporción de modificación fue del 99%. Los resultados del análisis de la muestra I se muestran en la tabla 1.

10 [Ejemplo 10]

Se utilizó como un reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g), hexametilenimina (HMI, 13,0 mmol) y 2,2-bis(2-oxoranil)propano (1,45 g) como una sustancia polar, de los que se habían eliminado las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.

Como iniciador de polimerización, se suministró n-butil-litio (13,0 mmol) al reactor mencionado anteriormente.

20 El n-butil litio se hace reaccionar con el hexametilenimina para producir hexametilenimino litio en el reactor.

Después de la iniciación de la reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 80°C. Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadió 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano (3,25 mmol) al reactor, y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.

30 Se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la solución de polímero, y posteriormente se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra J).

35 Como resultado del análisis de la muestra J, la cantidad de estireno enlazado fue del 27% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 73% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 58. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 55%. Además, la proporción de modificación fue del 97%. Los resultados del análisis de la muestra J se muestran en la tabla 1.

40 [Ejemplos Comparativos 1 a 5]

45 Las muestras K a O se produjeron de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se utilizó 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano en lugar de un modificador tal como el que se muestra en la tabla 1, y la cantidad de iniciador de la polimerización añadido, la cantidad de compuesto polar añadido, la temperatura de reacción y la cantidad de modificador añadido se fijaron tal como se muestra en la tabla 1.

50 El análisis de las muestras se realizó de la misma manera que en el ejemplo 2 y los resultados del análisis de la muestra K a O se muestra en la tabla 1.

55 [Ejemplo comparativo 6]

55 Se utilizó como un reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g) y 2,2-bis(2-oxoranil)propano (1,44 g) como una sustancia polar, de los que se habían eliminado las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.

60 Como iniciador de polimerización se suministró al reactor n-butil-litio (13,0 mmol). Después de la iniciación de la reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 80°C.

65 Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadió al reactor 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano (3,25 mmol), y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.

65 Se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la solución de polímero, y posteriormente se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra P).

Como resultado del análisis de la muestra P, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 61. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 55%. Además, la proporción de modificación fue del 90%. Los resultados del análisis de la muestra P se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 7]

Se utilizó como un reactor un autoclave de temperatura controlable (volumen interno de 10 l) equipado con un agitador y una camisa. En el reactor, se colocaron 1,3-butadieno (762 g), estireno (268 g), ciclohexano (4710 g) y 2,2-bis(2-oxoranil)propano (1,30 g) como una sustancia polar, de los que se habían eliminado las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C.

Se suministró al reactor una solución en ciclohexano de pirrolidino litio (13,2 mmol) (que sirve como un iniciador de polimerización), que se obtuvo previamente mediante la reacción de pirrolidina (13,2 mmol) y n-butil-litio (13,2 mmol) en presencia de tetrahidrofurano (26,4 mmol).

Después de la iniciación de la reacción de polimerización, la temperatura interior del reactor comenzó a aumentar por la generación de calor debido a la polimerización y la temperatura final del interior del reactor alcanzó 75°C. Dos minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadió al reactor 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentane (3,30 mmol), y se llevó a cabo una reacción de modificación durante 5 minutos.

Se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la solución de polímero, y posteriormente se separó el disolvente por arrastre de vapor y se aplicó un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra Q).

Como resultado del análisis de la muestra Q, la cantidad de estireno enlazado fue del 26% en masa y la cantidad de butadieno enlazado fue del 74% en masa. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 61. La cantidad de enlaces vinilo (cantidad de enlaces-1,2) en la microestructura de un resto de butadieno, obtenido por cálculo según el procedimiento de Hampton, sobre la base de los resultados de medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos fue del 55%. Además, la proporción de modificación fue del 95%. Los resultados del análisis de la muestra Q se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Condiciones de polimerización														Valores de análisis				
Muestra número		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	
Butadieno	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	
Estireno	g	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	
Ciclohexano	g	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	
Amina	mmol	--	--	--	--	--	--	--	--	HMI	--	--	--	--	--	--	--	
Cantidad añadida	nmol	--	--	--	--	--	--	--	--	11,7	--	--	--	--	--	--	--	
Prop. equiv.		--	--	--	--	--	--	--	--	0,9	--	--	--	--	--	--	--	
Temperatura de iniciación de polimerización	°C	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
Temperatura máxima de polimerización	°C	80	78	83	84	84	85	79	78	79	80	80	81	80	82	81	80	
Iniciador de polimerización*1		DBA-Li	HMI-Li	DBA-Pr-Li	HMI-Pr-Li	DBA-Bt-Li	HMI-Bt-Li	Pp-Li	THP-Li	HMI-Li	NBL	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	NBL	Pr-Li	
Cantidad añadida	mmol	13,0	13,0	13,3	13,2	13,4	13,3	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,1	13,2	13,1	7,9	13,0	13,2
Compuesto polar*2	g	1,30	1,45	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,44	1,3
Modificador*3		AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-1	HCDS	BTESE	BTESE	BTMSA	DMAPTES	AS-1	
Cantidad añadida	mmol	3,25	3,25	3,30	3,35	3,33	3,25	3,25	3,25	3,25	3,25	3,28	3,30	3,28	3,96	3,25	3,30	
Viscosidad Mooney (100°C)	%	58	57	62	59	63	61	62	60	57	58	61	60	58	63	60	61	
Cantidad de estireno enlazado	% masa	26	26	26	26	26	26	26	26	27	26	26	26	26	26	26	26	
Cantidad de enlace vinilo-1,2	% molar	55	56	55	55	55	55	56	56	55	55	55	55	55	55	55	55	
Proporción de modificación	%	98	99	99	99	99	99	98	99	99	97	--	--	--	95	93	90	

Con respecto a (iniciador de polimerización*1), (compuesto polar*2) y (modificador *3) en la tabla 1, se describirán a continuación.

5 (Iniciador de polimerización *1)

DBA-Li: dibutilamino litio

HMI-Li: hexametilenimino litio

DBA-Pr-Li: (3-(dibutilamino)propil) litio

10 HMI-Pr-Li: (3-(hexametilenimino)propil) litio

DBA-Bt-Li: (4-(dibutilamino)-2-butenil) litio

HMI-Bt-Li: (4-(hexametilenimino)-2-butenil) litio

Pp-Li: piperidino litio

THP-Li: 1,2,3,6-tetrahidropiperidino litio

15 NBL: n-butil litio

HMI: hexametilenimina

Pr-Li: pirrolidino litio

(Compuesto polar *2)

20 2,2-bis-(2-oxoranil) propano

(Modificador *3)

25 AS-1: 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano

AS-2: 2-metoxi, 2-metil-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano

HCDS: hexaclorodisilano

BTESE: 1,2-bis (3-trietoxisilil)etano

BTESO: 1,2-bis (3-trietoxisilil)octano

30 BTMSA: bis (3-trimetoxisililpropil)-N-metilamina

DMAPTES: 3-(dimetilamino) propiltriethoxsilano

[Ejemplos 11 a 20] [Ejemplos comparativos 8 a 14]

35 Se obtuvieron composiciones de polímero basado en dieno conjugado modificado que contenían los correspondientes cauchos de materia prima, utilizando muestras (muestra A a Q) que se muestran en la tabla 1 como las cauchos de materias primas, de acuerdo con las siguientes composiciones.

Polímero basado en dieno conjugado modificado (muestras A a Q): 100,0 partes en masa,

40 Sílice (Ultrasil 7000GR fabricada por Evonik Degussa GmbH): 75,0 partes en masa

Negro de carbón (Seast KH (N339) fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.): 5,0 partes en masa

Agente de acoplamiento de silano (Si75 fabricado por Evonik Degussa GmbH): 6,0 partes en masa

Aceite de S-RAE (JOMO proceso NC140 fabricado por JX Nippon Oil & Energy Corporation): 30,0 partes en masa

Cera (SUNNOC N fabricada por OUCHI SHINKO QUÍMICA INDUSTRIAL CO., LTD.): 1,5 partes en masa

45 Óxido de cinc: 2,5 partes en masa

Ácido esteárico: 2,0 partes en masa

Agente antienvejecimiento (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina): 2,0 partes en masa

Azufre: 1,8 partes en masa

Acelerador de vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfonamida): 1,7 partes en masa

50 Acelerador de vulcanización (difenilguanidina): 2,0 partes en masa

Total: 229,5 partes en masa

Se obtuvieron las composiciones de polímero basado en dieno conjugado modificado por amasado de los materiales mencionados anteriormente mediante el siguiente procedimiento.

55 Un caucho de materia prima (muestras A a Q), una carga (sílice y negro de carbón), un agente de acoplamiento de silano orgánico, aceite de proceso, óxido de cinc y ácido esteárico se amasaron mediante un amasador hermético (volumen interior: 0,3 l) equipado con una unidad de control de temperatura, en las condiciones de un amasado de primera etapa: una velocidad de carga del 65% y número de giro del rotor de: 50/57 rpm. En este momento, se controló la temperatura del amasador hermético. Se obtuvo una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado a una temperatura de descarga (mezcla) de 155 a 160°C.

60 A continuación, se realizó un amasado de la segunda etapa. Después de que la mezcla obtenida anteriormente se enfriara a temperatura ambiente, se añadió un agente antienvejecimiento. La mezcla se amasó de nuevo con el fin de mejorar la dispersión de la sílice. También en este caso, la temperatura de descarga (mezcla) se ajustó a 155 a 160°C mediante el control de la temperatura del mezclador. Después de enfriar, se añadieron azufre y un acelerador

65

de vulcanización y se amasaron (tercera etapa de amasado) mediante un rodillo abierto fijado a 70°C. A partir de ese momento, la mezcla se moldeó y vulcanizó mediante una prensa de vulcanización a 160°C durante 20 minutos.

5 Después de la vulcanización, se midieron las propiedades físicas de las composiciones de polímero basado en dieno conjugado modificado. Los resultados de la medición de las propiedades físicas se muestran en las tablas 2 y 3.

10 Después de que se llevara a cabo la vulcanización, tal como se ha mencionado anteriormente, las propiedades físicas de un vulcanizado, es decir, una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado, se midieron mediante los procedimiento siguientes.

15 (1) Viscosidad Mooney de la composición

20 Se utilizó un viscosímetro Mooney. Después de que se llevara a cabo un precalentamiento a 130°C durante un minuto, según la norma JIS K6300-1 y, a continuación, se hiciera girar un rotor a una velocidad de dos rotaciones por minuto durante 4 minutos, se midió la viscosidad. Los resultados se indexaron en base a que los resultados del ejemplo comparativo 12 se consideraron como 100. Cuanto menor sea el valor, mejor es la capacidad de procesamiento.

25 (2) Módulo 300% y resistencia a la tracción

30 Se determinaron el módulo 300% y la resistencia a la tracción según el procedimiento de ensayo de tracción de la norma JIS K6251 y se indexaron en base a que los resultados del ejemplo comparativo 12 se consideraron como 100.

35 (3) Parámetro de viscoelasticidad

30 Se midieron los parámetros de viscoelasticidad mediante un probador de viscoelasticidad (ARES) fabricado por Rheometric Scientific en un modo de torsión.

35 Los valores de medición individuales se indexaron en base a que los resultados del ejemplo comparativo 12 se consideraron como 100.

40 Tan δ medida a 0°C, una frecuencia de 10 Hz y una deformación del 1% se utilizó como un indicador del rendimiento al deslizamiento en mojado. Cuanto mayor sea el valor, mejor será el rendimiento al deslizamiento en mojado.

45 Tan δ medida a 50°C, una frecuencia de 10 Hz y una deformación del 3% se utilizó como un indicador de las propiedades de ahorro de combustible. Cuanto menor sea el valor, mejor será el rendimiento de ahorro de combustible.

40 (4) Resistencia a la abrasión

Se midió la cantidad de abrasión por un medidor de abrasión Akron (fabricado por Yasuda Seiki Seisakusho, Ltd.) a una carga de 44,1 N y a una rotación de 1000 según la norma JIS K6264-2 y se indexó en base al valor del ejemplo comparativo 12 considerado como 100. Cuanto mayor es el índice, más excelente la resistencia a la abrasión.

[Tabla 2]

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Polímero basado en dieno conjugado modificado	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
Viscosidad de Mooney de la composición	Índice 91	88	93	91	90	92	89	83	84	85	
Módulo 300%	Índice 100	100	105	107	100	101	102	100	101	99	
Tracción	Índice 97	98	100	102	99	101	102	100	101	99	
Resistencia a la abrasión	Índice 101	100	102	103	100	104	99	101	100	102	
Tan δ 0°C (elong. 1%)	Índice 105	107	105	106	105	107	104	104	105	104	
Tan δ 50°C (elong. 3%)	Índice 85	79	78	75	81	79	79	80	83	85	

[Tabla 3]

	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 14
Polímero basado en dieno conjugado modificado	K	L	M	N	O	P	Q
Viscosidad de Mooney de la composición	Índice 90	93	98	95	100	80	91
Módulo 300%	Índice 106	102	103	90	100	90	100
Tracción	Índice 105	102	103	100	100	89	101
Resistencia a la abrasión	Índice 98	96	101	102	100	67	99
Tan δ 0°C (elong. 1%)	Índice 99	100	98	102	100	106	99
Tan δ 50°C (elong. 3%)	Índice 134	121	119	95	100	105	95

Tal como se muestra en las tablas 2 y 3, se confirmó que las composiciones de polímero basado en dieno conjugado modificado de los ejemplos 11 a 20, en comparación con las composiciones de los ejemplos comparativos 7 a 12, tienen una tan δ a 50°C baja (pequeña pérdida por histéresis), lo que demuestra baja resistencia a la rodadura de los neumáticos, y además tienen una tan δ a 0°C alta, lo que demuestra una excelente resistencia al deslizamiento en mojado.

5 También se confirmó que las composiciones de caucho de los ejemplos 11 a 20 tienen suficiente capacidad de procesamiento (viscosidad de Mooney de una mezcla), resistencia a la abrasión, módulo al 300% y resistencia a la tracción en la práctica.

10 Aplicabilidad Industrial

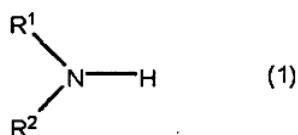
15 El procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado de la presente invención es susceptible de aplicación industrial como una técnica para producir un polímero de tipo caucho que constituye una composición de caucho adecuada para, por ejemplo, de caucho para neumáticos, caucho a prueba de vibraciones y caucho para el calzado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado que comprende

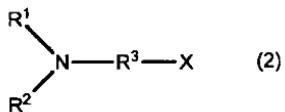
- 5 una etapa de polimerización de obtención de un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo, mediante polimerización o copolimerización de un compuesto de dieno conjugado o un compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático utilizando un iniciador de polimerización que contiene un compuesto representado por las fórmulas químicas (1) o (2) siguientes y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula y un compuesto orgánico de litio; y
- 10 una etapa de modificación de reacción de un modificador representado por la fórmula química (6) siguiente con el extremo activo del polímero basado en dieno conjugado.

[Fórmula 1]



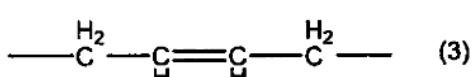
en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y
 20 R^1 y R^2 pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con un átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R^1 y R^2 son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.

[Fórmula 2]

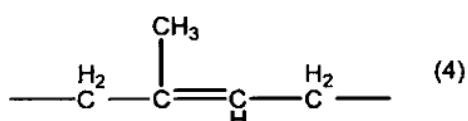


30 en la que R^1 y R^2 son tal como se han definido en la fórmula (1); R^3 es bien un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o bien un grupo representado por una cualquiera de las fórmulas (3) a (5); cuando R^3 es un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa uno cualquiera de Cl, Br y I; y cuando R^3 es un grupo representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5), X es un átomo de hidrógeno.

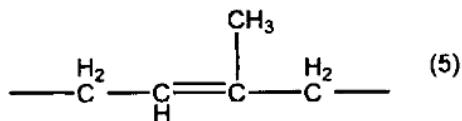
[Fórmula 3]



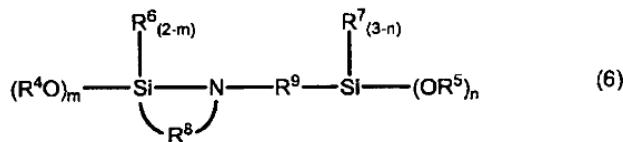
[Fórmula 4]



[Fórmula 5]

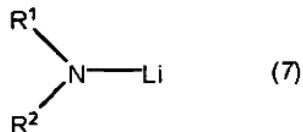


[Fórmula 6]



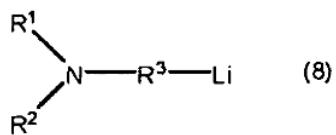
- 5 en las que R^4 a R^7 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono; R^8 representa un grupo alquíleno que tiene de 3 a 10 átomos de carbono; R^9 representa un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; m es un número entero 1 ó 2; y n es un número entero 2 ó 3.
- 10 2. Procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, según la reivindicación 1, en el que el iniciador de polimerización que se va utilizar en la etapa de polimerización contiene un compuesto de litio orgánico representado por las fórmulas químicas (7) o (8) siguientes y que tiene, en una molécula, como mínimo, un átomo de nitrógeno, que se obtiene haciendo reaccionar el compuesto que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula con el compuesto orgánico de litio.
- 15

[Fórmula 7]



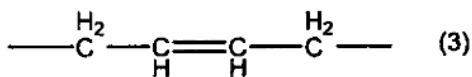
- 20 en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y R^1 y R^2 pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con un átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso R^1 y R^2 son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.
- 25

[Fórmula 8]



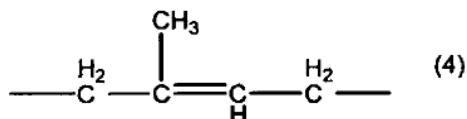
- 30 en la que R^1 y R^2 son tal como se han definido en la fórmula (7); R^3 es un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5).

[Fórmula 9]

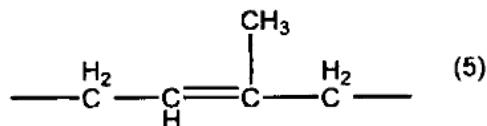


35

[Fórmula 10]



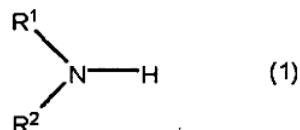
[Fórmula 11]



- 5 3. Procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que

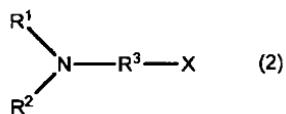
la etapa de polimerización comprende una etapa de obtener un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo mediante la adición simultánea de
 10 el compuesto representado por las siguientes fórmulas químicas (1) o (2) y que tiene, como mínimo, un átomo de nitrógeno en una molécula,
 el compuesto orgánico de litio, y
 el compuesto de dieno conjugado o el compuesto de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático, y
 15 la realización de la polimerización o copolimerización.

[Fórmula 12]



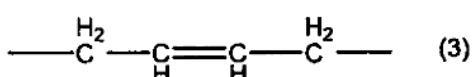
20 en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno cualquier elemento seleccionado del grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 14 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.
 R¹ y R² pueden unirse para formar una estructura cíclica junto con un átomo de nitrógeno adyacente; y en este caso
 25 R¹ y R² son grupos hidrocarbonados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono en total y pueden tener un enlace insaturado y una estructura ramificada.

[Fórmula 13]

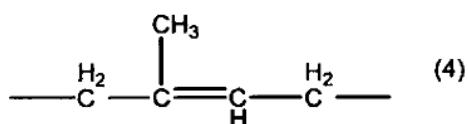


30 en la que R¹ y R² son como se han definido en la fórmula (1); R³ es bien un grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o bien un grupo representado por una cualquiera de las fórmulas (3) a (5); cuando R³ es un
 35 grupo alquíleno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa uno cualquiera de Cl, Br y I; y cuando R³ es un grupo representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (3) a (5), X es un átomo de hidrógeno.

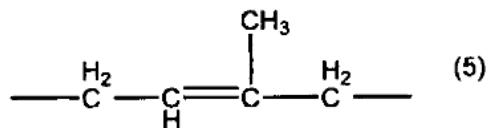
[Fórmula 14]



40 [Fórmula 15]



[Fórmula 16]



- 5 4. Procedimiento para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la fórmula (6), m es 2 y n es 3.
- 10 5. Polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido por el procedimiento para producir el polímero basado en dieno conjugado modificado, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 10 6. Composición de polímero basado en dieno conjugado modificado que contiene
- 15 100 partes en masa de un componente de caucho que contiene 20 partes en masa o más del polímero basado en dieno conjugado modificado, según la reivindicación 5; y
- 15 de 0,5 a 300 partes en masa de una carga inorgánica de sílice.
7. Composición de caucho obtenida por reticulación de la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado, según la reivindicación 6.
- 20 8. Neumático que comprende la composición de caucho, según la reivindicación 7.