

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 619**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2009 E 09816383 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2336137**

54 Título: **Iniciador bifuncional de organolitio y copolímeros de dieno conjugado preparados utilizando el mismo**

30 Prioridad:

23.09.2008 KR 20080093381

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

13.04.2015

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
20, Yoido-dong
Youngdungpo-gu, Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**YOON, DU WEON;
LEE, TAE CHUL y
NOH, JEONG HYUN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 533 619 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

Iniciador bifuncional de organolitio y copolímeros de dieno conjugado preparados utilizando el mismo

Esta solicitud reivindica los beneficios de la solicitud de patente de Corea No. 10-2008-0093381 presentada en 23 de setiembre de 2008, la cual se incorpora a la actual como referencia en su totalidad.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Sector de la invención

La presente invención se refiere a un iniciador de polimerización que tiene una nueva estructura y a polímeros de dieno conjugado preparados con la utilización del iniciador de polimerización.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 De manera general, la utilización de goma como único material para neumáticos es insuficiente para conseguir las características físicas deseadas del neumático. Con la finalidad de aumentar las características físicas (por ejemplo, desgaste de la banda de rodadura y fuerza de fricción) de un neumático, es práctica habitual añadir varios materiales de refuerzo en la fabricación del neumático. Se utiliza habitualmente en la fabricación de neumáticos una mezcla de negro de carbón como material de refuerzo orgánico y sílice como material de refuerzo inorgánico.

15 No obstante, se han encontrado varios problemas en la utilización de los materiales de refuerzo. Uno de los problemas es la escasa compatibilidad entre los materiales de refuerzo y las gomas para los neumáticos. Esta mala compatibilidad puede hacer los materiales de refuerzo inmiscibles con las gomas, conduciendo al deterioro de las propiedades físicas del neumático terminado. Por el contrario, una buena compatibilidad entre los materiales de refuerzo y las gomas en la fabricación de neumáticos puede asegurar un mejor desgaste de la banda de rodadura, reducción de la resistencia a la rodadura y mejoras de los neumáticos en la tracción en húmedo.

20 Teniendo en cuenta estas circunstancias, se han propuesto diferentes procedimientos para mejorar la compatibilidad de los materiales de refuerzo, en particular, negro de carbón y sílice con los polímeros de dieno conjugado. Entre estos, un procedimiento representativo consiste en sustituir los terminales de un polímero con grupos funcionales que tienen elevada afinidad para los materiales de refuerzo. Por ejemplo, un extremo de un polímero es modificado con un compuesto de amina para mejorar la compatibilidad con el negro de carbón como material de refuerzo orgánico, y el otro terminal es modificado con un compuesto que tiene otro grupo funcional para mejorar la compatibilidad con la sílice como material de refuerzo inorgánico.

25 Los procedimientos para introducir grupos funcionales en polímeros se pueden dividir de manera amplia en dos procedimientos: el primer procedimiento consiste en modificar un terminal de un polímero con diferentes compuestos y el segundo procedimiento consiste en utilizar un iniciador que tiene uno o varios grupos funcionales para introducir los grupos funcionales en un polímero.

30 De acuerdo con el segundo procedimiento, extremos activos del polímero distintos de la fracción del iniciador pueden ser modificados con otro compuesto funcional y, como resultado, ambos terminales del polímero pueden ser modificados. En comparación con la sustitución de un terminal del polímero, la modificación de ambos terminales del polímero es ventajosa por el hecho de que se puede hacer máxima la compatibilidad entre el polímero y uno o varios materiales de refuerzo.

Técnicas anteriormente conocidas para modificar ambos extremos de un polímero con un iniciador monofuncional que contiene, como mínimo, una fracción de amina, se pueden hallar en la literatura, por ejemplo, ver los documentos EP 0.476.640, EP 0.626.278 y US 5.523.371.

40 Técnicas anteriores para modificar ambos terminales de un polímero con un iniciador bifuncional se pueden hallar en la literatura, por ejemplo, ver los documentos US 4.182.818 y US 4.196.153.

Técnicas anteriores con respecto a los iniciadores para la polimerización de organolitio se pueden hallar en la literatura, por ejemplo, ver los documentos US 4.067.917, US 4.161.494, US 4.172.190 y US 3.954.894.

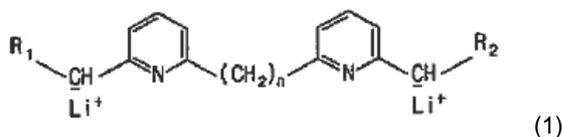
45 Existen grandes diferencias entre las técnicas anteriormente conocidas que se han dado a conocer en las referencias indicadas y la presente invención con respecto a compuestos nuevos de organolitio y a compuestos que incluyen dichos compuestos de organolitio.

5 Tal como se ha descrito en lo anterior, existe la necesidad de desarrollar nuevos polímeros que sean altamente miscibles con materiales inorgánicos de refuerzo para la fabricación de neumáticos. Por lo tanto, los inventores de la presente invención han hecho esfuerzos para desarrollar una goma que es compatible con el negro de carbón y también con sílice, y como resultado, han descubierto que una goma producida modificando los terminales de un iniciador bifuncional nuevo que contiene fracciones de amina con un compuesto de silano, mostraba una gran mejora en el desgaste de la banda de rodadura y en las propiedades físicas dinámicas, en comparación con otros productos de goma que utilizaban solamente sílice como material de refuerzo. La presente invención ha sido conseguida basándose en este descubrimiento.

RESUMEN DE LA INVENCION

10 El presente solicitante se propone dar a conocer un nuevo compuesto polimérico que es altamente miscible con negro de carbón y sílice como materiales de refuerzo en la fabricación de un neumático, un procedimiento para la preparación de un compuesto polimero, un nuevo iniciador de polimerización necesario para preparar el compuesto polimérico y un procedimiento para la preparación del iniciador de polimerización.

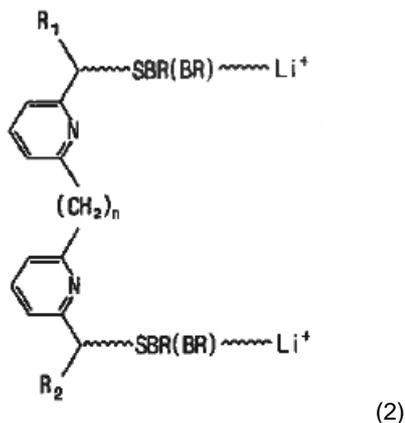
15 De acuerdo con un aspecto de la presente invención se da a conocer un compuesto de organolitio representado por la fórmula 1:



en la que R₁ y R₂, que pueden ser iguales o distintos representan, cada uno de ellos independientemente un grupo C₁-C₆ alquilo, y n es un entero dentro de un rango de 1 a 14.

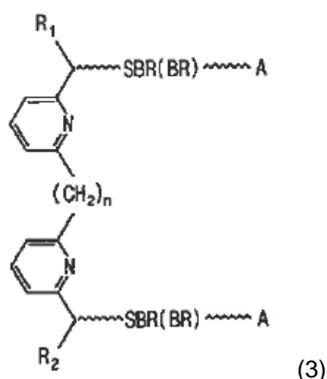
En una realización, el compuesto de organolitio de la fórmula 1 es utilizado como iniciador de polimerización.

20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se da a conocer un compuesto de organolitio representado por la fórmula 2:



en la que R₁ y R₂, que pueden ser iguales o distintos representan, cada uno de ellos independientemente un grupo C₁-C₆ alquilo, y n es un entero dentro de un rango de 1 a 14.

25 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se da a conocer un compuesto representado por la fórmula 3:



en la que R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o distintos representan, cada uno de ellos independientemente un grupo C_1-C_6 alquilo, y n es un entero dentro de un rango de 1 a 14, y cada uno de A es un grupo alcóxido.

En una realización, el compuesto es utilizado como material para neumáticos.

- 5 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se da a conocer una composición que comprende el compuesto de fórmula 3 y uno o varios materiales de refuerzo.

En una realización, la composición comprende además uno o varios aditivos.

En una realización, la composición es utilizada como material para neumáticos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 10 Estos y/o otros aspectos y ventajas de la presente invención quedarán evidentes y se podrán apreciar más fácilmente de la descripción siguiente de realizaciones, consideradas conjuntamente con los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura 1 es un espectro 1H NMR de un compuesto preparado en el ejemplo de síntesis 1-(1);

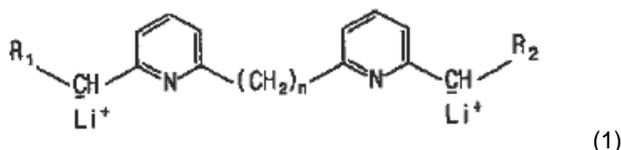
La figura 1 es un espectro 1H NMR de un compuesto preparado en el ejemplo de síntesis 1-(2); y

- 15 La figura 3 muestra resultados experimentales para la identificación de los lugares activos de un iniciador preparado en el ejemplo de síntesis 1-(3) mediante cromatografía de capa delgada (TLC).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación, se describirán de manera detallada realizaciones a título de ejemplo.

La presente invención da a conocer un compuesto de organolitio representado por la fórmula 1:



- 20 en la que R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o distintos representan, cada uno de ellos independientemente un grupo C_1-C_6 alquilo, y n es un entero dentro de un rango de 1 a 14.

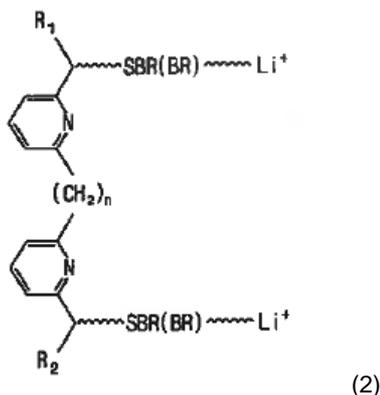
- 25 El compuesto de organolitio de la fórmula 1 es un nuevo compuesto y es también un iniciador nuevo de polimerización. Particularmente, el compuesto de organolitio de la fórmula 1 puede ser utilizado como iniciador de polimerización para la preparación de un polímero que es altamente miscible con uno o varios materiales de refuerzo en la fabricación de neumáticos. El compuesto de organolitio de la fórmula 1 adopta la forma de una sal en la que los cationes de litio están unidos a los aniones de carbono.

Cualquier procedimiento de polimerización conocido puede ser utilizado para preparar un polímero utilizando el compuesto de organolitio de la fórmula 1. No hay limitación específica en el proceso de preparación. La

polimerización en solución es preferible dado que la temperatura de un sistema de polimerización es controlada fácilmente y los monómeros se recuperan de manera fácil.

5 Se estima que la polimerización aniónica tiene lugar cuando el compuesto de organolitio de fórmula 1 según la presente invención es utilizado como iniciador. De manera específica, después de que los cationes de litio son separados del compuesto de organolitio de fórmula 1 en forma de una sal, la polimerización aniónica tiene lugar de manera continua en los aniones de carbono.

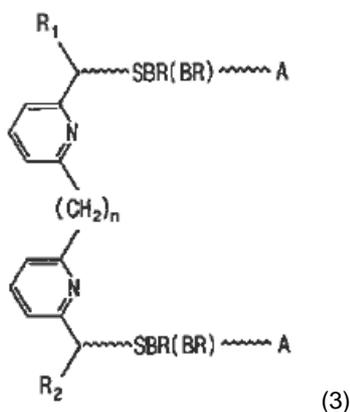
La presente invención da a conocer también un compuesto de organolitio representado por la fórmula 2:



10 en la que R₁ y R₂, que pueden ser iguales o distintos representan, cada uno de ellos independientemente un grupo C₁-C₆ alquilo, y n es un entero dentro de un rango de 1 a 14.

El compuesto de fórmula 2 puede ser preparado por polimerización del 1,3-butadieno solo o estireno y 1,3-butadieno utilizando el compuesto de organolitio de la fórmula 1 como iniciador de polimerización. En la fórmula 2, SBR y BR son abreviaturas de goma de estireno-butadieno y goma de butadieno, respectivamente, que son evidentes para los técnicos con conocimientos ordinarios en la técnica a la que pertenece la invención.

15 La presente invención da a conocer también un compuesto representado por la fórmula 3:



en la que R₁ y R₂, que pueden ser iguales o distintos representan, cada uno de ellos independientemente un grupo C₁-C₆ alquilo, y n es un entero dentro de un rango de 1 a 14, y cada uno de A es un grupo alcoxilano.

20 El compuesto de fórmula 3 puede ser preparado haciendo reaccionar el compuesto de fórmula 2 con un compuesto que tiene, como mínimo, un grupo alcoxilano. Todos los tipos de compuestos de alcoxilano conocidos por los técnicos ordinarios en la materia a los que pertenece la invención pueden ser utilizados en la presente invención. El (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano es el más preferente debido a su alta afinidad para la sílice (ver sección de ejemplos).

25 La presente invención da a conocer también una composición adecuada para su utilización como material de neumáticos que comprende el compuesto de fórmula 3 y, como mínimo, un material de refuerzo. Opcionalmente, la composición puede comprender, además, otro material de refuerzo y como mínimo un aditivo.

El material de refuerzo sirve para mejorar las características físicas (por ejemplo, desgaste de la banda de rodadura) de un neumático terminado. Como material de refuerzo se puede indicar, por ejemplo, sílice o negro de carbón.

5 El compuesto de fórmula 3 es terminado con grupos alcoxisilano para conseguir una elevada miscibilidad con la sílice. Particularmente, cuando el compuesto de fórmula 3 es utilizado como material para neumáticos, su elevada miscibilidad con la sílice como material de refuerzo asegura las características físicas deseadas (por ejemplo, tracción en húmedo mejorada, resistencia a la rodadura reducida y desgaste mejorado de la banda de rodadura) en un neumático terminado.

10 El aditivo es un compuesto que mejora las propiedades físicas de un neumático o que hace mejor la miscibilidad del compuesto de fórmula 3 con otros varios compuestos. Todo tipo de aditivos ampliamente conocidos para los técnicos ordinarios en la materia a la que pertenece la presente invención, se pueden utilizar en la presente invención, y los ejemplos no limitativos de la misma incluyen azufre, aceleradores de vulcanización, plastificantes y antioxidantes. Se incluyen entre los ejemplos específicos de dichos aditivos el azufre, ácido esteárico, óxido de zinc, N-tert-butil-2-benzotiazol sulfonamida, aceite de proceso y cera parafina.

EJEMPLOS

15 A continuación, la presente invención se explicará en detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos. No obstante, estos ejemplos sirven para ilustrar la presente invención y no están destinados a limitar el alcance de la misma.

En el ejemplo de síntesis siguiente, se preparó el compuesto de organolitio de la fórmula 1.

Ejemplo de síntesis 1 (preparación del iniciador de fórmula 1)

20 1-(1) Preparación de bis-1,8-{6-metil-2-piridil}octano

25 Se disolvió 2,6-Lutidina (4,3 g, 40,2 mmol) en 40 ml de tetrahidrofurano anhidro, y trietilamina (4,06 g, 40,2 mmol) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 250 ml. La solución fue enfriada a -20°C en un baño de enfriamiento, y a continuación, se añadió gota a gota a la misma n-butillitio (30 ml, 46 mmol) al 14,5%. La solución se volvió de color rojo oscuro. Después, se añadió a la solución de color rojo oscuro, lentamente, 1,6-dibromohexano (5,1 g, 20,1 mmol), y se retiró el baño de enfriamiento. La mezcla resultante se dejó calentar a temperatura ambiente seguido de agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla de reacción fue concentrada. El concentrado fue disuelto en acetato de etilo, lavado con agua y solución de cloruro sódico, secado sobre sulfato magnésico anhidro, y concentrado, facilitando como producto en bruto bis-1,8-{6-metil-2-piridil}octano.

30 La estructura del producto en bruto fue confirmada por análisis ¹H NMR (figura 1). Los datos espectrales para el producto en bruto son los siguientes.

¹H NMR (CDCl₃): d 1,32 (8H), 1,66 (4H), 2,52 (6H), 2,73 (4H), 6,94 (4H), 7,47 (2H)

1-(2) Preparación de bis-1,8-{6-etil-2-piridil}octano

35 El bis-1,8-{6-metil-2-piridil}octano (4,8 g) en bruto fue disuelto en 40 ml de tetrahidrofurano anhidro y trietilamina (4,06 g, 40,2 mmol) en un matraz de 250 ml. La solución fue enfriada a -20°C en un baño de enfriamiento, y a continuación, se añadió a la misma gota a gota n-butillitio al 14,5% (30 ml, 46 mmol). La solución se volvió de color rojo oscuro. Después de enfriar la solución de color rojo oscuro a 0°C, se añadió a la misma gota a gota, yoduro de metilo (6,0 g, 42 mmol). El baño de enfriamiento fue retirado. La mezcla resultante se dejó calentar a temperatura ambiente seguido de agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla de reacción fue concentrada. El concentrado fue disuelto en acetato de etilo, lavado con agua y solución salina, secado sobre sulfato magnésico anhidro y concentrado. El concentrado fue purificado mediante cromatografía de columna corta (fase estacionaria: gel de sílice, fase móvil: n-hexano/acetato de etilo (5/1)), proporcionando 5,3 g de bis-1,8-{6-etil-2-piridil}octano en forma de un líquido.

40 La estructura del producto fue confirmada por análisis ¹H NMR (figura 2). Los datos espectrales para el producto son los siguientes:

45 ¹H NMR (CDCl₃): d 1,1-1,4 (14H), 1,67 (4H), 2,72 (4H), 2,78 (4H), 6,94 (4H), 7,48 (2H)

1-(3) Preparación del iniciador 2,7-dilitio{bis-1,8-[6-etil-2-piridil]}octano

Se disolvieron 2 g (5 mmol) del producto bis-1,8-[6-etil-2-piridil]octano en 20 ml de etilbenceno anhidro y 1,4 g (12 mmol) de tetrametiletilendiamina en un matraz de almacenamiento de 250 ml en atmósfera de nitrógeno. Se añadió a la solución gota a gota 6,75 ml (11,3 mmol) de tert-butillitio 1,5 M con agitación para preparar el iniciador de título en forma de solución de color rojo oscuro.

5 1-(4) Identificación de lugares activos

Después de añadir al iniciador (Et)₃N, n-BuLi y CH₃I, se llevó a cabo cromatografía de capa delgada (TLC) (figura 3). El hecho de que los puntos corresponden a los compuestos (a), (b) y (c) se puede predecir obviamente en base a los conocimientos de química orgánica.

10 De los resultados de TLC, se puede confirmar que los lugares activos del iniciador son los mismos que se han mostrado en (b) (al aumentar el número de grupos metilo unidos a la molécula, aumenta la altura del punto en la placa de TLC debido a la no polaridad aumentada de la molécula. Este hecho se puede comprender de manera general por las personas con conocimientos ordinarios de química).

En los ejemplos siguientes, se prepararon los polímeros utilizando el compuesto iniciador de organolitio. Si no se especifica de otro modo, todos los porcentajes (%) se expresan en peso.

15 Ejemplo 1

100 g de estireno, 380 g de 1,3-butadieno y 3.000 g de n-hexano fueron añadidos a un reactor de acero inoxidable de 10 L. La temperatura interna del reactor se ajustó a 50°C con agitación. Después de que la temperatura alcanzara 50°C, se añadió el iniciador (2,7-dilitio{bis-1,8-[6-etil-2-piridil]}octano) al reactor. El iniciador fue utilizado en una cantidad de 11 mmol, basada en litio. La reacción adiabática se dejó continuar con calentamiento. 60 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron además 20 g de 1,3-butadieno. Después de agitar la mezcla de reacción a la misma temperatura durante 30 minutos, se añadieron a la misma 5 ml de glicidoxipropiltrimetoxisilano. La mezcla resultante se dejó reaccionar con agitación durante un tiempo determinado. Se añadió al reactor para interrumpir la reacción 5 g de hidroxitolueno butilado (BHT) como antioxidante. El producto de polimerización fue añadido a agua calentada por vapor, se agitó para eliminar el disolvente, y se secó en rodillos para eliminar el residuo de disolvente y el agua. Los resultados de análisis del producto de polimerización se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que no se añadió el glicidoxipropiltrimetoxisilano y que se añadieron 6 g (1 phr) de BHT como antioxidante para interrumpir la reacción. El producto de la polimerización fue tratado por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados de análisis del producto de polimerización se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto en que se utilizó como iniciador una solución al 14,5% (7,2 ml, 11 mmol) de n-butillitio en hexano. El producto de polimerización fue tratado por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados de análisis del producto de polimerización se muestran en la tabla 1.

35 Ejemplo comparativo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto en que se utilizó como iniciador de polimerización una solución de 1,3-diisopropenilbenceno/t-butillitio. El iniciador fue preparado por el siguiente procedimiento. Se disolvió 1,3-Diisopropenilbenceno (0,86 g) en 20 ml de etilbenceno y 5,2 g de tetrametiletilendiamina en un matraz de almacenamiento de 250 ml en atmósfera de nitrógeno. Después de que la solución fue enfriada a -20°C en un baño de enfriamiento, se añadió una solución 1,7 M (6 ml, 11 mmol) de tert-butillitio en penteno gota a gota con agitación. El baño de enfriamiento fue retirado y la mezcla de reacción fue calentada a temperatura ambiente, consiguiendo el iniciador de polimerización en forma de una solución de color marrón rojizo. El producto de polimerización fue tratado por el mismo procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 1. Los resultados del análisis del producto de polimerización se muestran en la tabla 1.

45 Ejemplo comparativo 3

Se repitió el procedimiento del ejemplo comparativo 1, excepto en que no se añadió glicidoxipropiltrimetoxisilano y que se añadieron 6 g (1 phr) de BHT como antioxidante para interrumpir la reacción. El producto de polimerización fue tratado por el mismo procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 1. Los resultados del análisis del producto de polimerización se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

	Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄ a 100°C)	Contenido de estireno (%)	Contenido de vinilo (%)
Ejemplo 1	51	20	63
Ejemplo 2	53	19	62
Ejemplo Comparativo 1	49	19	55
Ejemplo Comparativo 2	47	21	53
Ejemplo Comparativo 3	46	20	54

Notas:

* Viscosidad Mooney (ML₁₊₄ a 100°C): Medida utilizando un viscosímetro Mooney. Cuatro minutos después de que cada uno de los copolímeros fue precalentado utilizando un rotor de grandes dimensiones a 100°C durante 1 minuto, se midió el par.

* Los contenidos de estireno y de vinilo en cada uno de los polímeros fueron medidos basándose en la cantidad total del polímero.

Ejemplo 3

5 De acuerdo con la composición mostrada en la tabla 2, el polímero preparado en el ejemplo 1 fue mezclado con los otros componentes.

Ejemplo 4

De acuerdo con la composición mostrada en la tabla 2, el polímero preparado en el ejemplo 2 fue mezclado con otros componentes.

Ejemplo comparativo 4

10 De acuerdo con la composición mostrada en la tabla 2, el polímero preparado en el ejemplo comparativo 1 fue mezclado con los otros componentes.

Ejemplo comparativo 5

De acuerdo con la composición mostrada en la tabla 2, el polímero preparado en el ejemplo comparativo 2 fue mezclado con los otros componentes.

Ejemplo comparativo 6

15 De acuerdo con la composición mostrada en la tabla 2, el polímero preparado en el ejemplo comparativo 3 fue mezclado con los otros componentes.

TABLA 2

Componente	Contenido (phr)
Polímero	100
Ácido esteárico	1.5
ZnO	2.5
Sílice (Zeosil 165N)	80
Aceite aromático	40
Bis-(trietoxisililpropil)tetrasulfano (Si-69)	6.4
Antioxidante (K-13)	1.9
Cera Parafina	1.5
t-Butilbenzotiazil sulfonamida (TBBS)	2.0
1,3-Difenilguanidina (DPG)	1.5
Azufre	1.1

20 Las composiciones preparadas en los ejemplos 3-4 y ejemplos comparativos 4-6 fueron medidas en cuanto a dureza, desgaste de la banda de rodadura y características dinámicas. A efectos comparativos, los resultados se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

	Medición	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	
	Iniciador	-	EPO	n-BuLi	IPB	n-BuLi	
	Sustituyente final	-	Glymo	Glymo	Glymo	-	
	Desgaste banda rodadura (NBS)	Pérdida Cc	0.112	0.128	0.124	0.137	0.591
	Dureza (JIS)	Shore-A	65	72	70	66	70
	Tan δ a 0°C	DMTS	0.7723	0.6771	0.6924	0.7729	0.6351
	Tan δ a 60°C	DMTS	0.1224	0.1590	0.1410	0.1026	0.1596

Nota:

* **EPO:** Bis-1,8-(6-etil-2-piridil)octano/t-Butillitio

* **IPB:** 1,3-Diisopropenilbenceno/t-Butillitio

* **Glymo:** Glicidoxipropiltrimetoxisilano

La dureza de cada una de las composiciones preparadas en los ejemplos 3-4 y en los ejemplos comparativos 4-6 fue medida utilizando un comprobador de dureza Shore-A, el desgaste de la banda de rodadura de cada una de las gomas vulcanizadas fue medido utilizando un medidor NBS, y el Tan δ de cada una de las composiciones que representa las propiedades dinámicas de la composición, fue analizado utilizando un espectrómetro térmico mecánico dinámico (DMTS, Gabo) a una frecuencia de 10 Hz y un esfuerzo de 7%.

Se utilizó un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (NMR) para analizar la estructura del compuesto de dieno conjugado, la proporción de contenido entre el compuesto de dieno conjugado y el compuesto de vinilo aromático, y las proporciones al azar y bloque del compuesto de dieno conjugado con respecto al compuesto vinil aromático.

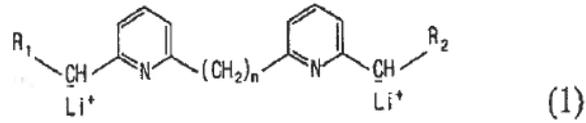
Las composiciones de los ejemplos 3 y 4, que comprenden los polímeros de los ejemplos 1 y 2, cuyos extremos fueron sustituidos por los grupos alcoxisilano, respectivamente, mostraron mejor desgaste de la banda de rodadura que la composición del ejemplo comparativo 6. Además, si bien los sustituyentes terminales de los polímeros del ejemplo 1 fueron los mismos que los polímeros de los ejemplos comparativos 1 y 2, la composición del ejemplo 3 que comprendía el polímero del ejemplo 1, que fue preparada utilizando el iniciador de fórmula 1, mostró mejor desgaste de la banda de rodadura que la composición del ejemplo comparativo 4 que comprendía el polímero del ejemplo comparativo 1 y la composición del ejemplo comparativo 5 que comprendía el polímero del ejemplo comparativo 2.

Tal como se ha explicado anteriormente en detalle, el polímero vivo de fórmula 2 es preparado utilizando el iniciador de polimerización bifuncional de la fórmula 1, que contiene fracciones amina y los extremos del polímero vivo son modificados con un compuesto de alcoxisilano para producir la goma de la fórmula 3. Cuando se utiliza goma de la fórmula 3 como material para neumáticos, tiene buena afinidad para la sílice como material de refuerzo inorgánico. Además, la goma de la presente invención tiene una buena afinidad para el negro de carbón como material de refuerzo orgánico, debido a la presencia de fracciones amina en la misma. Por lo tanto, la goma de la presente invención muestra una compatibilidad muy mejorada con la sílice y el negro de carbón como materiales de refuerzo en la fabricación de neumáticos, en comparación con productos de goma convencionales. Como conclusión, la goma de la presente invención puede mostrar desgaste de la banda de rodadura mejorado, elevada tracción en húmedo y baja resistencia a la rodadura, que son propiedades físicas requeridas en los neumáticos, en todas las mezclas de cargas, por ejemplo, cuando se utiliza negro de carbón como carga orgánica o sílice como carga inorgánica, solos, o bien se utiliza negro de carbón y sílice en forma de mezcla.

Tal como es evidente de lo anterior, el copolímero de fórmula 3 de acuerdo con la presente invención se prepara por copolimerización de un monómero de dieno con un monómero vinil aromático utilizando el nuevo iniciador bifuncional de fórmula 1 en presencia de un disolvente de hidrocarburo para preparar el polímero de fórmula 2, y modificar ambos extremos del polímero con un compuesto de alcoxisilano. El copolímero de la presente invención es útil en la fabricación de neumáticos. El copolímero de la presente invención tiene una afinidad mejorada para la sílice como material de refuerzo inorgánico, así como negro de carbón como material de refuerzo orgánico en la fabricación de neumáticos. Por lo tanto, la utilización del copolímero según la presente invención puede conseguir las propiedades físicas deseadas de un neumático, por ejemplo, elevada tracción en húmedo, baja resistencia a la rodadura, y elevada resistencia al desgaste de la banda de rodadura.

REIVINDICACIONES

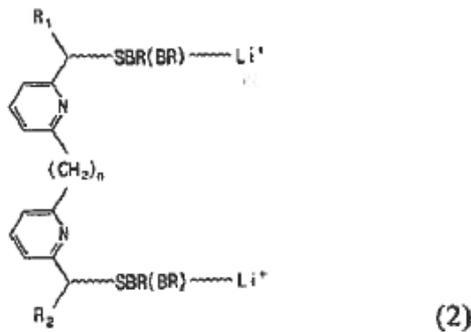
1. Compuesto de organolitio representado por la fórmula 1:



5 en la que R₁ y R₂, que pueden ser iguales o distintos representan, cada uno de ellos independientemente un grupo C₁-C₆ alquilo, y n es un entero dentro de un rango de 1 a 14.

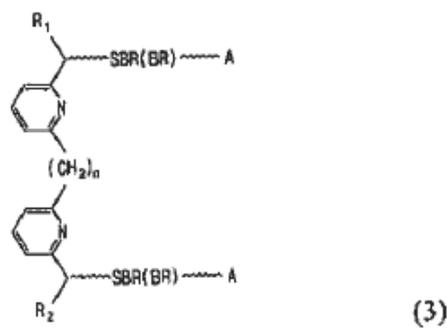
2. Compuesto de organolitio, según la reivindicación 1, en el que el compuesto de organolitio es utilizado como iniciador de polimerización.

3. Compuesto de organolitio representado por la fórmula 2:



10 en la que R₁ y R₂, que son iguales o distintos representan, cada uno de ellos independientemente un grupo C₁-C₆ alquilo, n es un entero dentro de un rango de 1 a 14, y SBR(BR) es goma de estireno-butadieno o goma de butadieno.

4. Compuesto representado por la fórmula 3:



15 en la que R₁ y R₂, que son iguales o distintos, representan, cada uno de ellos independientemente un grupo C₁-C₆ alquilo, n es un entero dentro de un rango de 1 a 14, y cada uno de A es un grupo alcoxilano, y SBR(BR) es goma de estireno-butadieno o goma de butadieno.

5. Compuesto, según la reivindicación 4, en el que el compuesto es utilizado como material para neumáticos.

6. Composición que comprende el compuesto de la reivindicación 4 y uno o más materiales de refuerzo.

20 7. Composición, según la reivindicación 6, que comprende además uno o varios aditivos.

8. Composición, según la reivindicación 6 ó 7, en el que la composición es utilizada como material para neumáticos.

FIG. 1

