

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 713**

51 Int. Cl.:

C08F 236/10 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 297/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 4/28 (2006.01)

C08F 212/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2010 E 10794764 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2448985**

54 Título: **Procedimiento para producir un interpolímero funcionalizado con hidroxiarilo por polimerización iniciada por radicales libres**

30 Prioridad:

01.07.2009 US 222477 P
01.07.2009 US 222310 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YAN, YUAN-YONG;
ZENGQUAN, QIN y
PAN, XIAO-DONG

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 533 713 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 producir un interpolímero funcionalizado con hidroxiarilo por polimerización iniciada por radicales libres

Información sobre antecedentes

5 Una buena resistencia a la tracción y buena resistencia a la abrasión son cuestiones importantes para las bandas de rodadura de neumáticos; la eficacia del combustible en un vehículo con motor es un argumento a favor de minimizar la resistencia a la rodadura, que se correlaciona con una reducción en la histéresis y la acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Estas consideraciones, en gran medida, son mutuamente contrapuestas y en cierto modo contradictorias: las bandas hechas de composiciones diseñadas para que resulte una buena propiedad de tracción en carretera usualmente tienen una resistencia a la rodadura incrementada, y viceversa. Los esfuerzos hechos para reducir la histéresis no deben comprometer las propiedades de tracción, en particular el comportamiento a tracción en condiciones húmedas, una propiedad que combina muchos factores complejos tales como la deformación del caucho de la banda de rodadura inducida por la aspereza de la superficie de la carretera, la velocidad del drenaje del agua, y posibles interacciones de adherencia entre partículas de carga y componentes de la superficie de la carretera.

10 Típicamente las composiciones de la banda de rodadura de los neumáticos contienen uno o varios elastómeros y uno o varios tipos de materiales reforzadores tales como negro de carbón en partículas y sílice; véase, por ejemplo, The Vandertbilt Rubber Handbook, 13ª edición (1990) págs. 603-04. Los polímeros de carga y aditivos se seleccionan típicamente para que aporten un compromiso o balance aceptable de las propiedades deseadas. Asegurando que la(s) carga(s) reforzadora(s) están bien dispersadas en el (los) material(es) elastómero(s), se intensifica la capacidad de procesamiento y se actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de las partículas de carga se puede mejorar aumentando su interacción con (el) (los) elastómero(s) y/o disminuyendo la mutua interacción de las primeras.

20 Un procedimiento para aumentar la dispersión de partículas es mediante modificación química de uno o varios de los elastómeros, típicamente en un terminal, por reacción en un polímero vivo (esto es, iniciado aniómicamente) con un agente de terminación funcional; véanse, por ejemplo, patentes U.S. n^{os}. 3.109.871, 4.647.625, 4.677.153, 5.109.907 y 6.977.281, así como referencias citadas en ellas y publicaciones posteriores que citan estas patentes.

30 Un enfoque reciente ha implicado la funcionalización con un compuesto que incluye un grupo arilo que incluye múltiples funcionalidades hidroxilo, que tiene la ventaja de ser eficaz con partículas de carga convencionales, tales como sílice y negro de carbón, así como partículas de mineral no convencionales tales como varios óxidos e hidróxidos metálicos; véase documento WO 09/086490 PCT/US2008/088384). Este enfoque ha revelado también que se obtienen vulcanizados que presentan buenas propiedades a tracción incluso en condiciones húmedas.

35 Se dice que los polímeros funcionalizados descritos en el documento WO 09/086490 son capaces de prepararse por técnicas en solución, siendo posibles técnicas de propagación, la iniciación aniónica y la catálisis de coordinación. Sin embargo, por esas técnicas de propagación puede ser difícil o imposible polimerizar ciertos tipos de monómeros. Consecuentemente siguen siendo deseables procedimientos alternativos para preparar polímeros que incluyen polímeros resultantes de la incorporación de compuestos que incluyen un grupo arilo con múltiples restos hidroxilo.

Sumario

40 La presente invención proporciona un procedimiento definido en la reivindicación 1. Los polímeros producidos intensifican la interactividad con cargas convencionales y no convencionales.

45 El procedimiento implica la iniciación por radicales de una pluralidad de monómeros. Entre los monómeros a polimerizar figura el menos un tipo de monómero que incluye un grupo arilo que tiene al menos un grupo hidroxilo, y, preferiblemente más de uno, directamente unido, y/o un resto -OR, en el que R es un grupo protector hidrolizable. Opcionalmente, el polímero "vivo" resultante se puede hacer reaccionar con un compuesto terminal.

50 El procedimiento puede incluir una etapa de reacción adicional en la que cada grupo protector se hidroliza de manera que proporcione un(os) grupo(s) arilo que tiene(n) un grupo hidroxilo directamente unido. Esta etapa adicional puede implicar la reacción del polímero "vivo" con compuestos terminales. Este proceso puede dar por resultado un polímero que incluye múltiples unidades de mer A, que incluyen insaturación etilénica y al menos una unidad de mer B que incluye un grupo arilo saliente que tiene uno o varios grupos hidroxilo directamente unidos (después de hidrólisis de los restos de R); opcionalmente también se pueden incluir otros tipos de mer. Cuando en el polímero resultante están incluidos más de un mer B, el mer B puede estar separado o contiguo, esto es, formar un bloque. Si está presente un bloque de unidades de B, puede estar relativamente cerca de una terminal del polímero, esto es, a no más de seis, cuatro o dos átomos de una unidad terminal. La introducción selectiva del

(los) monómero(s) del que derivan los mer B puede controlar la(s) posición(es) del mer B resultante a lo largo de la cadena de polímero. Por ejemplo, se pueden incorporar una o varias unidades de B en el polímero después de haberse realizado la polimerización de los otros monómeros, a lo que opcionalmente sigue el apagado o la reacción con un compuesto que puede proporcionar funcionalidad adicional al polímero.

5 También se suministran procedimientos para usar estos tipos de polímeros, composiciones tales como vulcanizados en los que se pueden utilizar y productos tales como componentes de neumáticos que incorporan tales composiciones y/o se fabrican con tales composiciones.

10 Entre los monómeros a polimerizar figuran polienos, que en su totalidad o algunos de ellos pueden ser dienos conjugados. En estas y otras realizaciones entre los polímeros figuran mer vinilaromáticos que preferiblemente se incorporan sustancialmente al azar con el mer de conjugado a lo largo de la cadena de polímero.

15 El polímero puede tener cualquier forma estructural de las varias habituales, incluidas la sustancialmente lineal, ramificada, en forma de estrella. En particular, pero no necesariamente exclusiva, cuando el polímero es sustancialmente lineal, puede incluir como resto terminal el radical de un componente de funcionalización, un ejemplo del cual es un compuesto que incluye como mínimo un grupo arilo que tiene uno o varios restos hidroxilo o -OR.

Independientemente de la forma estructural o de la aleatoriedad, se ha encontrado que estos tipos presentan una excelente interactividad con una amplia variedad de cargas en partículas, incluidos negro de carbón y sílice así como cargas no convencionales tales como óxidos e hidróxidos inorgánicos y arcillas.

20 Al especialista de cualificación normal le serán evidentes otros aspectos de la presente invención tras leer la descripción que sigue. Para facilitar su descripción se dan inmediatamente ciertas definiciones que se han de tener en cuenta a no ser que el entorno del texto indique explícitamente la intención contraria.

“polímero” significa el producto de polimerización de un monómero o varios monómeros e incluye homo-, co-, ter-, tetra-polímeros;

25 “mer” o “unidad mer” significa la porción de polímero derivada de una molécula reactante individual (por ejemplo, mer de etileno tiene la fórmula general $-H_2CH_2-$);

“copolímero” significa un polímero que incluye unidades de mer derivadas de como mínimo dos reactantes, típicamente monómeros, e incluye copolímeros al azar, de bloque y segmentados;

“interpolímero” significa un polímero que incluye unidades de mer derivadas de como mínimo dos reactantes, típicamente monómeros, e incluye copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros;

30 “interpolímero al azar” significa un interpolímero que tiene unidades de mer derivadas de cada tipo de monómero constitutivo incorporado de manera esencialmente no repetitiva y que sustancialmente están exentos de bloques, esto es, segmentos de tres o más del mismo mer;

“sustituido” significa uno que contiene un heteroátomo o una funcionalidad (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo) que no interfiere con la finalidad prevista del grupo en cuestión;

35 “directamente unido” significa unido por covalencia sin intervención de átomos o grupos;

“polieno” significa una molécula con al menos dos enlaces dobles situados en su porción o cadena más larga, y específicamente incluye dienos y trienos;

“polidieno” significa un polímero que incluye unidades mer de uno o varios dienos;

“phr” significa partes en peso (pbw) por 100 partes en peso de caucho;

40 “radical” significa una porción de una molécula que permanece después de reaccionar con otra molécula, independientemente de si se ganan o pierden cualesquier átomos como resultado de la reacción;

“grupo arilo” significa un grupo fenilo o un radical aromático policíclico;

45 “grupo protector” significa un grupo que (1) es suficientemente reactivo frente al átomo de oxígeno de una funcionalidad hidroxilo que, bajo un primer conjunto de condiciones de reacción, puede reemplazar el átomo de H de ese grupo, (2) es no reactivo frente a polímeros de radicales libres y los inhibidores usados para proporcionarlos y, opcionalmente (3) pueden ser reemplazados por un átomo de H bajo un segundo conjunto de condiciones de reacción que difieren de las del primer conjunto.

“viscosidad Mooney de goma” es la viscosidad Mooney de un polímero no curado antes de la adición de cualquier carga;

50 “viscosidad Mooney de un compuesto” es la viscosidad Mooney de una composición que incluye, Inter. alia, un

polímero no curado o parcialmente curado y carga(s) en partículas;

“vivo” se refiere a un polímero resultante de una polimerización en la que esencialmente no hay transferencia de cadena ni esencialmente terminación de cadena;

“terminal” significa un final de una cadena de polímero;

5 “resto de terminal” significa un grupo o funcionalidad situado en un terminal.

Descripción de realizaciones ilustrativas

10 Como se deduce del Sumario precedente, el procedimiento puede implicar cualquiera de posibles permutaciones o combinaciones de las mismas, y el polímero resultante se puede caracterizar de varias maneras. Generalmente, el polímero incluye mer de polietileno y una o varias unidades de mer B antes descritas. En al menos ciertas realizaciones, el polímero también puede incluir grupos aromáticos salientes directamente unidos.

15 Seguidamente se describe la producción y uso de un polímero que incluye al menos un mer B, esto es, una unidad que incluye un arilo saliente, preferiblemente fenilo, grupo con al menos un hidroxilo directamente unido y/o un grupo OR. Cuando están presentes más de una unidad mer B, pueden no ser mutuamente adyacentes o pueden constituir un bloque del polímero. En algunas realizaciones, un bloque de unidades mer puede tener 10 o menos, ocho, seis, cuatro o incluso dos átomos de la cadena del polímero de un terminal del polímero. El polímero resultante incluye múltiples mer A, esto es, unidades alqueno, esto es, unidades de alqueno, (de las que algunas o todas pueden derivar de uno o varios tipos de dienos, en particular uno o varios tipos de dienos conjugados, por ejemplo 1,3-butadieno) y opcionalmente múltiples mer C, esto es, unidades que incluyen un grupo arilo saliente, en particular un grupo fenilo. Los mer A, B y C resultan de la incorporación de monómeros etilénicamente insaturados. Además o alternativamente, el polímero incluye mer de otros tipos de monómeros etilénicamente insaturados tales como monómeros vinilaromáticos.

20 El mer A resulta de la incorporación de polienos, en particular trienos (por ejemplo mirceno) y dienos, en particular dienos C₄₋₁₂ y más particularmente dienos tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,5-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, isopreno y 4-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno. Algunos mer A o la totalidad de ellos pueden derivar de uno o varios tipos de dienos, en particular dienos conjugados., por ejemplo, 1,3-butadieno. En algunas realizaciones, esencialmente la totalidad (por ejemplo, como mínimo 95%) de los polienos puede ser dienos, en particular dienos conjugados.

25 En las cadenas polímeras se pueden incorporar polienos de varias maneras. Especialmente para las aplicaciones de bandas de neumáticos puede ser deseable esta incorporación y las maneras para lograr el control se discuten más adelante. Para ciertos usos finales puede ser deseable una cadena de polímero con una estructura global 1,2, expresada como porcentaje numérico sobre la base del total de moles de polieno, de 8 a 80%, opcionalmente de 15 a 65%. Un polímero que tiene una microestructura global 1,2 de no más de 50%, preferiblemente de no más de 45%, más preferiblemente de no más de 40%, aún más preferiblemente de no más de 35% y, muy preferiblemente, de no más de 30% en relación a la totalidad de moles de polieno, se considera que es sustancialmente lineal.

30 La cadena de polímero incluye grupos aromáticos salientes, proporcionados por mer C, derivados de aromáticos vinílicos, en particular aromáticos de vinilo C₈₋₂₀ tales como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestirenos, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se usan junto con uno o varios polienos, mer C constituye de 1 a 70%, de 10 a 60%, o de 20 a 50% de la cadena de polímero; una microestructura al azar puede proporcionar un beneficio particular en, por ejemplo, composiciones de caucho usadas para la fabricación de las bandas de neumático. Cuando se desea un interpolímero de bloque, las unidades C constituyen de 1 a 90%, generalmente de 2 a 80%, comúnmente de 3 a 75% y típicamente de 3 a 70% de la cadena de polímero.

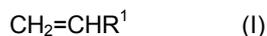
35 Entre los interpolímeros ejemplares figuran aquellos en los que se usan uno o varios dienos conjugados para proporcionar unidades A, esto es, polidienos; entre éstos, el 1,3-butadieno puede ser uno de varios polidienos empleados o el único empleado. Cuando se desean unidades C, estas se pueden suministrar de estireno de manera que se aporte, por ejemplo, SBR. En cada uno de los tipos anteriores de interpolímeros ejemplares también se incluyen una o varias unidades B.

40 Las unidades B incluyen un grupo arilo saliente que incluye uno o varios grupos hidroxilo directamente unidos, preferiblemente al menos 2 grupos hidroxilo. A causa de que los átomos de H de los grupos hidroxilo son activos y pueden interferir con ciertos procesos de polimerización, una o varias de las unidades B se pueden proporcionar de compuestos que incluyen grupos R, esto es, grupos que son no reactivos en los tipos de condiciones utilizadas cuando se polimerizan monómero etilénicamente insaturados pero que se pueden eliminar después, típicamente por hidrólisis o reacción similar para que resulten los grupos hidroxilo deseados. Los tipos particulares de grupo protector empleado no deben interferir con el proceso de polimerización, y el procedimiento de desprotección empleado para obtener los grupos hidroxilo no debe destruir o reaccionar de otra forma con la insaturación

etilénica en el polímero resultante de la presencia de unidades A. Una clase no limitativa de grupos protectores útiles es la de grupos trialkilsiloxi, que se pueden obtener haciendo reaccionar grupos hidroxilo con un haluro de trialkilsililo. Si bien los ejemplos siguientes emplean grupos t-butildimetilsiloxilo, también se pueden usar otros tales como acetal, t-butil éter y 2-metoxietoxi éter.

5 El número de grupos hidroxilo y/o OR en el grupo arilo, típicamente fenilo, de cada unidad B no es necesario que sea el mismo. Cuando el número es el mismo, no es necesario que los grupos hidroxilo o OR estén en la(s) misma(s) posición(es) en esos anillos. Usando un grupo fenilo como grupo arilo representativo, un grupo hidroxilo o OR individual se puede situar en el anillo fenilo en posición orto, meta o para respecto al punto de unión del grupo fenilo a la cadena de polímero, si bien pueden suministrarse múltiples grupos hidroxilo o OR, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 10 2,6-, 3,4-, 3,5-, 3,6-, 2,3,4-, 2,3,5-, etc en el anillo de fenilo.

Las unidades B se pueden proporcionar procedentes de compuestos vinil aromáticos que incluyen uno o varios grupos hidroxilo y/o que producen hidroxilo directamente unidos a los anillos de arilo, típicamente fenilo. Tales compuestos están representados por la fórmula general



15 en la que R es un grupo arilo, específicamente un grupo fenilo o dos o más anillos aromáticos condensados, que incluye n grupos hidroxilo o OR, siendo $1 \leq n \leq 5$ y siendo cada R independientemente el tipo de grupo protector descrito antes. (aunque no es necesario que cada R sea idéntico, la facilidad y simplicidad típicamente dan por resultado que en un compuesto dado se use un tipo individual de resto R). Los grupos hidroxilo o OR pueden ser sustituyentes en el mismo anillo de R^1 , o pueden ser sustituyentes de diferentes anillos y, cuando R^1 tiene tres o 20 más grupos hidroxilo o OR, dos de ellos pueden ser sustituyentes de un anillo, siendo el (los) otro(s), sustituyente(s) en otros. En una realización, dos grupos hidroxilo o OR pueden estar en las posiciones 3 y 4 del mismo anillo dentro del grupo arilo, preferiblemente un grupo fenilo. Cuando R^1 no es un grupo fenilo e incluye más de un grupo hidroxilo o OR y cuando los grupos hidroxilo o OR están en más de un anillo, al menos dos de los grupos hidroxilo o OR son al menos algo proximales, esto es, están directamente unidos a átomos de C del anillo que están separados por no más de 4, preferiblemente 3 y aún más preferiblemente 2, otros átomos de 25 anillo.

El número de unidades B típicamente es pequeño en relación al número de otras unidades; se ha encontrado que un número relativamente pequeño de unidades B proporciona un nivel satisfactorio de propiedades deseadas, con mejoras de estas propiedades que no son necesariamente proporcionales al número de unidades presentes. Este 30 número relativamente pequeño se puede expresar de varias maneras. El porcentaje ponderal del polímero final atribuible a unidades B es inferior a 2%, más comúnmente de 0,1 a 1,5% y, típicamente, de 0,2 a 1,0%. El porcentaje de mer B en relación al número total de mer en el polímero comúnmente es inferior a 1%, más comúnmente de 0,01 a 0,75% y típicamente de 0,05 a 0,5%. El número total de unidades B en un polímero dado generalmente es de 1 a varias docenas, comúnmente de 1 a 12, más comúnmente de 1 a 10 y, muy comúnmente, de 1 a 5. 35

Las unidades B pueden estar separadas entre sí, o dos o más unidades B pueden ser contiguas a lo largo de la cadena de polímero. (Aunque el especialista de cualificación normal sabe cómo sintetizar interpolímeros al azar y de bloque, cada uno se describe con detalle más adelante). Además, las unidades B se pueden incorporar casi al principio de la polimerización, casi al final de la polimerización o en cualesquier puntos intermedios; en las dos 40 primeras posibilidades anteriores, se puede proporcionar una unidad de B adyacente a una terminal del polímero en menos de seis átomos de cadena, de 2 unidades, o como una unidad terminal, sola o como parte de un bloque.

Sobre la base de la descripción anterior de las cantidades relativas de mer B y mer C en los interpolímeros resultantes, el interpolímero contiene de 99% a 28% de mer A, de 90% a 38% de mer A o de 80% a 48% de mer A (para un interpolímero al azar) o de 99% a 8% de mer A, de 98 a 18% de mer A, de 97% a 23% de mer A o de 45 95% a 28% de mer A (para un interpolímero de bloque). El resto de esta descripción se enfoca sobre técnicas de polimerización por radicales para obtener interpolímeros del tipo justamente ahora descrito. Los términos polimerización por radicales y polimerización por radicales libres se usan aquí de forma intercambiable.

En condiciones convencionales de polimerización por radicales, se puede realizar la polimerización en emulsión o suspensión utilizando un iniciador de polimerización a una temperatura en el intervalo de -10°C a 200°C , 50 preferiblemente de 0°C a 100°C . Preferiblemente la polimerización por radicales es una polimerización en emulsión.

El iniciador usado en la polimerización por radicales puede ser cualquiera de los iniciadores de polimerización por radicales convencionales que incluyen, por ejemplo, peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-metano, peróxido de di-butilo y peróxido de dicumilo. Adicionalmente, los iniciadores de polimerización por radicales pueden incluir 55 perácidos y ésteres de los mismos tales como ácido peracético y persulfato potásico, peróxidos tales como

peróxido de laurilo y peróxido de benzoilo y compuestos azo tales como 2,2-azobisisobutironitrilo y una mezcla de los mismos. Cualquiera de estos iniciadores de polimerización por radicales se puede usar solo o en combinación de dos o más.

5 Otros tipos de polimerización por radicales libres “vivos” pueden proporcionar un grado alto de control sobre la composición, la arquitectura, la morfología de la fase y la microestructura de los polímero producidos de acuerdo con la descripción. Estos tipos de polimerización por radicales libres se describen en varias referencias, incluida la patente U.S. n.º. 6.992.156, cuyo contenido e incorpora aquí por referencia. Entre tales polimerizaciones figuran Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Nitroxide Mediated Polymerization (NMP), Reversible Addition
10 Fragmentation Transfer (RAFT), Degenerative Transfer (DT) así como otras reacciones de polimerización de Stable Free Radicals (SFR). Debido a la naturaleza viva de estos tipos de polimerización por radicales, en los polímeros resultantes se pueden incorporar funcionalidades adicionales u otras.

También se puede usar en combinación un agente de transferencia de cadena tal como mercaptanos, incluidos t-dodecilmercaptano y n-dodecilmercaptano, tetracloruro de carbono, tioglicoles, diterpeno, terpinoleno y γ -terpineno.

15 Un emulsivo empleado en una polimerización en emulsión puede ser, por ejemplo, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico y también un tensioactivo anfótero. También se puede emplear un tensioactivo basado en flúor. Cualquiera de estos tensioactivos se puede usar solo o en combinación de dos o más.

Un estabilizador en suspensión empleado en una polimerización en suspensión puede ser, por ejemplo, poli(alcohol de vinilo), poliacrilato sódico, e hidroxietilcelulosa. Cualquiera de estos tensioactivos se puede usar
20 solo o en combinación de dos o más.

En una polimerización en emulsión o suspensión se pueden cargar en el recipiente de una vez monómeros, un iniciador de polimerización por radicales y materiales similares, todos ellos, o se pueden añadir continuamente o intermitentemente a lo largo de la reacción. La polimerización se puede realizar en un recipiente de reacción exento de oxígeno a 0-80°C, cambiando la temperatura o la agitación como se desee durante la reacción. La
25 polimerización puede ser en régimen continuo o por lotes.

La polimerización se puede realizar a una presión cualquiera de un amplio intervalo, a la que se pueden mantener en fase líquida todos los monómeros. Si es necesario o se desea se pueden emplear presiones más altas, típicamente poniendo a presión el reactor con un gas que sea inerte para la reacción de polimerización.

30 La mezcla de la reacción de polimerización se puede agitar y dejar que la reacción transcurra durante un tiempo suficiente para que se forme el polímero deseado, usualmente de aproximadamente 0,01 a 48 horas, comúnmente de 0,02 a 36 horas y, típicamente, de 0,05 a 24 horas.

Cuando se desea que las unidades de B se sitúen preferentemente en un punto o varios puntos a lo largo de la cadena de polímero, se pueden dosificar uno o varios compuestos representados por la fórmula (I) de manera que se incorporen en la(s) situación(es) deseada(s). Cuando se han empobrecido (esto es, polimerizado) los otros tipos
35 de polímeros, el suministro programado de los compuestos del tipo de fórmula (I) puede dar por resultado un bloque de unidades B que, si no se cargan en el recipiente de polimerización monómeros adicionales, pueden dar por resultado un bloque terminal de B. Alternativamente, la polimerización se puede iniciar con solamente compuestos del tipo de fórmula (I) presentes de manera que se forme un bloque inicial de unidades B, a lo que sigue la adición de otros tipos de monómeros diseñados para que resulten otros tipos de unidades, de manera al
40 azar o de bloque.

Los polímeros que incluyen una o varias unidades de B, independientemente de si su distribución sea al azar o son de bloque, pueden tener propiedades de flujo en frío mejoradas en comparación con polímeros similares que no contienen unidades B. El nivel de mejora se puede fijar con el número de unidades B presentes, aunque la correlación esencialmente no es lineal y está afectado por la posición (por ejemplo, cerca del extremo de una
45 cadena frente a la parte central de la cadena) y la proximidad (por ejemplo al azar frente a bloque) de las unidades B.

Después de haber alcanzado un grado de conversión deseado, el látex de polímero resultante se puede estabilizar, se apura con vapor de agua para eliminar monómero sin reaccionar, se coagula usando ácido inorgánico y coadyuvantes químicos, y se lava y seca.

50 Cuando se desea que tal funcionalidad u otra intensifique la interacción con la carga en partículas, se puede funcionalizar además un polímero vivo por reacción con un agente de terminación apropiado, un agente de acoplamiento y/o de unión. El especialista de cualificación normal está familiarizado con numerosos ejemplos de funcionalidades terminales que se pueden suministrar mediante este tipo de funcionalización postpolimerización. Para detalles adicionales, el lector interesado puede recurrir directamente a cualquiera de las patentes U.S. n.ºs.
55 4.015.061, 4.616.069, 4.935.471, 5.153.159, 5.149.457, 5.196.138, 5.329.005, 5.496.940, 5.502.131, 5.567.815,

5.610.227, 5.663.398, 5.786.441, 6.812.295, 7.153.919, etc., así como las referencias citadas en estas patentes y publicaciones posteriores que citan estas patentes; véanse también las publicaciones de patente U.S. 2007/0149744, 2007/0037956, 2007/0078232 y 2006/0027171 y similares.

5 La reacción de la mayoría de tipos de compuestos de funcionalización se puede realizar relativamente brevemente (de unos pocos minutos a unas pocas horas) a temperaturas moderadas (por ejemplo, de 0°C a 75°C). Aunque no siempre es necesario, el apagado se puede realizar agitando el polímero y un compuesto activo que contiene hidrógeno, tal como un alcohol o ácido, durante hasta 120 minutos a temperaturas de 25°C a 150°C.

10 Durante la polimerización y cualquier funcionalización postpolimerización opcional, las condiciones anaeróbicas típicamente presentes en el recipiente de reacción son tales que esencialmente permanecen todos los restos de R. Para asegurar que la mayoría, si no todas ellas, se convierten en átomos de hidrógeno, típicamente es deseable intensificar la interactividad entre el polímero funcionalizado y la carga en partículas (cuando el polímero se usa en composiciones con carga). Si bien las condiciones de la reacción de funcionalización (o las condiciones implicadas en el enfriamiento y procesamiento, descritas más adelante) pueden ser suficientes para hidrolizar algunos de los grupos R², se puede utilizar una reacción de hidrólisis separada para asegurar una conversión completa en átomos de H. El especialista de cualificación normal conoce una variedad de reacciones de hidrolización potencialmente útiles, aunque más adelante, en los ejemplos, se da cuenta de una vía ejemplar.

Durante el anterior procesamiento y/o preparación de la composición del material que se presenta más adelante, pueden experimentar reacción algunos de los grupos hidroxilo creados por la desprotección de las unidades B, por ejemplo con otros grupos funcionales presentes en el compuesto.

20 Los polímeros obtenidos de acuerdo con técnicas radicales generalmente tienen un peso molecular numérico medio (M_n) de hasta 1.000.000 daltons. En ciertas realizaciones, M_n puede ser tan bajo como de 2000 daltons; en estas y otras realizaciones, el M_n puede ser ventajosamente de como mínimo 10.000 daltons, o puede ser de 10.000 a 500.000 daltons, o de 20.000 a 350.000 daltons. A menudo, el M_n es tal que una muestra de polímero presenta una viscosidad Mooney de goma (ML₄/100°C) de 2 a 150, más comúnmente de 2,5 a 125, aún más comúnmente de aproximadamente 5 aproximadamente 100 y, muy comúnmente, de 10 a 75.

25 El polímero resultante se puede utilizar en un compuesto de banda de neumático de acopio, o se puede mezclar con cualquier caucho de acopio de banda de neumático, incluido caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, por ejemplo, uno o varios homopolímeros e interpolímeros que contienen unidades de mer derivadas de polieno (por ejemplo, poli(butadieno), poli(isopreno) y copolímeros que incorporan butadieno e isopreno), SBR, caucho de butilo, neopreno, EPR, EPDM, caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, EVA, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado y caucho de tetrafluoroetileno/propileno. Cuando se mezcla(n) polímero(s) funcionalizado(s) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% del caucho total completando hasta la totalidad el (los) caucho(s) convencionales). La cantidad mínima depende en grado significativo del grado de reducción de la histéresis deseado.

30 Como carga se puede utilizar sílice amorfa (SiO₂). Generalmente las sílices se clasifican como de proceso en húmedo, sílices hidratadas por producirse por reacción química en agua, de la que se precipitan como partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados que, a su vez, se asocian menos fuertemente en aglomerados. "Sílice muy dispersable" es cualquier sílice que tiene una capacidad muy sustancial para desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastómera, que se puede observar por microscopía de sección fina.

35 La superficie específica da una medida fiable del carácter de refuerzo de diferentes sílices: El método de Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., vol. 60, págs. 309 y sigts.) es un método reconocido para determinar la superficie específica. La BET de sílices generalmente es inferior a 450 m²/g y los intervalos de superficies útiles incluyen de 32 a 400 m²/g, de 100 a 250 m²/g y de 150 a 220 m²/g.

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

40 Entre algunas sílices comercialmente disponibles que se pueden usar figuran Hi-Sil^{MC} 215, Hi-Sil^{MC} 233 y Hi-Sil^{MC} 190 (PPG industries, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania). Entre otros suministradores de sílices comercialmente asequibles figuran Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey) y J.M Huber Corp. (Edison, New Jersey).

Se puede emplear sílice en una cantidad de 1 a 100 phr, preferiblemente de 5 a 80 phr. El límite superior útil está limitado por la alta viscosidad que imparten tales cargas.

55 Entre otras cargas útiles figuran todas las formas de negro de carbón, incluidos, no limitativamente, negros de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros finos de

5 horno, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno semirreforzadores, 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 carbón que tienen una superficie específica (EMSA) de como mínimo 20 m²/g, preferiblemente de como mínimo 35 m²/g; los valores de la superficie específica se pueden determinar según ASTM D-1765 usando la técnica CTAB. Los negros de carbón pueden estar en forma peletizada o como masa floculenta no peletizada, aunque para uso en ciertas mezclas se pueden preferir negros de carbón no peletizados.

10 La cantidad de negro de carbón puede ser de hasta aproximadamente 50 phr, siendo típica de 5 a 40 phr. Cuando el negro de carbón se usa con sílice, la cantidad de sílice puede rebajarse a un contenido tan bajo como 1 phr; a medida que disminuye la cantidad de sílice, se pueden emplear cantidades menores de los coadyuvantes de procesamiento, más silano si lo hay.

15 Los compuestos elastómeros típicamente se cargan a una fracción del volumen, que es el volumen total de carga(s) añadidas dividida por el volumen total del acopio elastómero, de aproximadamente 25%; consecuentemente, las cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo, esto es, sílice y negro de carbón, es de 30 a 100 phr.

20 Cuando se emplea sílice como carga reforzadora, es posible añadir un agente de acoplamiento tal como silano para asegurar una buena mezcla e interacción con el (los) elastómero(s). Generalmente, la cantidad de silano que se añade varía entre aproximadamente 4 y 20% en relación al peso de la carga de sílice presente en el compuesto elastómero.

25 Los agentes de acoplamiento pueden tener la fórmula general A-T-G, en la que A representa un grupo funcional capaz de unirse física y/o químicamente con un grupo en la superficie de la carga de sílice (por ejemplo, grupos silano en la superficie); T representa un grupo hidrocarburo de unión; y G representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (por ejemplo, mediante un enlace que contiene azufre). Entre tales agentes de acoplamiento figuran organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurados (véanse, por ejemplo, patentes U.S. n^{os}. 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 poliorganosilanos que presentan las funcionalidades G y A mencionadas antes. Un ejemplo de agente de acoplamiento es bis[3-(trietoxisilil)propil]-tetrasulfuro.

30 La adición de un coadyuvante de procesamiento se puede usar para reducir la cantidad de silano empleado. Véase, por ejemplo, patente U.S. 6.525.118 para descripción de ésteres de ácido graso de azúcares usados como coadyuvantes de procesamiento. Entre las cargas adicionales útiles como coadyuvantes de procesamiento figuran, no limitativamente, cargas minerales tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato magnésico hidratado) y mica, así como cargas no minerales tales como urea y sulfato sódico. Las micas principales contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también son útiles otras variantes. Estas cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta 40 phr, típicamente de hasta 20 phr.

35 También se pueden añadir otros aditivos para caucho convencionales. Entre estos figuran, por ejemplo, aceites de procesamiento, plastificantes, antidegradantes, tales como antioxidantes y antiozonantes, agentes de curado y similares.

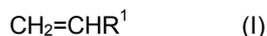
40 Todos los ingredientes se pueden mezclar usando equipos convencionales tales como mezcladoras Banbury o Brabender. Típicamente, la mezcla se hace en dos o más etapas. Durante la primera etapa (a menudo denominada etapa de materia prima) se inicia la mezcla típicamente a temperaturas de 120°C a 130°C y se aumenta ésta hasta que se alcanza la llamada temperatura de caída, típicamente 165°C.

45 Cuando una formulación incluye sílice, con frecuencia se emplea una etapa separada de remolienda para la adición separada de los componentes silano. Esta etapa se realiza frecuentemente a temperaturas similares a las empleadas en la etapa de materia prima, aunque a menudo ligeramente más bajas, esto es entre 90°C y una temperatura de caída de 150°C.

50 Convencionalmente, los compuestos para refuerzo del caucho se curan con aproximadamente de 0,2 a 0,5 de uno o varios agentes de vulcanización conocidos tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes de vulcanización adecuados, se recomienda al lector interesado recurrir a una recapitulación tal como la que figura en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3^a edición, (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, págs. 365-368. Al final de la etapa de mezcla se añaden agentes de vulcanización, aceleradores, etc. Para asegurar que la vulcanización no se inicia prematuramente, con frecuencia esta etapa de mezcla se hace a temperatura más baja, por ejemplo iniciándola a 65°C y sin calentar a más de 105-110°C.

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para producir un polímero que comprende múltiples grupos funcionales, procedimiento que comprende iniciar la polimerización por radicales de una pluralidad de monómeros que comprende como mínimo un polieno, como mínimo un compuesto vinilaromático y como mínimo un compuesto definido por la fórmula general (I)



en la que R¹ es un grupo arilo que tiene de 1 a 5 sustituyentes –OR, siendo R un grupo protector, polímero que comprende:

10 (a) un interpolímero al azar que comprende de 99% a 28% en peso de unidades A, menos de 2% en peso de unidades B y de 1% a 70% en peso de unidades C, de las que las unidades A resultan de la incorporación de al menos un polieno, las unidades B resultan de la incorporación de al menos un compuesto mencionado definido por la fórmula general (I) y las mencionadas unidades C resultan de la incorporación del al menos un compuesto vinilaromático mencionado; o

15 (b) un interpolímero de bloque que comprende de 99% a 8% en peso de unidades A, menos de 2% en peso de unidades B y de 1% a 90% en peso de unidades C, de las que las unidades A resultan de la incorporación de al menos un polieno, las unidades B resultan de la incorporación de al menos un compuesto mencionado definido por la fórmula general (I) y las mencionadas unidades C resultan de la incorporación de al menos un compuesto vinilaromático mencionado.

20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de monómeros comprende además un compuesto vinilaromático C₈₋₂₀.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el mencionado polímero comprende de 20% a 50% de unidades C, unidades C mencionadas que resultan de la incorporación de al menos un compuesto vinilaromático C₈₋₂₀ mencionado.

25 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende hacer reaccionar el mencionado polímero con un compuesto que contiene un heteroátomo de manera que proporcione la funcionalización terminal al mencionado polímero.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, e el que el mencionado polímero comprende como mínimo 3 unidades B que constituyen un bloque contiguo.

30 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el bloque contiguo está a no más de seis átomos de cadena de polímero de un terminal del mencionado polímero.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende hidrolizar el mencionado grupo protector.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el mencionado compuesto de la fórmula general (I) comprende como mínimo dos sustituyentes –OR.

35 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el mencionado compuesto de la fórmula general (I) comprende sustituyentes –OR en las posiciones 3 y 4 de un anillo del mencionado grupo arilo.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el mencionado grupo arilo es un grupo fenilo.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el mencionado polímero comprende 28% o más de unidades A en relación al número total de unidades mer.