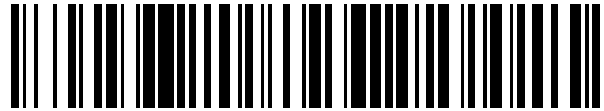


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 455**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08C 19/30 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2005 E 05816034 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 1805223**

54 Título: **Polímero funcionalizado con grupo enlazante**

30 Prioridad:

26.10.2004 US 622188 P

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

10.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YAN, YUAN-YONG y
LAWSON, DAVID**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 533 455 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

Polímero funcionalizado con grupo enlazante

Información sobre antecedentes

1. Campo de la invención

5 La invención se refiere a la fabricación y uso de polímeros funcionalizados capaces de interactuar con cargas.

2. Antecedentes de la invención

10 Las bandas de rodadura de neumáticos, correas de transmisión, se preparan a menudo a partir de composiciones que contienen uno o más elastómeros y uno o más materiales de refuerzo tales como, por ejemplo, negro de humo y sílice en partículas. Para una discusión general de este tema, véase, p.ej., The Vanderbilt Rubber Handbook, 13ª ed. (1990), págs. 603-04.

15 Las consideraciones de seguridad y durabilidad exigen que las bandas de rodadura de neumáticos proporcionen tanto buena tracción como resistencia a la abrasión; sin embargo, la preocupación por la eficacia del combustible en los vehículos a motor aboga por una minimización de su resistencia a la rodadura, que se correlaciona con una reducción en la histéresis y acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Las consideraciones anteriores están, en gran medida, en competencia y algo en contradicción: una composición de banda de rodadura de neumáticos diseñada para mejorar la tracción de la banda de rodadura en la carretera da como resultado normalmente una resistencia a la rodadura aumentada y viceversa.

20 Por regla general, la(s) carga(s), elastómero(s), y aditivos se eligen para proporcionar un equilibrio aceptable de estas propiedades. Asegurar que la(s) carga(s) de refuerzo constituyentes están bien dispersadas en todo(s) el (los) material(es) elastomérico(s) en tales composiciones mejora tanto la procesabilidad como actúa para mejorar propiedades físicas tales como, p.ej., viscosidad Mooney del compuesto, módulo elástico, $\tan \delta$. Los artículos resultantes preparados a partir de tales composiciones pueden exhibir propiedades deseables tales como histéresis reducida, resistencia a la rodadura reducida, y buena tracción en pavimento mojado, nieve y hielo.

25 Aumentar la interacción con el (los) elastómero(s) es una manera de mejorar su dispersión. Ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen mezcla a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación superficial de los materiales de composición, injerto superficial y modificaciones químicas para los extremos terminales de los polímeros con, p.ej., aminas, compuestos de estaño.

30 Debido a que los elastómeros usados en tales composiciones son a menudo polimerizados aniónicamente, la unión de ciertos grupos funcionales, particularmente aminas, es difícil. Esto es debido a que los polímeros vivos están terminados por átomos de hidrógeno activos tales como los que están presentes en, p.ej., grupos hidroxilo, grupos tiol, y particularmente grupos amina primarios y secundarios. Esta terminación indeseada puede ser evitada mediante el uso de estrategias de reacción que permiten la unión de compuestos que contienen N no de amina seguido de conversión a aminas, es decir, estrategias de unión indirecta.

35 La reducción continuada de la histéresis y la provisión de un mecanismo directo para unir funcionalidad amina a un polímero vivo siguen siendo ambas sumamente deseables.

40 El documento EP-A-1 449 857 describe un procedimiento para modificar un polímero de dieno conjugado que tiene extremos de cadena activos y hacer reaccionar los extremos de cadena activos con un compuesto de hidrocarbilo-oxisilano y hacer reaccionar el polímero modificado con un compuesto específico tal como un compuesto de hidrocarbilo-oxisilano. Las composiciones de caucho que contienen sílice y/o negro de humo exhiben propiedades de fractura mejoradas, resistencia a la abrasión, baja propiedad de acumulación de calor, excelente viabilidad, y se usan en neumáticos.

El documento EP-A-1 319 673 describe un procedimiento para preparar polímeros de dieno que son modificados haciendo reaccionar polímeros vivos para obtener grupos terminales funcionales, y su uso para la producción de artículos de caucho, tales como bandas de rodadura de neumáticos.

45 El documento EP-A-1 457 501 describe un caucho de (co)polímero de diolefina conjugada en donde el caucho de (co)polímero tiene un grupo amino primario y un grupo alcoxisililo que están unidos a una cadena de (co)polímero. El caucho de (co)polímero tiene una procesabilidad satisfactoria, y puede dar una banda de rodadura de neumático que tiene un equilibrio entre resistencia al desgaste, características de fallo, baja pérdida de histéresis y características de derrape en mojado.

50 El documento EP-A-0 890 607 describe una composición de caucho adecuada para formar una banda de rodadura de neumático de resistencia a la rodadura reducida, que comprende negro de humo que tiene sílice fijada a su superficie como porción mayoritaria de carga de refuerzo y al menos un polímero de dieno funcionalizado por medio de un agente de funcionalización de fórmula general: $(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_{3-n}R^3_n$, donde Y es un residuo que contiene grupos epoxi, R^1 y R^2 son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo y R^3 son grupos alquilo o arilo.

El documento EP-A-0 745 614 muestra el uso de polisiloxanos cíclicos en reacciones con un polidieno vivo.

Compendio de la invención

5 En un aspecto se proporciona un método para preparar un polímero funcionalizado como se define en la reivindicación 1. Un polímero que incluye en su extremo vivo una unidad que incluye un resto terminal que, en su forma aniónica, es menos básico que un ión radical amino secundario se deja reaccionar con un compuesto que incluye al menos un heteroátomo, constituyendo el producto de esa reacción el polímero funcionalizado.

En un aspecto adicional se proporciona un método para preparar un vulcanizado como se define en la reivindicación 11, tal como una banda de rodadura de neumático.

10 Otros aspectos de la presente invención serán evidentes para el experto habitual en la técnica a partir de la descripción detallada que sigue. Para ayudar a entender esta descripción de la invención, se proporcionan inmediatamente a continuación ciertas definiciones. Estas definiciones se aplican en toda la presente memoria, a menos que se indique explícitamente una intención contraria:

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

15 "polieno" significa un compuesto con múltiples enlaces dobles carbono-carbono, e incluye dienos, trienos;

"mero" o "unidad mérica" significa la parte de un polímero derivada de una sola molécula reaccionante (p.ej., una unidad mérica etileno tiene la fórmula general $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

"homopolímero" significa un polímero que consiste esencialmente en un solo tipo de unidad mérica repetitiva;

20 "copolímero" significa un polímero que incluye unidades méricas derivadas de dos reaccionantes (normalmente monómeros), e incluye copolímeros aleatorios, de bloques, segmentados, de injerto;

"interpolímero" significa un polímero que incluye unidades méricas derivadas de al menos dos reaccionantes (normalmente monómeros), e incluye copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros;

"macromolécula" significa un oligómero o polímero;

"extremo" significa un extremo de una cadena constituyente de una macromolécula;

25 "resto terminal" significa la parte de una molécula situada en su extremo;

"radical" o "residuo" significa la parte de una molécula que queda después de reaccionar con otra molécula;

"enlazado químicamente" significa unido mediante un enlace que es covalente o iónico;

30 "ión radical amino secundario" significa un anión que tiene la fórmula general $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^-$, donde R^1 y R^2 son independientemente alquilo, arilo, alquenoilo, cadenas que contienen hidrocarburo, a condición de que uno o ambos de R^1 y R^2 pueden ser poliméricos;

"heteroátomo" significa un átomo distinto a carbono o hidrógeno; y

"histéresis" significa la diferencia entre la energía aplicada para deformar un artículo preparado a partir de un compuesto elastomérico y la energía liberada según vuelve el artículo a su estado inicial, no deformado.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

35 El polímero funcionalizado incluye una cadena polimérica con un grupo funcional terminal que incluye al menos un heteroátomo y, intermedia entre el elastómero y el grupo funcional, una unidad que incluye un resto terminal que, en su forma aniónica, es menos básica que un ión radical amino secundario. Este polímero funcionalizado se puede representar por la fórmula general E-A-G_t , donde E es un elastómero, G_t es un grupo funcional terminal que incluye al menos un heteroátomo, y A es una unidad que incluye un resto terminal como se acaba de describir. Los expertos habituales en la técnica química están familiarizados con basicidades relativas (denotadas comúnmente como pK_b) y, por consiguiente, conocen los átomos que pueden estar presentes en el tipo de resto terminal que se acaba de describir. Dos heteroátomos relativamente comunes que pueden formar aniones que cumplen este requisito de basicidad son O y S.

45 La cadena polimérica es preferiblemente elastomérica. Por consiguiente, puede incluir unidades méricas que incluyen insaturación, que pueden ser unidades méricas derivadas de polienos, particularmente dienos y trienos (p.ej., mirceno). Los polienos preferidos incluyen dienos $\text{C}_4\text{-C}_{12}$. Particularmente preferidos son dienos conjugados tales como 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, y 1,3-hexadieno. Los homo- y copolímeros que incluyen sólo unidades méricas derivadas de polieno constituyen un tipo preferido de elastómero.

- La cadena polimérica también puede incluir unidades méricas derivadas de aromáticos de vinilo, particularmente los aromáticos de vinilo C₈-C₂₀ tales como, p.ej., estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, los viniltoluenos, y los vinilnaftalenos. Cuando se usan en conjunción con uno o más polienos, el mero derivado de aromático de vinilo puede constituir de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 10 a 45% en peso, y más preferiblemente de 20 a 35% en peso, de la cadena de polímero. Interpolímeros de polieno(s) y aromático(s) de vinilo constituyen otro tipo preferido de elastómero. Especialmente cuando tales interpolímeros son para ser usados en aplicaciones tales como bandas de rodadura de neumáticos, los interpolímeros resultantes son preferiblemente de naturaleza aleatoria, es decir, las unidades méricas derivadas de cada tipo de monómero constituyente preferiblemente no forman bloques y, en su lugar, se incorporan de una manera no repetitiva, esencialmente simultánea, generalmente aleatoria.
- 5 Elastómeros particularmente preferidos incluyen poli(butadieno), (poli)isopreno (natural o bien sintetizado), e interpolímeros de butadieno y estireno tales como, p.ej., copoli(estireno/butadieno), también conocido como SBR.
- Los polienos se pueden incorporar en cadenas poliméricas en más de una forma. Especialmente para aplicaciones de bandas de rodadura de neumáticos, controlar la manera en la que las unidades méricas de polieno se incorporan en el polímero (es decir, la microestructura 1,2 del polímero) puede ser deseable. En base al contenido de polieno total, una cadena polimérica tiene preferiblemente una microestructura 1,2 global de 10 a 80%, más preferiblemente de 25 a 65%.
- 15 El peso molecular medio numérico (M_n) del polímero es preferiblemente tal que una muestra inactivada exhibe una viscosidad Mooney de goma ($ML_4 / 100^\circ C$) de 2 a 150.
- Los polímeros anteriores se pueden preparar por polimerización en emulsión o polimerización en disolución, proporcionando esta última mayor control con respecto a propiedades tales como aleatoriedad, microestructura. Las polimerizaciones en disolución han sido realizadas desde mediados del siglo XX, y los aspectos generales de las mismas son conocidos por el experto habitual en la técnica, aunque ciertos aspectos se proporcionan aquí por conveniencia de referencia.
- 20 La polimerización en disolución implica típicamente un iniciador. Los iniciadores ilustrativos incluyen compuestos organolíticos, en particular compuestos de alquil-litio. Los iniciadores de organolitio preferidos incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestaño-litio; compuestos de dialquilaminolitio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio, dibutilaminolitio; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio; y los compuestos de trialquil-estanol-litio que implican grupos alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente C₁-C₄.
- 25 Los iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo vivo, también se pueden usar. Los ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiododecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitioantraceno, 1,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiododecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano y 4,4'-dilitiobifenilo.
- 30 Además de los iniciadores organolíticos, también son útiles los llamados iniciadores funcionalizados, que quedan incorporados en la cadena de polímero, proporcionando así un grupo funcional en el extremo de inicio de la cadena. Ejemplos de tales materiales incluyen el producto de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N (p.ej., aldiminas sustituidas, cetiminas, aminas secundarias) opcionalmente hechos reaccionar previamente con un compuesto tal como diisopropenilbenceno. Se puede encontrar una descripción más detallada de estos materiales en, p.ej., las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.159 y 5.567.815.
- 35 Los disolventes de polimerización en disolución típicos incluyen diversos alcanos C₅-C₁₂ cíclicos y acíclicos, así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos, y mezclas de los mismos. Se evitan los disolventes capaces de inactivar la polimerización.
- Como se mencionó previamente, las unidades méricas del polímero pueden incorporarse al azar. En las polimerizaciones en disolución, se puede aumentar tanto la aleatorización como el contenido de vinilo (es decir, la microestructura 1,2) mediante el uso de un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo la cantidad, p.ej., de la cantidad de contenido de vinilo deseada, el nivel de monómero no polieno usado, la temperatura de reacción, y la naturaleza del coordinador específico usado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que tienen un heteroátomo de O o N y un par de electrones no enlazado. Los ejemplos incluyen éteres de dialquilo de mono y oligo-alquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanil-alcanos oligoméricos lineales y cíclicos tales como 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, di-piperidiletano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina. Se pueden encontrar detalles de coordinadores de oxolanilo oligoméricos lineales y cíclicos en la patente de EE.UU. No. 4.429.091, cuya enseñanza relacionada con la fabricación y uso de tales materiales se incorpora por referencia en la presente memoria.
- 45 Aunque el experto habitual en la técnica entiende el tipo de condiciones empleadas típicamente en la polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa para conveniencia del lector. Lo que sigue se basa en

un procedimiento discontinuo, aunque la extensión de esta descripción a, p.ej., procedimientos semicontinuos o continuos está dentro de la capacidad del experto en la técnica.

La polimerización comienza típicamente cargando una mezcla del (de los) monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción, seguido de la adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que a menudo se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, el (los) monómero(s) y el coordinador se pueden añadir al iniciador. El procedimiento se lleva a cabo típicamente bajo condiciones anhidras, anaeróbicas. Los reaccionantes pueden ser calentados a una temperatura de hasta 150°C y agitados. Después de que se ha alcanzado un grado deseado de conversión, la fuente de calor (si se usa) puede ser retirada. Si el recipiente de reacción es para ser reservado únicamente para polimerizaciones, la mezcla de reacción puede ser retirada a un recipiente de post-polimerización para funcionalización y/o inactivación.

Para preparar un polímero funcionalizado, el polímero es provisto con un grupo funcional antes de su inactivación. En la presente invención, esta funcionalización es precedida por la introducción de lo que se ha denominado en la presente memoria unidad intermedia.

Se pueden usar muchas clases de compuestos para proporcionar la unidad intermedia. Cada una proporciona un resto terminal que, en su forma aniónica, es menos básica que un ión radical amino secundario. Los iones radicales amino secundarios son en sí menos básicos que los carbaniones; sin embargo, tanto los iones radicales amino secundarios como los carbaniones son suficientemente básicos para que sean terminados por hidrógenos activos, tales como los que hay en compuestos que contienen amina.

Ejemplos de iones que son menos básicos que iones radicales amino secundarios incluyen -O- y -S-. Esto es conveniente porque los compuestos que contienen O y S son abundantes, proporcionando así al experto habitual en la técnica un amplio intervalo de materiales útiles entre los que elegir.

Un método conveniente para entregar este tipo de resto terminal a una cadena de polímero implica introducir un compuesto cíclico que contiene heteroátomos en un sistema que contiene un polímero vivo. Las condiciones usadas para proporcionar el polímero vivo son adecuadas típicamente para abrir el anillo de la estructura cíclica y dejar que el radical resultante se una al polímero. Este radical, que constituye la unidad intermedia, tiene un resto terminal que, en su forma aniónica, es menos básico que un ión radical amino secundario.

Los ejemplos de compuestos cíclicos que contienen heteroátomos incluyen siloxanos cíclicos, epóxidos, y los análogos que contienen S de cada uno. De los siloxanos, se prefieren los que pueden entregar hasta 6, preferiblemente 3 a 4, unidades polisiloxano repetitivas. También se prefieren aquellos donde al menos alguno, preferiblemente todos, de los átomos de Si están sustituidos con un sustituyente C₁-C₆, preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₃. Son particularmente preferidos debido a su disponibilidad y coste el hexametilciclotrisiloxano y octametilciclotetrasiloxano.

Con respecto a los epóxidos y episulfuros, se puede utilizar un amplio intervalo de materiales disponibles en el mercado. Los ejemplos de tales materiales incluyen diversos óxidos y sulfuros de alquileo tales como óxido de butileno, diversos óxidos y sulfuros de cicloalqueno tales como óxido de ciclohexeno, 1,2-epoxibutano, óxido de etileno, y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano; Se prefieren los materiales con puntos de ebullición que sean suficientemente altos para permanecer líquidos a las temperaturas encontradas comúnmente durante las polimerizaciones en disolución. La unidad intermedia que resulta del uso del epóxido o episulfuro puede ser alifática o cíclica. Este tipo de material puede dar como resultado unidades intermedias que se conectan a las cadenas del polímero mediante un enlace carbono-carbono.

No se cree que sean necesarias condiciones o secuencias de reacción particularmente inusuales para unir tales unidades intermedias, aunque se pueden encontrar condiciones de reacción ilustrativas más adelante en los ejemplos; las temperaturas de reacción para esta unión oscilan generalmente de 45° a 80°C, preferiblemente entre 50° y 72°C.

De manera general, el (los) compuesto(s) usado(s) para proporcionar la unidad intermedia es (son) añadido(s) en cantidades para proporcionar, de media, no más que dos unidades intermedias por polímero vivo, y preferiblemente no más que una unidad intermedia por polímero vivo. Si se inserta más que una unidad intermedia, podría llegar a ser necesario un cambio a mitad de síntesis en el sistema iniciador. De manera inversa, ajustando a la baja la cantidad de compuestos formadores de intermedios usada, pueden unirse múltiples cadenas de polímero a la misma unidad intermedia. En una realización, la cantidad de compuesto(s) usada para proporcionar la unidad intermedia se selecciona de tal modo que la relación molar de unidades intermedias a grupos funcionales es de 1:1 a 1:6; en otra realización, esta relación es 1:3.

La unidad intermedia constituye generalmente una proporción relativamente pequeña de la macromolécula global; en general, su peso molecular es típicamente no más que 400 g/mol, preferiblemente no más que 360 g/mol, más preferiblemente no más que 340 g/mol, y lo más preferiblemente no más que 320 g/mol.

Como se mencionó anteriormente, el resto terminal de la unidad intermedia resultante, en su forma aniónica, es menos básica que un ión radical amino secundario. Esto permite que el anión resultante reaccione con un

compuesto que incluye un grupo reactivo y resto funcional capaz de reaccionar o interactuar (p.ej., enlazarse, asociarse) con cargas en partículas tales como negro de humo. Son ejemplos de tales restos grupos que contienen heteroátomos que tienen un átomo de hidrógeno activo unido al heteroátomo que, de lo contrario, tendería a terminar polímeros vivos (extendidos).

- 5 El polímero vivo modificado por el intermedio puede ser hecho reaccionar con un compuesto del tipo que se acaba de describir para proporcionar el polímero funcionalizado. Ejemplos de tales compuestos incluyen

alcoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano, ortosilicato de tetraetilo, 3-amino-propiltriethoxisilano, N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol (TEOSI), 3-isocianatopropiltriethoxisilano, n-metilaminopropilmetildimetoxisilano, n-metilaminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, y $C_{15}H_{33}NSiO_3$ (disponible como S340, de Sigma-Aldrich Co.; St. Louis, Missouri);

- 10 compuestos que contienen halógeno tales como $SiCl_4$, $SnCl_4$, cloruro de acetilo, cloruro de p-toluilo, $CH_3S(O)_2Cl$, cloruro de p-toluilsulfonilo, 3-cloropropilamina, 3-(2-bromo-etil)indol, n-metil-3-bromopropilamina, 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, $(CH_3)_2SiCl_2$, y $(CH_3)_3SiCl$;

- 15 anhídridos tales como anhídrido acético, anhídrido de ácido 4-metilbenzoico, anhídrido metilsuccínico, anhídrido 4-metilfenil-succínico, y anhídrido 2-dodecen-1-ilsuccínico;

compuestos que contienen nitrógeno tales como formamida, DMF, 2-cianopirimidina, 1,3-propanodiamina, y 1,4-diaminociclohexano;

y compuestos que contienen O y S tales como sultonas (p.ej., 1,4-butanosultona).

- 20 La inactivación se realiza típicamente agitando el polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo (p.ej., un alcohol) durante hasta 120 minutos a temperaturas de 30°C a 150°C. El disolvente puede ser retirado por técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado en extrusor, secado a vacío, que pueden ser combinadas con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolvación térmica; si se realiza la coagulación puede ser conveniente el secado en horno.

- 25 El polímero funcionalizado puede ser utilizado en un compuesto para material de bandas de rodadura o puede ser mezclado con cualquier caucho para material de banda de rodadura empleado convencionalmente, que incluye caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, p.ej., uno o más de poli(isopreno), SBR, poli(butadieno), caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno/propileno (EPR), caucho de etileno/propileno/dieno (EPDM), caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, interpolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), cauchos de epiclohidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno. Cuando un (unos) polímero(s) funcionalizado(s) se mezcla(n) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% en peso del caucho total, completando el (los) caucho(s) convencional(es) el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en gran medida del grado de histéresis reducida deseado.

- 35 Se puede usar sílice amorfa (SiO_2) como carga. Las sílices en general se clasifican como sílices hidratadas, de procedimiento en húmedo, porque son producidas por una reacción química en agua, de la cual precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados, que a su vez se combinan con menos fuerza en aglomerados. La "sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tiene una capacidad muy sustancial de desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastomérica, que se puede observar por microscopía de una sección fina.

- 40 La superficie específica da una medida fiable del carácter de refuerzo de las diferentes sílices; el método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 y sig.) es un método reconocido para determinar la superficie específica. Se prefieren superficies específicas BET menores que 450 m^2/g , de 32 a 400 m^2/g , de 100 a 250 m^2/g , y de 150 a 220 m^2/g .

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

Algunas sílices disponibles en el mercado que se pueden usar incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233, y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Penna.). Otros proveedores de sílice disponible en el mercado incluyen Degussa Corp. (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey), y J.M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

- 50 La sílice se puede emplear en una cantidad de 1 a 100 partes en peso (pbw) por 100 partes de polímero (phr), preferiblemente de 5 a 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad impartida típicamente por las cargas de este tipo.

Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de humo, que incluyen negro de horno, negros de canal y negros de bujía. Más específicamente, los ejemplos de negros de humo incluyen negros de horno de superabrasión,

negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno de semirrefuerzo, negros de canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro, negros de canal conductores y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren negros de humo que tienen una superficie específica (EMSA, superficie específica por microscopía electrónica) de al menos 20 m²/g, preferiblemente al menos aproximadamente 35 a aproximadamente 200 m²/g o superior; los valores de área superficial se pueden determinar por ASTM D-1675 usando la técnica del bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB). Los negros de humo pueden estar en forma de gránulos o como una masa floculante no granulada, aunque se puede preferir la primera forma para usar en determinadas mezcladoras.

La cantidad de negro de humo puede ser hasta 50 phr, siendo típica 5 a 40 phr. Cuando se usa negro de humo con sílice, la cantidad de sílice puede ser disminuida a tan baja como 1 phr; al disminuir la cantidad de sílice, se pueden usar menores cantidades de auxiliares de procesamiento, más silano si lo hay.

Los compuestos elastoméricos están cargados típicamente hasta una fracción en volumen, que es el volumen total de carga(s) añadido dividido por el volumen total del material elastomérico, de 25%; por consiguiente, cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo, es decir, sílice y negro de humo, es 30 a 100 phr. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones que incluyen el polímero funcionalizado de la presente invención puede incluir negro de humo como carga principal (es decir, una mayoría de la carga es negro de humo) o la única carga.

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

Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general de Z-T-X, en la que Z representa un grupo funcional capaz de unirse físicamente y/o químicamente con un grupo en la superficie de la carga de sílice (p.ej., grupos silanol superficiales); T representa un grupo de unión; y X representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p.ej., mediante un enlace que contiene S). Tales agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurados (véanse, p.ej., las patentes de EE.UU. Nos. 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197) o poliorganosiloxanos que llevan las funcionalidades X y Z mencionadas anteriormente. Un agente de acoplamiento preferido es tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo].

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

También se pueden añadir otros aditivos de caucho convencionales. Estos incluyen, por ejemplo, plastificantes, antioxidantes, agentes de curado.

Todos los ingredientes se pueden mezclar usando equipamiento estándar tal como, p.ej., mezcladoras Banbury o Brabender.

Los compuestos de caucho reforzados se curan convencionalmente con 0,2 a 5 phr de uno o más agentes de vulcanización conocidos, tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Se puede encontrar una revisión general de agentes de vulcanización adecuados en cualquiera de diversos tratados tales como, p.ej., Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3ª ed., (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol. 20, págs. 365-468.

Los siguientes ejemplos proporcionan al lector condiciones y materiales detallados que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención.

Ejemplos

Para todos los ejemplos, se usaron recipientes de vidrio secos previamente sellados con recubrimientos de septo extraídos y tapones corona perforados, con purga de N₂ positiva, butadieno (~21% en peso en hexano), estireno (33% en peso en hexano), hexano, n-butil-litio (1,7 M en hexano), oxolanilpropanos oligoméricos (disolución 1,6 M en hexano, almacenada sobre CaH₂), y disolución de BHT en hexano.

Los reactivos y materiales de partida disponibles en el mercado incluyeron los siguientes, todos los cuales se usaron sin purificación adicional a menos que se indique lo contrario:

- de ACROS Organics (Geel, Bélgica): metiltrimetoxisilano, ortosilicato de tetraetilo, 3-aminopropiltriethoxisilano, hexametildiclotrisiloxano, y octametildiclotetrasiloxano (siendo secados los siloxanos cíclicos sobre CaH₂ antes del uso);
 - de Sigma-Aldrich Co.: SiCl₄ y SnCl₄
- 5 • de Gelest, Inc. (Morrisville, Pennsylvania): TEOSI, 3-isocianatopropil-trietoxisilano, N-metilaminopropilmetildimetoxisilano, y N-metilamino-propiltrimetoxisilano.

Los datos de ensayo en los Ejemplos se realizaron sobre composiciones cargadas preparadas según las formulaciones mostradas en las Tablas 1a y 1b. En estas, la N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina actúa como antioxidante, mientras que la benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida, N,N'-difenilguanidina y di(feniltio)acetamida actúan como aceleradores.

10

Tabla 1a: Formulación de compuestos, negro de humo solamente

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero	100
negro de humo (tipo N343)	55
cera	1
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ZnO	2,5
ácido esteárico	2
aceite de procesamiento aromático	10
<u>Final</u>	
azufre	1,3
benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,7
N,N'-difenilguanidina	0,2
TOTAL	174,65

Tabla 1b: Formulación de compuestos, negro de humo y sílice

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero	100
sílice	30
negro de humo (tipo N343)	35
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ácido esteárico	1,5
aceite de procesamiento aromático	10
<u>Relaminado</u>	
60% de disulfuro silano en vehículo	4,57

<i>Final</i>	
ZnO	2,5
azufre	1,7
benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,5
di(feniltio)acetamida	0,25
<i>N,N'</i> -difenilguanidina	0,2
TOTAL 188,47	

Los datos correspondientes a "tan δ Dynastat" a 50°C se adquirieron a partir de ensayos llevados a cabo en un espectrómetro mecánico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, Nueva York) usando las siguientes condiciones: 1 Hz, 2 kg de masa estática y 1,25 kg de carga dinámica, una muestra de caucho vulcanizado cilíndrica (9,5 mm de diámetro × 16 mm de altura), y 50°C.

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

Ejemplos 1-3: Iniciador estándar (*n*-BuLi)

Para los Ejemplos 1-3, se preparó un lote de polímero usando un iniciador de organolitio estándar. Se tomaron tres muestras y se hicieron reaccionar con diferentes compuestos.

- 10 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,47 kg de hexano, 0,41 kg de estireno (en hexano), y 2,60 kg de butadieno (en hexano). El reactor se cargó con 3,68 ml de disolución de *n*-butil-litio seguido de 1,18 ml de disolución de OOPs. La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, después de -22 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico a ~66°C. Después de 10 minutos adicionales, el cemento polimérico se retiró del reactor y se almacenó en recipientes de vidrio secos independientes.
- 15 Los recipientes se pusieron en un baño a 50°C durante 30 minutos. A dos de los recipientes (muestras 1 y 2) se añadieron, respectivamente, *N,N*-TMS-aminopropiltrióxosilano y hexametildiclotrisiloxano (1,0 M en hexano); a la otra se añadió isopropanol como agente de inactivación. Cada una fue coagulada en isopropanol que contenía BHT y secada en tambor.

Ejemplos 4-5: Iniciador funcional (DAPDT)

- 20 Para los Ejemplos 4-5, se preparó un lote de polímero usando un iniciador funcional. Dos muestras tomadas de este lote fueron terminadas por separado.

A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,47 kg de hexano, 0,41 kg de estireno, y 2,60 kg de butadieno (en hexano). El reactor se cargó con una mezcla de 1,48 g de 2-(4-dimetilamino)fenil-1,3-ditiano en 10 ml de THF, 1 ml de trietilamina, y 3,68 ml de disolución de *n*-butil-litio. Los contenidos fueron agitados a 24°C durante 5 minutos antes de la adición de 1,04 ml de disolución de OOPs. Se calentó la camisa del reactor hasta 50°C y, después de ~18 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico a ~71°C. Después de 10 minutos adicionales, se retiraron del reactor muestras del cemento polimérico y se almacenaron en recipientes de vidrio secos independientes.

- 30 Se realizó un procesamiento adicional en un baño a 50°C durante 30 minutos; la muestra 4 se hizo reaccionar con hexametildiclotrisiloxano (1,0 M en hexano) mientras la muestra 5 fue inactivada con isopropanol. Cada una fue coagulada y secada en tambor como se describió anteriormente con respecto a los Ejemplos 1-3.

Las muestras preparadas en los Ejemplos 1-5 se usaron para preparar compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo usando la formulación de la Tabla 1b.

- 35 Los resultados de los ensayos físicos sobre estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 2. A partir de este dato, se puede ver que un polímero SBR reforzado que tiene una unidad intermedia derivada de hexametildiclotrisiloxano (Ejemplos 2 y 4), independientemente del tipo de iniciador usado, proporciona una reducción mayor que 30% en tan δ (véanse los datos de barrido de deformación a 50°C) en comparación con un polímero de control (Ejemplos 3 y 5, respectivamente). Un polímero hecho reaccionar con aminopropiltrióxosilano protegido con TMS (Ejemplo 1) mostró una ligera reducción en tan δ en comparación con su polímero base (Ejemplo 3).
- 40

Tabla 2: Datos de ensayo de los Ejemplos 1-5

	1	2	3	4	5
Mn (kg/mol)	104	102	102	120	115
Mw/Mn	1,17	1,03	1,04	1,08	1,04
% de acoplamiento	8,2	0,0	0,0	7,2	8,9
Tg (°C)	-36,4	-37,1	-36,0	-38,4	-38,0
MDR t ₅₀ (min) 171°C	7,2	6,6	6,3	5,8	5,21
MH-ML (kg-cm) 171°C	20,8	15,4	22,8	17,5	24,51
ML ₁₊₄ a 130°C	53,3	78,8	49,9	ND ¹	70,0
módulo de 300% a 23°C (MPa)	8,3	11,5	8,1	12,9	10,5
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	12,6	15,3	11,2	18,3	14,8
tan δ a 0°C con barrido de temp.	0,181	0,228	0,177	0,229	0,182
tan δ a 50°C con barrido de temp.	0,234	0,203	0,241	0,162	0,211
ΔG'(MPa) 0,25-14% RDA	7,359	0,209	7,872	1,932	6,235
tan δ (5% de deformación) con barrido de deformación a 50°C RDA	0,2352	0,1725	0,2606	0,1398	0,2068
tan δ Dynastat a 50°C	0,2105	0,1656	0,2111	0,1394	0,1864

¹ No determinado. El aumento inicial en la propiedad excedió el límite prefijado para el dispositivo de ensayo.

Ejemplos 6-24: *Polímeros funcionalizados con unidades intermedias de hexametilciclotrisiloxano*

5 Usando esencialmente el mismo procedimiento descrito para los Ejemplos 1-5, un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se cargó con hexano, estireno y butadieno, seguido de cargas secuenciales de pequeñas cantidades de n-BuLi y OOPs. Se calentó la camisa del reactor y, después de 20-30 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico a 10°-15°C por encima de la temperatura de la camisa. Después de ~10 minutos adicionales, se retiraron del reactor muestras del cemento polimérico y se almacenaron en recipientes de vidrio secos independientes.

10 En un baño a 50°C durante ~30 minutos, las muestras 6, 12, y 18 se inactivaron con isopropanol mientras las otras (7-11, 13-17, y 19-23) se hicieron reaccionar con hexametilciclotrisiloxano para proporcionar una unidad intermedia. Tres de estas (7, 13 y 19) se inactivaron con isopropanol mientras las otras se hicieron reaccionar con los siguientes materiales, seguido de inactivación con isopropanol:

- 8) metiltrimetoxisilano,
- 9, 20) 3-aminopropiltriethoxisilano,
- 10) TEOSI,
- 11) S340,
- 14, 21) 3-aminopropiltrimetoxisilano,
- 15, 23) [3-(metilamino)propil]trimetoxisilano,
- 16) anhídrido 2-dodecen-1-ilsuccínico,
- 17) 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano,
- 22) N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, y
- 24) benzosulfimida (es decir, sacarina).

Cada muestra fue coagulada, secada en tambor y compuesta sustancialmente como en los Ejemplos 1-5 para dar polímeros y composiciones vulcanizables con propiedades como se muestra a continuación en la Tabla 3 (Ejemplos 6-11), Tabla 4 (Ejemplos 12-17), y Tabla 5 (Ejemplos 18-24). Para las filas que incluyen dos puntos de datos, el superior es para una formulación de la Tabla 1a, y el inferior es para una formulación de la Tabla 1b.

5

Tabla 3: Datos de ensayo de los Ejemplos 6-11

	6	7	8	9	10	11
Mn (kg/mol)	98	95	100	108	105	105
Mw/Mn	1,05	1,02	1,08	1,16	1,14	1,13
% de acoplamiento	4,8	0,0	10,2	21,2	15,5	15,5
Tg (°C)	-35,9	-38,1	-37,7	-37,4	-38,1	-37,5
Caucho combinado (%)	--	7,7	11,7	24,4	19,9	22,7
		67,5	66,0	68,1	63,0	67,3
MDR t ₅₀ (min) 171°C	--	2,87	3,20	2,49	2,79	2,65
		7,19	6,83	7,01	8,43	6,62
MH-ML (kg-cm) 171°C	--	17,1	15,5	15,4	16,4	17,8
		16,0	16,8	15,4	14,9	15,9
ML ₁₊₄ a 130°C	--	16,6	19,9	23,4	23,4	23,3
		74,6	72,5	23,4	23,4	73,8
módulo de 300% a 23°C (MPa)	--	10,2	8,9	10,4	10,2	12,0
		11,7	12,5	11,8	10,2	11,8
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	--	16,1	16,2	18,3	14,4	17,3
		15,3	14,0	16,2	17,1	14,8
tan δ a 0°C con barrido de temp.	--	0,334	0,342	0,335	0,337	0,353
		0,244	0,252	0,238	0,236	0,238
tan δ a 50°C con barrido de temp.	--	0,263	0,265	0,250	0,250	0,244
		0,182	0,193	0,187	0,195	0,190
ΔG'(MPa) 0,25-14% RDA	--	4,968	4,869	2,941	3,210	4,289
		2,113	2,196	1,822	1,903	1,974
tan δ (5% de deformación) con barrido de deformación a 50°C RDA	--	0,2684	0,2820	0,2273	0,2353	0,2365
		0,1883	0,1786	0,1779	0,1873	0,1790
tan δ Dynastat a 50°C	--	0,2581	0,2635	0,2069	0,2150	0,2055
		0,1762	0,1725	0,1763	0,1771	0,1751

Tabla 4: Datos de ensayo de los Ejemplos 12-17

	12	13	14	15	16	17
Mn (kg/mol)	97	99	92	95	103	100
Mw/Mn	1,03	1,05	1,10	1,08	1,08	1,06
% de acoplamiento	0,0	5,0	8,7	8,9	11,5	6,8
Tg (°C)	-36,9	-36,8	-36,1	-37,0	-37,2	-36,4
Caucho combinado (%)	10,7	12,5	32,9	24,1	14,2	11,5
		15,9	63,8	71,1	73,2	19,5
MDR t ₅₀ (min) 171°C	2,96	2,90	2,81	2,74	2,53	3,00
		7,67	7,24	7,04	6,47	6,09

ES 2 533 455 T3

	12	13	14	15	16	17
MH-ML (kg-cm) 171°C	16,7	17,9	15,5	16,8	16,7	17,5
	23,0	16,0	16,4	15,3	16,6	16,5
ML ₁₊₄ a 130°C	19,9	21,0	27,8	25,0	23,7	21,3
	56,3	81,9	90,0	91,6	80,2	80,2
módulo de 300% a 23°C (MPa)	10,3	11,2	11,5	11,0	9,9	10,8
	9,9	14,6	16,5	14,4	14,7	14,6
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	17,1	18,0	17,9	17,7	16,1	16,5
	12,6	14,5	16,3	14,5	15,6	16,3
tan δ a 0°C con barrido de temp.	0,201	0,199	0,205	0,200	0,196	0,202
	0,165	0,235	0,242	0,235	0,234	0,240
tan δ a 50°C con barrido de temp.	0,274	0,273	0,258	0,268	0,271	0,271
	0,225	0,190	0,174	0,182	0,196	0,185
ΔG'(MPa) 0,25-14% RDA	4,959	4,816	2,397	3,721	4,540	4,601
	9,461	2,629	2,628	2,793	2,812	2,570
tan δ (5% de deformación) con barrido de deformación a 50°C RDA	0,2862	0,2685	0,2136	0,2372	0,2574	0,2583
	0,2472	0,1855	0,1825	0,1827	0,1677	0,1697
tan δ Dynastat a 50°C	0,2644	0,2457	0,2035	0,2193	0,2559	0,2390
	0,2224	0,1816	0,1726	0,1733	0,1718	0,1628

Tabla 5: Datos de ensayo de los Ejemplos 18-24

	18	19	20	21	22	23	24
Mn (kg/mol)	107	101	102	104	92	103	98
Mw/Mn	1,06	1,06	1,16	1,27	1,10	1,08	1,05
% de acoplamiento	0	0	6,53	8,22	4,26	0	0
Tg (°C)	-35,6	-37,2	-37,1	-37,1	-37,0	-37,1	-37,0
Caucho combinado (%)	11,5	--	29,3	30,2	28,8	25,9	11,7
	18,2		80,1	82,8	83,9	82,9	76,8
MDR t ₅₀ (min) 171°C	2,80	--	2,62	2,54	2,49	2,41	3,11
	7,38		6,92	6,67	5,53	5,85	6,96
MH-ML (kg-cm) 171°C	18,0	--	16,9	16,1	15,9	17,6	17,1
	23,2		14,6	14,8	15,3	15,4	14,8
ML ₁₊₄ a 130°C	26,8	--	30,0	30,3	29,0	29,0	23,2
	66,7		97,1	97,6	99,5	98,5	72,5
módulo de 300% a 23°C (MPa)	10,8	--	11,2	10,9	10,4	12,0	10,3
	9,6		13,6	13,3	14,7	13,1	12,0
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	17,1	--	16,3	17,7	17,9	19,1	17,3
	13,8		18,0	17,2	15,8	16,5	17,4
tan δ a 0°C con barrido de temp.	0,214	--	0,215	0,220	0,203	0,208	0,192
	0,200		0,258	0,268	0,262	0,263	0,267
tan δ a 50°C con barrido de temp.	0,262	--	0,249	0,253	0,249	0,247	0,275
	0,232		0,191	0,183	0,186	0,184	0,197

	18	19	20	21	22	23	24
$\Delta G'$ (MPa) 0,25-14% RDA	5,187	--	2,179	2,579	2,361	3,061	5,324
	8,992		2,174	2,051	2,106	2,110	2,564
tan δ (5% de deformación) con barrido de deformación a 50°C RDA	0,2471	--	0,1897	0,2083	0,2068	0,2144	0,2723
	0,2267		0,1620	0,1653	0,1595	0,1668	0,1843
tan δ Dynastat a 50°C	0,2393	--	0,1780	0,1999	0,1948	0,1941	0,2493
	0,2095		0,1651	0,1708	0,1609	0,1673	0,1858

Ejemplos 25-30: Polímeros funcionalizados con unidades intermedias de octametilciclotetrasiloxano

Se repitió, en parte sustancial, el procedimiento descrito con respecto a los Ejemplos 6-24. La muestra 25 se inactivó con isopropanol, mientras que las muestras 26-29 implicaron hacer reaccionar un SBR iniciado por BuLi con octametilciclotetrasiloxano (en lugar de hexametil-trisiloxano como en los Ejemplos 6-24).

- 5 La muestra 26 se inactivó con isopropanol mientras que las muestras 27-29 se hicieron reaccionar con, respectivamente, 3-aminopropiltrimetoxisilano, [3-(metilamino)propil]trimetoxisilano, y 1,4-butanosultona. La muestra 30 implicó hacer reaccionar un SBR iniciado por DAPDT con octa-metilciclotetrasiloxano seguido de reacción con 3-aminopropiltrióxido. Todas las muestras funcionalizadas se inactivaron con isopropanol.

- 10 Cada muestra de polímero se procesó y compuso sustancialmente como antes. Las propiedades físicas de los compuestos cargados resultantes se muestran a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6: Datos de ensayo de los Ejemplos 25-30

	25	26	27	28	29	30
Mn (kg/mol)	97	97	87	90	97	93
Mw/Mn	1,03	1,03	1,23	1,13	1,03	1,15
% de acoplamiento	0	0	11,6	10,6	0	10,7
Tg (°C)	-35,6	-35,0	-35,4	-35,8	-35,4	-36,3
Caucho combinado (%)	9,8	10,5	30,3	25,3	11,7	31,3
	19,7	76,7	83,8	81,9	78,3	84,8
MDR t_{50} (min) 171°C	3,13	3,01	2,67	2,68	3,10	2,54
	7,86	7,56	6,92	6,92	7,15	6,22
MH-ML (kg-cm) 171°C	17,1	18,1	16,3	16,8	17,1	20,2
	21,6	14,6	15,8	24,8	15,5	17,8
ML ₁₊₄ a 130°C	19,6	19,6	26,5	24,6	20,3	33,3
	50,5	83,5	89,6	87,7	83,4	-
módulo de 300% a 23°C (MPa)	10,3	10,8	11,7	10,8	10,2	13,6
	9,5	13,3	-	14,7	14,4	13,6
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	14,9	15,4	16,4	16,0	14,7	17,3
	11,9	13,3	14,1	14,1	13,7	17,5
tan δ a 0°C con barrido de temp.	0,217	0,204	0,229	0,207	0,213	0,228
	0,198	0,268	0,275	0,276	0,279	0,245
tan δ a 50°C con barrido de temp.	0,271	0,260	0,256	0,268	0,263	0,210
	0,240	0,188	0,180	0,186	0,190	0,150
$\Delta G'$ (MPa) 0,25-14% RDA	6,000	5,510	2,651	3,447	5,104	2,425
	8,373	2,179	2,143	2,235	2,293	2,136

	25	26	27	28	29	30
tan δ (5% de deformación) con barrido de deformación a 50°C RDA	0,2955	0,2831	0,2307	0,2512	0,2874	0,1735
	0,2589	0,1820	0,1786	0,1705	0,1840	0,1473
tan δ Dynastat a 50°C	0,2767	0,2595	0,2057	0,2360	0,2624	0,1602
	0,2187	0,1688	0,1616	0,1562	0,1654	0,1358

Ejemplos 31-36: Polímeros funcionalizados con unidades intermedias de óxido de ciclohexeno

Se repitió, en parte sustancial, el procedimiento descrito con respecto a los Ejemplos 6-24. La muestra 31 se inactivó con isopropanol, mientras que las muestras 32-36 implicaron hacer reaccionar SBR iniciado por BuLi con óxido de ciclohexeno.

5 La muestra 32 se inactivó con isopropanol, mientras que las muestras 33-36 se hicieron reaccionar con

- 33) 3-aminopropiltrimetoxisilano,
 34) [3-(metilamino)propil]trimetoxisilano,
 35) anhídrido 2-dodecen-1-ilsuccínico, y
 36) 1,4-butanosultona.

(Las muestras 33-36 se inactivaron con isopropanol después de ser hechas reaccionar.)

Cada muestra de polímero se procesó y compuso sustancialmente como antes. Las propiedades físicas de los compuestos cargados resultantes se muestran a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7: Datos de ensayo de los Ejemplos 31-36

	31	32	33	34	35	36
Mn (kg/mol)	89	90	77	82	95	89
Mw/Mn	1,04	1,04	1,12	1,07	1,08	1,03
% de acoplamiento	0	0	30,2	0	11,7	0
Tg (°C)	-33,6	-33,9	-33,6	-33,6	-33,7	-33,4
Caucho combinado (%)	9,1	9,5	16,7	15,9	13,1	10,5
	18,3	23,0	24,9	24,5	22,9	21,3
MDR t_{50} (min) 171°C	3,27	3,25	2,80	2,94	2,88	3,27
	8,63	8,12	8,28	7,60	6,37	8,40
MH-ML (kg-cm) 171°C	15,5	16,5	16,9	16,2	16,9	15,8
	20,1	20,9	20,5	21,4	22,7	20,5
ML ₁₊₄ a 130°C	18,3	18,5	20,0	20,2	21,3	18,2
	47,4	49,7	48,3	47,9	55,0	50,3
módulo de 300% a 23°C (MPa)	9,7	10,7	11,4	10,9	11,1	10,0
	9,5	10,1	9,8	10,2	10,4	9,5
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	14,3	15,8	16,5	16,4	17,1	14,6
	12,2	12,5	11,2	11,1	12,2	11,5
tan δ a 0°C con barrido de temp.	0,224	0,228	0,230	0,224	0,225	0,231
	0,198	0,209	0,202	0,203	0,213	0,231
tan δ a 50°C con barrido de temp.	0,310	0,284	0,281	0,286	0,281	0,287
	0,247	0,259	0,248	0,241	0,224	0,253

	31	32	33	34	35	36
$\Delta G'$ (MPa) 0,25-14% RDA	4,691	5,170	4,570	4,656	4,783	4,713
	8,827	8,807	8,107	8,312	8,410	8,448
tan δ (5% de deformación) con barrido de deformación a 50°C RDA	0,2918	0,2878	0,2711	0,2780	0,2669	0,2868
	0,2622	0,2568	0,2621	0,2506	0,2331	0,2540
tan δ Dynastat a 50°C	0,2745	0,2698	0,2598	0,2668	0,2568	0,2724
	0,1700	0,2385	0,1690	0,1778	0,1871	0,1563

Ejemplos 37-42: Polímeros funcionalizados con unidades intermedias de sulfuro de ciclohexeno

Se repitió, en parte sustancial, el procedimiento descrito con respecto a los Ejemplos 6-24. La muestra 37 se inactivó con isopropanol, mientras que las muestras 38-42 implicaron hacer reaccionar SBR iniciado por BuLi con sulfuro de ciclohexeno.

5 La muestra 38 se inactivó con isopropanol, mientras que las muestras 39-42 se hicieron reaccionar con

- 39) 3-aminopropiltrimetoxisilano,
 40) anhídrido 2-dodecen-1-ilsuccínico,
 41) 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, y
 42) 1,4-butanosultona.

(Las muestras 39-42 se inactivaron con isopropanol después de ser hechas reaccionar.)

Cada muestra de polímero se procesó y compuso sustancialmente como antes. Las propiedades físicas de los compuestos cargados resultantes se muestran a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8: Datos de ensayo de los Ejemplos 37-42

	37	38	39	40	41	42
Mn (kg/mol)	96	103	103	100	102	70
Mw/Mn	1,03	1,10	1,10	1,08	1,10	1,22
% de acoplamiento	0	15,3	16,4	10,1	14,6	43,5
Tg (°C)	-35,7	-36,1	-36,7	-36,2	-35,3	-36,0
Caucho combinado (%)	0	18,5	30,4	17,8	20,8	27,8
	2,9	10,3	22,4	23,0	31,9	14,7
MDR t_{50} (min) 171°C	3,01	2,84	2,63	2,47	2,93	3,14
	7,91	7,26	6,56	6,13	6,27	8,18
MH-ML (kg-cm) 171°C	16,6	16,8	16,2	16,1	16,6	17,0
	20,9	22,7	22,6	22,4	21,9	16,8
ML ₁₊₄ a 130°C	18,9	29,9	31,6	29,5	29,5	28,9
	56,3	66,7	67,5	68,1	69,2	79,4
módulo de 300% a 23°C (MPa)	9,5	11,4	11,7	11,3	11,8	10,2
	9,4	10,9	11,1	10,4	9,8	9,0
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	15,3	15,6	15,7	16,2	15,5	15,5
	12,6	14,9	14,2	14,2	13,7	13,9
tan δ a 0°C con barrido de temp.	0,207	0,218	0,223	0,228	0,219	0,210
	0,174	0,188	0,193	0,181	0,193	0,191

	37	38	39	40	41	42
tan δ a 50°C con barrido de temp.	0,278	0,249	0,256	0,237	0,234	0,267
	0,225	0,219	0,224	0,213	0,219	0,219
$\Delta G'$ (MPa) 0,25-14% RDA	5,817	2,543	2,072	2,103	1,539	3,271
	8,183	6,667	5,977	6,863	5,333	4,263
tan δ (5% de deformación) con barrido de deformación a 50°C RDA	0,2849	0,2182	0,2063	0,2090	0,1848	0,2441
	0,2595	0,2306	0,2122	0,2106	0,2173	0,2215
tan δ Dynastat a 50°C	0,2695	0,2053	0,2004	0,1993	0,1716	0,2261
	0,2338	0,2031	0,2018	0,2015	0,2021	0,2055

Ejemplos 43-48: Polímeros funcionalizados con unidades intermedias de óxido de butileno

Se repitió, en parte sustancial, el procedimiento descrito con respecto a los Ejemplos 6-24. El Ejemplo 43 se inactivó con isopropanol, mientras que las muestras 44-48 implicaron hacer reaccionar SBR iniciado por BuLi con óxido de butileno.

5 La muestra 44 se inactivó con isopropanol, mientras que las muestras 45-48 se hicieron reaccionar con

- 45) 3-aminopropiltrimetoxisilano,
- 46) [3-(metilamino)propil]trimetoxisilano,
- 47) anhídrido 2-dodecen-1-ilsuccínico, y
- 48) 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano.

Cada muestra de polímero se procesó y compuso sustancialmente como antes. Las propiedades físicas de los compuestos cargados resultantes se muestran a continuación en la Tabla 9.

Tabla 9: Datos de ensayo de los Ejemplos 43-48

	43	44	45	46	47	48
Mn (kg/mol)	96	98	91	92	98	99
Mw/Mn	1,04	1,03	1,08	1,05	1,03	1,04
% de acoplamiento	0	0	6,4	3,2	1,8	3,1
Tg (°C)	-36,1	-35,9	-35,5	-36,1	-35,8	-35,5
Caucho combinado (%)	8,3	9,0	14,5	5,9	7,9	9,4
	12,3	14,5	19,5	15,6	15,7	15,2
MDR t_{50} (min) 171°C	2,88	3,00	2,63	2,59	2,89	2,93
	7,02	6,90	6,52	5,78	6,29	6,94
MH-ML (kg-cm) 171°C	16,6	16,5	16,5	16,6	16,5	16,7
	18,4	19,6	18,9	20,8	19,8	19,3
ML ₁₊₄ a 130°C	20,0	21,0	22,2	20,8	20,3	20,4
	39,2	40,4	41,2	-	40,9	40,9
módulo de 300% a 23°C (MPa)	10,2	9,9	10,5	10,5	10,3	10,4
	8,5	9,8	10,4	11,5	9,1	9,9
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	15,3	16,2	16,4	15,2	16,7	17,2
	11,4	12,7	13,3	13,9	11,3	12,1
tan δ a 0°C con barrido de temp.	0,202	0,211	0,202	0,212	0,213	0,212
	0,193	0,197	0,201	0,205	0,193	0,198

ES 2 533 455 T3

	43	44	45	46	47	48
tan δ a 50°C con barrido de temp.	0,261	0,274	0,265	0,271	0,261	0,270
	0,257	0,258	0,263	0,257	0,241	0,252
$\Delta G'$ (MPa) 0,25-14% RDA	5,395	4,820	4,507	4,911	4,392	5,190
	8,063	7,646	4,198	7,669	6,918	7,670
tan δ (5% de deformación) con barrido de deformación a 50°C RDA	0,2764	0,2818	0,2729	0,2815	0,2730	0,2870
	0,2653	0,2570	0,2357	0,2386	0,2216	0,2458
tan δ Dynastat a 50°C	0,2572	0,2627	0,2506	0,2574	0,2538	0,2584
	0,2421	0,2322	0,2279	0,2288	0,2211	0,2310

REIVINDICACIONES

- 1.** Un método para proporcionar un polímero funcionalizado con amina, que comprende:
- (a) en un medio de reacción que comprende un disolvente de polimerización, hacer reaccionar
- 5 (1) un polímero elastomérico que comprende unidades méricas polieno y, opcionalmente, unidades méricas aromáticas de vinilo, teniendo dicho polímero un extremo vivo, con
- (2) un siloxano cíclico que comprende tres o cuatro unidades polisiloxano para proporcionar un polímero vivo funcionalizado intermedio que tiene en su extremo un radical aniónico de dicho siloxano cíclico que es menos básico que un ión radical amino secundario, constituyendo dicho radical aniónico no más que 400 g/mol de dicho polímero vivo funcionalizado intermedio; y
- 10 (b) introducir en dicho medio de reacción una amina que comprende un átomo de hidrógeno activo unido al átomo de nitrógeno amino de dicha amina y dejar que dicha amina se enlace químicamente a dicho polímero vivo funcionalizado intermedio, proporcionando de este modo dicho polímero funcionalizado con amina.
- 2.** El método de la reivindicación 1, en donde al menos uno de los átomos de silicio de dicho compuesto cíclico están sustituidos con un sustituyente C₁-C₆.
- 15 **3.** El método de la reivindicación 1, en donde cada uno de los átomos de silicio de dicho compuesto cíclico están sustituidos con un sustituyente C₁-C₆.
- 4.** El método de la reivindicación 3, en donde dicho compuesto cíclico es hexametilciclotrisiloxano u octametilciclotetrasiloxano.
- 5.** El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero tiene una microestructura 1,2 global de 25 a 65%.
- 20 **6.** El método de la reivindicación 1, en donde dicho medio de reacción comprende además un compuesto coordinante polar.
- 7.** El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero comprende 1 a 50 por ciento en peso de unidades méricas aromáticas de vinilo, estando opcionalmente dichas unidades méricas aromáticas de vinilo distribuidas al azar en dicho polímero.
- 25 **8.** El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además mezclar dicho polímero funcionalizado con amina con al menos una carga de refuerzo para preparar una composición.
- 9.** Un método para formar una composición de caucho, que comprende preparar un polímero funcionalizado con amina por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y mezclar dicho polímero con un caucho de material para bandas de rodadura.
- 30 **10.** El método de la reivindicación 9, en donde se añade un agente de curado.
- 11.** Un método para preparar un vulcanizado, que comprende vulcanizar la composición preparada en la reivindicación 10.
- 12.** El método de la reivindicación 11, en donde dicho vulcanizado es una banda de rodadura de neumático.