

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 483**

51 Int. Cl.:

C08L 51/10 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2005 E 10012033 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2277948**

54 Título: **Polímero con modificación poliédrica**

30 Prioridad:

02.11.2004 US 624347 P

13.01.2005 US 643653 P

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

23.04.2015

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)

10-1, Kyobashi 1-chome

Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP

72 Inventor/es:

YAN, YUAN-YONG;

POULTON, JASON;

WANG, XIAORONG;

YAKO, TAKAYUKI;

WANG, HAO y

COTTRELL, MICHELLE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 534 483 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 con modificación poliédrica

Información de los antecedentes

1. Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a la fabricación, modificación y uso de polímeros que pueden interaccionar con cargas. El objeto de estudio de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-7 adjuntas.

2. Antecedentes de la invención

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

- 15 Las consideraciones de seguridad y durabilidad obligan a que las bandas de rodadura proporcionen tanto buena tracción como resistencia a la abrasión; sin embargo, los problemas de eficiencia del combustible de vehículos a motor abogan por una minimización de su resistencia de rodadura, que se correlaciona con una reducción de la histéresis y acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Las consideraciones anteriores son, en gran medida, conflictivas y algo contradictorias: una composición de banda de rodadura diseñada para mejorar la tracción de la banda de rodadura sobre la carretera por lo general da como resultado un aumento de la resistencia a la rodadura y viceversa.

- 20 Típicamente, la(s) carga(s), polímero(s), y aditivos se escogen de modo que proporcionen un equilibrio aceptable de estas propiedades. Asegurar que la(s) carga(s) de refuerzo constituyente(s) estén bien dispersas por todo el(los) material(es) elastómero(s) de tales composiciones tanto mejora la procesabilidad como actúa para mejorar las propiedades físicas, tales como, por ejemplo, viscosidad Mooney del compuesto, módulo elástico, tan δ , y similares. Los artículos resultantes preparados con las composiciones pueden exhibir deseables propiedades tales como histéresis reducida, reducida resistencia a la rodadura, y una buena tracción sobre pavimento mojado, nieve y hielo.

- 25 La dispersión de las cargas se puede mejorar aumentando su interacción con el(los) elastómero(s) en el(los) que se van a dispersar. Los ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen mezcla a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación superficial de materiales de mezcla, injerto superficial y modificaciones químicas de los extremos terminales de los polímeros con, por ejemplo, aminas, compuestos de estaño, y similares.

- 30 Debido a que los elastómeros usados en tales composiciones a menudo se preparan por medio de técnicas de polimerización aniónica, la unión de ciertos grupos funcionales, particularmente las aminas, es difícil. Los polímeros vivos se terminan con átomos de hidrógeno activo tales como los que están presentes en, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos tiol, y particularmente grupos amina primaria y secundaria. Esta terminación no deseada se puede evitar mediante el uso de esquemas de reacción que permiten la unión de un compuesto que contiene N no-amina
35 seguido de conversión a una amina, es decir, esquemas de unión indirecta.

- Los artículos de goma a veces pueden sufrir el crecimiento de grietas o defectos estructurales debido a la fatiga del caucho, denominado a menudo crecimiento de grietas por fatiga (de aquí en adelante "FCG"). La formación y el crecimiento de las grietas pueden jugar un papel importante en la determinación de la vida de servicio útil de tales artículos de caucho. Los esfuerzos para inhibir o reducir el FCG tienden a centrarse en la provisión de elastómeros
40 con baja densidad de reticulación (que reduce la energía de desgarro) y/o la inclusión de componentes rígidos en o con el elastómero (que forman dominios duros que pueden bloquear la propagación de los defectos inducidos por la fatiga tales como grietas).

- Adicionalmente, los polímeros de más bajo peso molecular se pueden utilizar como ayudas de proceso; específicamente, pueden ayudar a disminuir la viscosidad de mezcla de compuestos de caucho. A diferencia de los
45 aceites de proceso, los polímeros de más bajo peso molecular típicamente no se exudan de la matriz de caucho y, en cambio, se incorporan al vulcanizado. Sin embargo, los polímeros de más bajo peso molecular pueden complicar el procesamiento de compuestos de caucho debido a sus pobres propiedades de flujo en frío. El uso de un agente de copulación puede aliviar esta deficiencia de flujo en frío, aunque un tipo (tal como, por ejemplo, SnCl_4) tiende a descomponerse completamente durante el procesamiento, mientras que otro (como, por ejemplo, SiCl_4) no se
50 descompone en absoluto.

La reducción de la histéresis continua, la provisión de un mecanismo directo para unir la funcionalidad amina a un polímero vivo, la inhibición del FCG, y la descomposición controlada de polímeros de bajo peso molecular acoplados, todo sigue siendo muy deseable.

Sumario de la invención

En un aspecto se proporciona una macromolécula que incluye un polímero y un radical poliédrico químicamente unido a un extremo del polímero.

5 En otro aspecto, se proporciona un método de preparación de una macromolécula en el que se permite que un polímero vivo se una químicamente con una molécula poliédrica para proporcionar una macromolécula.

En un aspecto adicional se proporciona una composición que incluye por lo menos una carga de refuerzo y la macromolécula descrita anteriormente.

10 En otro aspecto más, se proporciona un método de preparación de esta composición, que es útil para la fabricación de productos de caucho. El método incluye mezclar por lo menos una carga de refuerzo con la macromolécula descrita anteriormente.

En un aspecto adicional más se proporciona un método para inhibir el crecimiento del agrietamiento inducido por la fatiga en un artículo de caucho que incluye formar un artículo de caucho de la composición anterior.

15 En otro aspecto más se proporciona un método de proporcionar directamente funcionalidad amina a un polímero. El método incluye proporcionar un medio de reacción en el que se hace reaccionar un polímero vivo y una molécula poliédrica para proporcionar un polímero vivo funcionalizado; enfriar rápidamente el polímero vivo funcionalizado para proporcionar un polímero funcionalizado; introducir en el medio de reacción una molécula que incluye la funcionalidad amina, que incluye un átomo de hidrógeno activo unido al átomo de nitrógeno de amino de la funcionalidad; y permitir que el grupo amina se una químicamente al radical poliédrico del polímero funcionalizado.

20 En un aspecto adicional más se proporciona un método para proporcionar funcionalidad a un polímero. El método incluye proporcionar un medio de reacción en el que se hace reaccionar un polímero vivo y una molécula poliédrica para proporcionar un polímero vivo funcionalizado; introducir en el medio de reacción una molécula que incluye por lo menos un heteroátomo y que es capaz de terminar polímeros vivos; y permitir que la molécula introducida se una químicamente al radical poliédrico del polímero con modificación poliédrica para proporcionar un polímero funcionalizado.

25 En otro aspecto más se proporciona una macromolécula que incluye una pluralidad de polímeros con modificación poliédrica. Cada uno de los polímeros incluye un mismo radical poliédrico unido químicamente a ellos en un extremo, y cada uno de los polímeros está unido o asociado con por lo menos otro de los polímeros por medio de sus respectivos radicales poliédricos. Opcionalmente, cada uno de los polímeros puede estar unido a o asociado con por lo menos otros dos de los polímeros por medio de su respectivos radicales poliédricos.

30 En un aspecto adicional se proporciona un método para procesar composiciones de caucho. El método emplea una composición que incluye una macromolécula que incluye una pluralidad de polímeros unidos químicamente a (es decir, copulados por medio de) un radical poliédrico. La composición se somete a tratamiento (que incluye, por ejemplo, mezcla) durante el cual por lo menos algunos de los polímeros copulados se separan de dicho radical poliédrico. Ajustando la relación de equivalentes de iniciador a poliedro, se puede adaptar o controlar el grado de separación (es decir, la descopulación).

35 Otros aspectos de la presente invención serán evidentes para el profesional de experiencia media a partir de la descripción detallada a continuación. Para ayudar a entender esta descripción, se proporcionan algunas definiciones inmediatamente a continuación. Estas definiciones se aplican de aquí en adelante a menos que se indique explícitamente lo contrario:

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

"unidad mer" quiere decir la porción de un polímero derivada de una sola molécula de reactante (por ejemplo, una unidad mer de etileno tiene la fórmula general $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

"homopolímero" quiere decir un polímero que consiste esencialmente en un solo tipo de unidad mer que se repite;

45 "copolímero" quiere decir un polímero que incluye unidades mer derivadas de dos reactivos (normalmente monómeros), e incluye copolímeros al azar, de bloques, segmentados, de injerto, etc.;

"interpolímero" quiere decir un polímero que incluye unidades mer derivadas de por lo menos dos reactivos (normalmente monómeros) e incluye copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, y similares;

"macromolécula" quiere decir un oligómero o polímero;

50 "extremo" quiere decir un extremo de una cadena constituyente de una macromolécula;

"resto terminal" quiere decir la porción de una molécula situada en su extremo;

"poliédrico" quiere decir un compuesto con muchos lados que incluye los que tienen una estructura en forma de jaula tal como, por ejemplo, fullereno, así como fragmentos y/o restos de tales estructuras de tipo jaula;

"radical" quiere decir la porción de una molécula que permanece después de reaccionar con otra molécula; "químicamente unido" quiere decir unido por medio de un enlace que es covalente o iónico;

- 5 "heteroátomo" quiere decir un átomo distinto de carbono o hidrógeno; e "histéresis" quiere decir la diferencia entre la energía aplicada para deformar un artículo hecho de un compuesto elastómero y la energía liberada cuando el artículo vuelve a su estado inicial, no deformado

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

- 10 La macromolécula incluye un polímero y un radical poliédrico unido químicamente a un extremo del polímero. Ciertos aspectos implican la funcionalización adicional de esta macromolécula.

- 15 El polímero es preferentemente elastómero. Por consiguiente, la cadena principal puede incluir unidades mer que incluyen insaturación, que pueden ser unidades mer derivadas de polienos tales como dienos y trienos (por ejemplo, mirceno), particularmente dienos de C_4 - C_{12} . Los preferidos son dienos conjugados tales como, pero no limitados a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno. Los homo- y co-polímeros que incluyen sólo unidades mer derivadas de polieno constituyen un tipo preferido de elastómero.

- 20 La cadena principal también puede incluir unidades mer que incluyen grupos substituyentes aromáticos, por ejemplo, unidades mer que son derivados de compuestos aromáticos de vinilo, particularmente los compuestos aromáticos de vinilo de C_8 - C_{20} tales como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se usan junto con uno o más polienos, estos mer puede constituir de alrededor de 1 a alrededor de 50% en peso., preferentemente de alrededor de 10 a alrededor de 45% en peso., y más preferentemente de alrededor de 20 a alrededor de 35% en peso, del polímero. Los interpolímeros de polieno(s) y de vinilo(s) aromático(s) constituyen otro tipo preferido de elastómero. Especialmente cuando se van a utilizar en tales interpolímeros de compuestos destinados a la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos, los interpolímeros resultantes son preferentemente de naturaleza aleatoria, es decir, cada uno de los respectivos tipos de unidades mer preferentemente no forman bloques y, en cambio, se incorporan de una manera repetitiva, esencialmente simultánea, generalmente al azar.

- 30 Se contempla la incorporación de unidades mer derivadas de otros monómeros etilénicamente insaturados. Por ejemplo, cuando se usa un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador de metalloceno, se pueden incorporar monómeros de vinilo tales como α -olefinas (por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, etc.), así como otros alquenos, incluyendo aquellos sin insaturación terminal (por ejemplo, 2-buteno) en la cadena de polímero. Otras técnicas de polimerización tales como, por ejemplo, procesos de carbeno, condensación, y de radicales libres, pueden ampliar el número y los tipos de monómeros que se pueden incorporar.

- 35 Los elastómeros particularmente preferidos incluyen poli(butadieno), poli(isopreno) (ya sea natural o sintetizado), e interpolímeros de 1,3-butadieno y estireno tales como, por ejemplo, copoli(estireno/butadieno) también conocido como SBR.

El peso molecular, ya sea promedio en número o promedio en peso, del polímero preferentemente es tal que una muestra enfriada rápidamente exhibirá una viscosidad Mooney del caucho (ML₄/100°C) de alrededor de 2 a alrededor de 150.

- 40 Para algunas aplicaciones de uso final, se prefiere la polimerización en disolución debido al mayor control (con respecto a tales propiedades como aleatoriedad, microestructura, etc.) proporcionado en comparación con, por ejemplo, la polimerización en emulsión. Se han realizado polimerizaciones en disolución desde la mitad del siglo 20, y sus aspectos generales son conocidos, aunque algunos se proporcionan aquí por la conveniencia de referencia. Lo siguiente se basa en un procedimiento discontinuo, aunque extender esta descripción para, por ejemplo, procedimientos semi-discontinuos o continuos está dentro de las capacidades del profesional de experiencia media.

- 45 La polimerización en disolución implica típicamente un iniciador, siendo incorporado un residuo del iniciador en el polímero resultante. Los iniciadores ejemplares incluyen compuestos de organolitio, particularmente compuestos de alquil-litio. Los ejemplos particulares de iniciadores de organolitio incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestano litio; compuestos de dialquilaminolitio como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio, dibutilaminolitio y similares; compuestos de dialquil-aminoalquililitio tales como dietilaminopropililitio; y aquellos compuestos de trialquil estannil litio que implican grupos alquilo de C_1 - C_{12} , preferentemente de C_1 - C_4 .

- 55 Además de los iniciadores de organolitio, también son útiles los denominados iniciadores funcionalizados que se incorporan en la cadena polimérica, proporcionando así un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Los ejemplos de tales materiales incluyen el producto de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N (Por ejemplo, aldiminas substituidas, cetiminas, aminas secundarias, etc.) que pre-reaccionan opcionalmente con un compuesto tal como diisopropenilbenceno; una descripción más detallada de estos materiales se puede encontrar en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.159 y 5.567.815. Los

iniciadores funcionalizados adicionales que se pueden utilizar incluyen p-tolillitio, 4-fenilbutil-litio, 4-butilciclohexillitio, 4-ciclohexilbutil-litio, dialquilaminas de litio, dialquifosfinas de litio, alquilarilfosfinas de litio, diarilfosfinas de litio, 1,3,3-trilitio-1-octino, 1,1,3-trilitio-1,2-butadieno, dialquilaminofenilditianos de litio (DAPDT), compuestos de trialquilestaño, y similares.

- 5 Los disolventes de polimerización aniónica útiles incluyen, pero no se limitan a, los distintos alcanos de C₅-C₁₂ cíclicos y acíclicos, así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos, y sus mezclas.

Los polienos se pueden incorporar en las cadenas poliméricas en más de una forma. Especialmente cuando un polímero se va a usar en un compuesto deseado para hacer bandas de rodadura de neumáticos, el control de la forma en que se incorporan las unidades mer de polieno en el polímero (es decir, la 1,2-microestructura del polímero) puede ser deseable. Basado en el contenido total de polieno, la 1,2-microestructura total de una cadena de polímero preferentemente es de alrededor de 10 a alrededor de 80%, más preferentemente de alrededor de 25 a 65%. En polimerizaciones en disolución, la aleatorización, así como el contenido de vinilo (es decir, 1,2-microestructura) se pueden aumentar por el uso de un coordinador, usualmente 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 de, por ejemplo, la cantidad de contenido de vinilo deseado, el nivel de monómero no polieno empleado, la temperatura de reacción, y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los coordinadores útiles incluyen compuestos orgánicos que tienen un heteroátomo de O o N y un par no enlazado de electrones. Los ejemplos incluyen éteres dialquílicos de mono- y oligo-alquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanilalcanos oligómeros lineales y cíclicos tales como 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, di-piperidiletano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina, y similares. Los detalles de coordinadores de oxolanilo oligómeros lineales y cíclicos se pueden encontrar en la patente de EE.UU. No. 4.429.091, cuya enseñanza relativa a la fabricación y uso de tales materiales se incorpora aquí como referencia.

Aunque el profesional de experiencia media entiende el tipo de condiciones empleadas típicamente en polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa para conveniencia del lector. La polimerización típicamente comienza cargando una mezcla del(de los) monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de la adición del coordinador (si se usa) e iniciador, que a menudo se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, el(los) monómero(s) y coordinador se pueden añadir al iniciador. El procedimiento típicamente se lleva a cabo en condiciones anaerobias, anhidras.

Los reactivos se pueden calentar a una temperatura de hasta alrededor de 150°C y agitar. Después de que se ha alcanzado un grado de conversión deseada, se retira la fuente de calor (si se usa) y, si no se desea funcionalización del polímero, se retira el polímero resultante del recipiente de reacción y/o se enfría rápidamente. El enfriamiento rápido típicamente se lleva a cabo agitando, durante hasta alrededor de 120 minutos a temperaturas de alrededor de 30°C a 150°C, el polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo (por ejemplo, un alcohol). A continuación, se retira el disolvente por técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado en extrusor, secado a vacío o similares, que se pueden combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor de agua, desolvatación térmica, etc. (si no se realiza la coagulación, puede ser deseable el secado en horno).

Cuando se desea un polímero funcionalizado, una o más moléculas que contienen heteroátomos se pueden hacer reaccionar con la macromolécula; en la presente invención, esto va precedido de la unión de un radical poliédrico a una cadena de polímero. Dependiendo del mecanismo de unión deseado, la funcionalización se puede realizar antes o después del enfriamiento rápido (es decir, desactivación) del polímero vivo.

Los poliedros útiles incluyen, pero no están limitados a, aquellas moléculas cíclicas multifacéticas que contienen por lo menos alrededor de 30, y preferentemente alrededor de 60 o más, átomos. Los poliedros preferidos incluyen por lo menos alrededor de 60 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen fulerenos (C₆₀) y fulleritas (C₇₀), así como sus homólogos C₇₆, C₇₈, y C₈₄, y sus mezclas.

A medida que la disponibilidad comercial de compuestos cíclicos con estructuras de tipo jaula se ha vuelto más generalizada, los compuestos que se pueden caracterizar como fragmentos o restos de estructuras de jaula han comenzado a estar disponibles. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, las realizaciones descritas en "Methods for the Chemical Synthesis of Fullerenes" L.T. Scott, Angew. Chem. Int. Ed, vol. 43, no. 38, 4994-5007 (2004). Mientras que las estructuras de tipo jaula a menudo se describen como que son de forma de bolas, las formas de estos más nuevos materiales se pueden comparar con cuencos o sus fragmentos.

Cuando se hacen de carbono, estos materiales, al igual que sus compuestos homólogos con estructuras de tipo jaula, implican anillos de 5 y 6 miembros enganchados, regularmente espaciados.

No se ha encontrado que la reacción entre un polímero vivo y un poliedro requiera condiciones de reacción especiales; la simple adición del(de los) poliedro(s) deseado(s) al recipiente que contiene polímero vivo generalmente es suficiente. La unión del poliedro a la cadena de polímero puede ser mediante un enlace covalente, opcionalmente un enlace covalente entre átomos de C en el polímero y en el radical poliédrico. El radical poliédrico se puede situar en un extremo del polímero, opcionalmente en el extremo de la cadena más larga del polímero. Para

ciertas aplicaciones de uso final (por ejemplo, polímeros utilizados en las composiciones de la banda de rodadura de neumáticos), preferentemente el radical poliédrico se encuentra en un extremo de una cadena de polímero sustancialmente lineal.

Manipulando la relación molar de las cadenas de polímero al(a los) poliedro(s), se puede controlar el número de cadenas poliméricas unidas a un único radical poliédrico. Por ejemplo, usando el ~50%, ~33%, ~25%, ~20%, etc., de la(s) molécula(s) poliédrica(s) calculado para terminar el número de cadenas de polímero vivo, se pueden conseguir macromoléculas que incluyen, respectivamente, 2, 3, 4, 5, etc., polímeros de cada poliedro.

Adicionalmente, manipulando la relación de equivalentes de iniciador a poliedro, se puede conseguir el control sobre la capacidad o tendencia de los polímeros (durante el proceso) a descopularse del (de los) poliedro(s) al(a los) que están unidos. Esto contrasta con las características de ruptura de todo o nada observadas con agentes de copulación comunes, tales como, por ejemplo, SiCl_4 y SnCl_4 , y proporciona un medio para introducir selectiva y controladamente polímeros sin copular en un compuesto de caucho. Esta capacidad de retener cadenas de polímero en un estado copulado antes de la mezcla, pero "desprenderlas" selectivamente durante la mezcla puede ser muy deseable; los polímeros copulados exhiben propiedades deseables de flujo en frío mientras que los polímeros sin copular actúan como ayudas de proceso, que no tienden a exudar después del curado. El control sobre la descopulación permite que variables de proceso tales como, por ejemplo, la viscosidad Mooney, se mantengan dentro de los intervalos deseables mientras que todavía proporciona compuestos cargados que presentan excelentes propiedades de rendimiento físico (por ejemplo, $\tan \delta$) cuando se curan. Cuando se desea este tipo de descopulación controlada, se emplea típicamente un exceso de equivalentes de iniciador a equivalentes poliédricos; las relaciones comunes (de iniciador a poliedro) pueden variar desde, por ejemplo, de alrededor de 2:1 a alrededor de 6:1, preferentemente de alrededor de 3:1 a alrededor de 5:1, siendo contempladas y descritas todas las relaciones intermedias. El exceso de iniciador puede dar como resultado macromoléculas en forma de estrella, es decir, un "núcleo" poliédrico con "brazos" de cadena de polímero. Las estructuras de tipo jaula (por ejemplo, fulerenos y fulleritas) podrían ser preferibles a las estructuras fragmentadas descritas previamente para esta particular ventaja de procesamiento.

Es una creencia generalizada que las reducciones de $\tan \delta$ (histéresis) generalmente se correlacionan con un incremento del peso molecular efectivo de los polímeros constituyentes. Por ejemplo, los agentes de copulación tales como silanos a menudo se usan para multiplicar efectivamente el peso molecular de los polímeros vivos, es decir, dos o más polímeros están unidos por medio del resto de copulación. Sin embargo, cuando un polímero vivo se hace reaccionar con un compuesto poliédrico, se ha encontrado sorprendentemente que aproximadamente una relación 1:1 de polímero a poliedro proporciona propiedades extremadamente deseables. Esto podría ser debido a la interacción entre los polímeros con modificación poliédrica; específicamente, tales polímeros con modificación poliédrica se puede unir entre sí por medio de sus respectivos radicales poliédricos (por enlace químico o, tal vez, por asociación) y/o pueden formar agrupaciones de polímeros con modificación poliédrica unidos o asociados. Las macromoléculas que incluyen interacciones entre por lo menos tres polímeros con modificación poliédrica pueden ser particularmente ventajosas; en estos tipos de macromoléculas agrupadas o unidas, los polímeros con modificación poliédrica se pueden disponer esencialmente linealmente ("unidos") o en formatos en los que cada polímero con modificación poliédrica se une o asociada con por lo menos otros dos polímeros similares ("agrupados").

De los dos párrafos anteriores, el profesional de experiencia media puede ver ahora que se pueden lograr una amplia gama de propiedades de procesamiento y de rendimiento físico de los compuestos cargados por medio de la selección juiciosa de las cantidades equivalentes de iniciador, monómero, y compuesto poliédrico empleados. La capacidad de un compuesto de caucho para exhibir excelentes propiedades de rendimiento físico, mientras que, simultáneamente, ser fácil de procesar es altamente deseable.

No se cree que es necesaria ninguna secuencia o condiciones de reacción particularmente inusuales para hacer reaccionar polímeros vivos con poliedro(s), aunque se pueden encontrar a continuación en los ejemplos condiciones ejemplares.

Las macromoléculas con modificación poliédrica se pueden funcionalizar adicionalmente si se desea. Como se mencionó anteriormente, esto puede ocurrir antes o después del enfriamiento rápido dependiendo del mecanismo particular empleado. (Cuando la funcionalización se produce previamente al enfriamiento rápido de una macromolécula viva, se cree que el radical poliédrico disipa o deslocaliza la carga aniónica de la macromolécula viva.) Se puede efectuar una funcionalización adicional en la que, por ejemplo, se desea interactividad mejorada con una carga en partículas. Específicamente, aunque un polímero con modificación poliédrica exhibe una extraordinaria interacción con negro de carbono (y de este modo una reducción significativa de la histéresis), la inclusión de un grupo funcional más en esa misma macromolécula puede proporcionar una interacción adicional con negro de carbono y/o puede mejorar la interacción del polímero con otras cargas en partículas (por ejemplo, sílice) que pueden estar presentes. Esta funcionalización implica típicamente la reacción con compuestos que incluyen por lo menos un heteroátomo, particularmente compuestos que contiene N (por ejemplo, amina) y alcoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano, tetraetilortosilicato, 3-aminopropiltrietoxisilano, N-(3-trietoxi-sililpropil)-4,5-dihidroimidazol (TEOSI), 3-isocianatopropiltrietoxisilano, n-metilaminopropil-metildimetoxisilano, n-metilaminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, y $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{NSiO}_3$ (disponible como S340 de Sigma-Aldrich Co.; St. Louis, Mo).

- Además de la copulación inherentemente proporcionada por los compuestos poliédricos descritos previamente, se pueden usar otros compuestos para la copulación o funcionalización. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, uno o más de los siguientes: haluros de metal o metaloide, alcoxisilanos, iminas, amidas, ésteres, aldehídos o cetonas, complejos de (alquil)estercarboxilato metálico, iso(tio)cianatos, epóxidos, y materiales definidos por la fórmula R_nMX_{4-n} , en la que R es un grupo orgánico, preferentemente un grupo alquilo de C_1 - C_{10} ; M es Si o Sn; X es un átomo de halógeno; y n es un número entero de 0 a 3. Los ejemplos de estos últimos compuestos incluyen $SnCl_4$, R_2SnCl_2 , y $RSnCl_3$, descritos en la patente de EE.UU. No. 5.332.810, cuya enseñanza se incorpora aquí como referencia.
- Los polímeros enfriados rápidamente se pueden funcionalizar directamente con compuestos que contienen heteroátomos, que incluyen, por ejemplo, aminas primarias y secundarias, incluyendo opcionalmente grupos alquilo o alcoxisilano en la misma molécula. Aunque las aminas primarias y secundarias típicamente apagan polímeros vivos (por medio de la donación de hidrógeno), las aminas pueden reaccionar directamente con los radicales poliédricos, probablemente por medio de uno de los muchos dobles enlaces presentes, para formar macromoléculas con modificación poliédrica funcionalizadas.
- Los polímeros funcionalizados se pueden utilizar en un compuesto de caucho cargado (por ejemplo, materia prima de banda de rodadura) solo o se pueden mezclar con cualquier material de caucho de banda de rodadura empleado convencionalmente tal como caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, por ejemplo, uno o más de poli(isopreno), SBR, poli(butadieno), caucho de butilo, neopreno, EPR, EPDM, NBR, caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, EVA, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno y similares. Cuando un(os) polímero(s) funcionalizado(s) se mezcla(n) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar de alrededor de 5 a alrededor de 99% en peso de caucho total, siendo el(los) caucho(s) convencional(es) el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en gran medida del grado de histéresis reducida deseada.
- La sílice amorfa (SiO_2) se puede utilizar como carga. Las sílices se clasifican generalmente como sílices de proceso húmedo, hidratadas porque se producen por una reacción química en agua, de la que se precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados que, a su vez, se combinan menos fuertemente en aglomerados. La superficie específica, medida por el método BET, da una medida fiable del carácter de refuerzo de diferentes sílices; la superficie específica de las sílices preferentemente es de alrededor de 32 a alrededor de 400 m^2/g , más preferentemente de alrededor de 100 a alrededor de 250 m^2/g , y más preferentemente de alrededor de 150 a alrededor de 220 m^2/g . El pH de la carga de sílice es generalmente de alrededor de 5 a alrededor de 7 o ligeramente superior, preferentemente de alrededor de 5,5 a alrededor de 6,8.
- La sílice se puede emplear en la cantidad de alrededor de 1 a alrededor de 100 partes en peso (pbw) por 100 partes de polímero (phr), preferentemente en una cantidad de alrededor de 5 a alrededor de 80 phr. El intervalo superior útil típicamente está limitado por la alta viscosidad impartida por las cargas de este tipo. Algunas sílices comercialmente disponibles que se pueden usar incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania). Otros proveedores de sílice disponible comercialmente incluyen Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey), y J.M. Huber Corp. (Edison, New Jersey).
- Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de carbono que incluyen, pero no están limitadas a, negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, los ejemplos de los negros de carbono incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de superabrasión intermedia, negros de horno de semirefuerzo, negros de canal de procesado medio, negros de canal de procesado duro, negros de canal conductores y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren los negros de carbono que tienen una superficie específica (EMSA) de por lo menos 20 m^2/g , preferentemente por lo menos de alrededor de 35 a alrededor de 200 m^2/g o superior; los valores de superficie específica se pueden determinar por la ASTM D-1765 usando la técnica del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los negros de carbono pueden estar en forma peletizada o de una masa floculenta sin peletizar, aunque se puede preferir el negro de carbono sin peletizar para su uso en ciertos mezcladores.
- La cantidad de negro de carbono puede ser de hasta alrededor de 50 phr, siendo típica de ~5 a ~40 phr. Cuando el negro de carbono se usa con sílice, la cantidad de sílice se puede disminuir a tan baja como alrededor de 1 phr; cuando la cantidad de sílice disminuye, se pueden emplear menores cantidades de ayudas de proceso, más silano, si se usa. Estos se discuten con más detalle a continuación.
- Los compuestos elastómeros típicamente se cargan hasta una fracción de volumen, que es el volumen total de carga(s) añadido dividido entre el volumen total de materia prima elastómera, de alrededor de 25%; por consiguiente, las cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo, es decir, sílice y negro de carbono, son de alrededor de 30 a 100 phr.
- Cuando se emplea sílice como una carga de refuerzo, es habitual la adición de un silano, por ejemplo, bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro. Generalmente, la cantidad de silano que se añade oscila entre alrededor de 4 y 20%

en peso, basado en el peso de la carga de sílice presente en el compuesto elastómero. La adición de una ayuda de proceso se puede usar para reducir la cantidad de silano empleada. Véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. No. 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácido graso de azúcares usados como ayudas de proceso. Las cargas adicionales útiles como ayudas de proceso incluyen, pero no están limitadas a, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado) y mica, así como cargas no minerales tales como urea y sulfato de sodio. Las cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta alrededor de 40 phr, preferentemente hasta alrededor de 20 phr.

Se pueden añadir también otros aditivos de caucho convencionales. Estos incluyen, por ejemplo, plastificantes, antioxidantes, agentes de curado y similares.

10 Todos los ingredientes se pueden mezclar usando equipo estándar tal como, por ejemplo, mezcladores Banbury o Brabender. Se plantea la hipótesis de que estos tipos de técnicas de mezcla agresivas (opcionalmente combinadas con el uso de temperaturas elevadas) rompen algunos de los enlaces o asociaciones entre las macromoléculas unidas o agrupadas y/o rompen la estructura de tipo de jaula de los poliedros empleados. Estos tipos de disociaciones son capaces de generar polímeros descopulados (como se describe anteriormente) y los denominados sitios activos que están disponibles para reaccionar o interaccionar con la carga en partículas, particularmente negro de carbono. Específicamente, aunque no se desea estar vinculados a la teoría, la reducción significativa de la histéresis para composiciones que contienen negro de carbono como carga se sospecha que es debida a la abertura de dobles enlaces en los poliedros, particularmente aquellos en la unión de las porciones de anillos de 6 miembros, y la subsecuente unión o asociación de esos sitios con las partículas de negro de carbono.

20 Los compuestos de caucho reforzado se curan convencionalmente con de alrededor de 0,2 a alrededor de 5 phr de uno o más agentes de vulcanización conocidos tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes de vulcanización apropiados, el lector interesado puede consultar una revisión tal como la proporcionada en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3d ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, pp. 365-468.

25 Además de la reducción descrita anteriormente de la histéresis proporcionada a los artículos de caucho producidos a partir de composiciones que contienen las presentes macromoléculas, se ha encontrado que su uso proporciona una ventaja adicional. Específicamente, se ha encontrado que los productos de caucho fabricados a partir de composiciones cargadas que incluyen estas macromoléculas tienen valores de FCG significativamente reducidos. Esto es particularmente cierto cuando se usa negro de carbono como material de carga, ya sea solo o en combinación con otras partículas. Esta característica es particularmente ventajosa porque las composiciones no necesitan ser modificadas para incluir un aditivo separado tales como, por ejemplo, interpolímeros de p-metilestireno bromado e isobutileno, para conseguir reducciones en FCG deseables.

35 El FCG se puede medir mediante la simple observación visual de un artículo de caucho curado. Por ejemplo, se puede proporcionar un artículo de caucho curado de una longitud conocida. Se puede realizar en el artículo un corte longitudinal espaciado hacia dentro desde uno de sus extremos (que va desde el borde próximo) de longitud predeterminada. Sometiendo este tipo de artículo a tensiones repetidas (por ejemplo, en un dispositivo de ensayo de FCG) y midiendo visual u ópticamente la propagación de la hendidura precortada, se puede medir el FCG. Cuando también se conoce la anchura y el grosor del artículo curado, también se puede calcular la energía media de rasgado del artículo. Véase D.G. Young, "Application of Fatigue Methods Based on Fracture Mechanics for Tire Compound Development" Rubber Chem. and Tech., Vol. 63, no. 4.567 (1990).

Se ha encontrado que los productos de caucho preparados de composiciones que incluyen las macromoléculas exhiben mejoras de la vida útil (comparado con los artículos de caucho preparados de composiciones que no incluyen las macromoléculas) del orden de 100%, 125%, 150%, 175%, e incluso 200%.

Los diversos aspectos que acabamos de describir se ejemplifican con aún más detalle en los siguientes ejemplos.

45 Ejemplos

En los ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio secos previamente sellados, con revestimientos del septo y capuchones perforados extraídos bajo una purga de N₂ positiva. Se usaron butadieno (21% en peso en hexano a menos que se indique lo contrario), estireno (33% en peso en hexano), hexano, n-butilitio (varias concentraciones en hexano), oxolanilpropanos oligómeros (1,6 M en hexano, almacenados sobre CaH₂) y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano. El THF se destiló de cetilbenzofenona de potasio. El tolueno y xilenos (secados usando técnicas estándar) se almacenaron sobre CaH₂.

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

- de ACROS Organics (Geel, Bélgica): fullereno C₆₀ (99,9% de pureza); y

55 • de Sigma-Aldrich Co.: 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, hexametilciclotrisiloxano (D3), óxido de 1,2-butileno, 3-aminopropiltrimetoxisilano, CH₃SiCl₃, (CH₃)₂SiCl₂, SiCl₄ (99% de pureza), SnCl₄ (99%

de pureza), mezcla de fullerita (relación de C₆₀ a C₇₀ de 9:1, caracterizada por HPLC), y grafito fluorado ([F] > 61% en peso).

Los datos de ensayo en los Ejemplos se realizaron en 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 un antioxidante, mientras que la benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida, N,N'-difenilguanidina, y di(feniltio)acetamida actúan como aceleradores.

Tabla 1a: formulación del compuesto, solo negro de carbono

Mezcla maestra	Cantidad (phr)
Polímero	100
Negro de carbono (tipo N343)	55
Cera	1
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ZnO	2,5
Ácido esteárico	2
Aceite de proceso aromático	10
Final	
Azufre	1,3
Benzotiazil-1,2-ciclohexilsulfenamida	1,7
N,N'-difenilguanidina	0,2
TOTAL	174,65

Tabla 1b: formulación del compuesto, negro de carbono y sílice

Mezcla maestra	Cantidad (phr)
Polímero	100
Sílice	30
Negro de carbono (tipo N343)	35
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
Ácido esteárico	1,5
Aceite de proceso aromático	10
Re-trituración	
60% de disulfuro de silano en un vehículo	4,57
Final	
ZnO	2,5
Azufre	1,7
Benzotiazil-1,2-ciclohexilsulfenamida	1,5
Di(feniltio)acetamida	0,25
N,N'-difenilguanidina	0,5
TOTAL	188,47

Los datos correspondientes a "tan δ Dynastat a 50°C" se adquirieron de los ensayos efectuados en un espectrómetro mecánico Dynastat™ (Dynastatics instruments Corp.; Albany, New 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 x 16 mm de altura), y 50°C.

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 1-6

5 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. El reactor se cargó con 4,3 ml de n-butilitio (1,54 M en hexano), seguido de 1,19 ml de OOPS (en hexano). La camisa del reactor se calentó a 50°C y, después de ~22 minutos, la temperatura del lote se elevó hasta ~64°C. Después de unos 10 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a recipientes de vidrio secos.

Antes de coagularse en isopropanol que contiene BHT, las muestras se terminaron con, respectivamente,

10 (1) isopropanol (en exceso);

(2) mezcla de fullerita (1:1);

(3) (CH₃)₂SiCl₂ (1:2);

(4) CH₃SiCl₃ (1:3); y

(5) SiCl₄ (1:4).

15 (Las relaciones entre paréntesis son moles de agente de terminación a moles de iniciador).

Una muestra adicional (muestra 6) se preparó combinando aproximadamente iguales cantidades de las muestras 1 y 3-6 con el fin de proporcionar una mezcla de polímeros de 1-, 2-, 3- y 4-brazos. Cada muestra se secó en tambor.

20 Usando las formulaciones mostradas en la Tabla 1a, se prepararon compuestos elastómeros vulcanizables que contienen cargas de refuerzo de las muestras 1-6. Los resultados de los ensayos físicos de estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2: datos de ensayo de los Ejemplos 1-6

	1	2	3	4	5	6
M _n (kg/mol)	99	243	177	239	282	166
Mw/Mn	1,03	3,92	1,06	1,10	1,15	1,30
% de copulación	0	82,4	92,6	95,0	94,3	67,1
T _g (°C)	-37,0	-37,6	-37,6	-37,8	-37,9	-38,0
Caucho combinado (%)	10,4	39,8	18,5	24,1	29,3	21,9
MDR t ₅₀ a 171°C (min)	2,9	3,2	2,9	3,0	2,9	2,8
MH-ML a 171°C (kg-cm)	17,6	15,8	19,2	15,6	15,0	17,4
ML ₁₊₄ a 130°C	20,5	62,6	55,1	81,2	78,7	47,0
Módulo de 300% a 23°C (MPa)	10,7	15,1	12,7	13,5	13,8	13,0
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	15,0	19,5	17,2	18,4	19,3	15,7
Tan δ a 0°C de temp. de barrido	0,338	0,431	0,371	0,389	0,460	0,471
Tan δ a 50°C de temp. de barrido	0,378	0,227	0,325	0,247	0,258	0,306
Tan δ Dynastat a 50°C	0,2576	0,1485	0,1891	0,1766	0,1776	0,1918

Se puede concluir mucho de los datos de la Tabla 2, pero ciertos puntos notables son evidentes. Por ejemplo, la cantidad de caucho combinado en la composición que incluye un SBR terminado en radical poliédrico (Ej. 2) es mucho mayor que para cualquiera de las otras composiciones de SBR.

25 Además, el SBR terminado en radical poliédrico tiene una distribución de peso molecular mucho más alta que las otras muestras de polímero, indicando probablemente que un radical poliédrico puede estar unido a un número variable de cadenas poliméricas comparado con un agente de copulación del tipo de silicio (Ejemplos 3-5).

30 Sin embargo, los datos de tan δ a 50°C muestran que una composición que contiene polímero terminado en radical poliédrico (Ejemplo 2) puede proporcionar significativamente mayor reducción de la histéresis de lo que sería esperable, basado en consideraciones de arquitectura de polímeros, de una composición que contiene un polímero multibrazo (Ejemplo 5).

Ejemplos 7-11

A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,46 kg de hexano, 0,41 kg de estireno, y 2,62 kg de butadieno. El reactor se cargó con 4,6 ml de n-BuLi (1,54 M en hexano), seguido de 1,50 ml de OOPS (en hexano). La camisa del reactor se calentó a 50°C y, después de ~21 minutos, la temperatura del lote se elevó hasta ~64°C. Después de unos ~15 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a recipientes de vidrio secos.

Las muestras se terminaron con, respectivamente,

(7) isopropanol (exceso);

(8) mezcla de fullerita (1:1);

(9) CH₃SiCl₃ (1:3); y

(10) Grafito fluorado (1:1). (Las relaciones de nuevo son moles de agente de terminación con relación a moles de iniciador). Estos se coagularon en isopropanol que contiene BHT y se secaron en tambor.

Usando las formulaciones mostradas en la Tabla 1a, se prepararon compuestos elastómeros vulcanizables que contienen cargas de refuerzo de las muestras 7-10. Se preparó un compuesto adicional (Ejemplo 11) combinando la misma cantidad de mezcla de fullerita usada en el Ejemplo 8 en el polímero de la muestra 9.

Los resultados de los ensayos físicos de estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3: datos de ensayo de los Ejemplos 7-11

	7	8	9	10	11
M _n (kg/mol)	84	145	197	93	193
M _w /M _n	1,03	1,48	1,09	1,14	1,10
% de copulación	0	66,5	94,6	23,0	94,3
T _g (°C)	-37,2	-36,1	-36,8	-35,3	-36,4
MDR t ₅₀ a 171°C (min)	3,3	3,4	2,9	3,3	3,0
MH-ML a 171°C (kg-cm)	16,2	16,0	15,7	16,4	16,5
ML ₁₊₄ a 130°C	17,7	47,7	72,6	19,3	74,5
Módulo de 300% a 23°C (MPa)	10,0	14,4	12,0	10,3	13,5
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	16,1	20,6	18,0	15,9	19,6
Tan δ a 0°C de temp. de barrido	0,215	0,274	0,231	0,216	0,231
Tan δ a 50°C de temp. de barrido	0,290	0,168	0,224	0,274	0,215
Tan δ Dynastat a 50°C	0,2619	0,1220	0,1828	0,2487	0,1721

Aunque se puede derivar o concluir mucho de los datos de la Tabla 3, los datos de tan δ a 50°C específicamente muestran que una composición que contiene un polímero terminado en radical poliédrico (Ejemplo 8) proporcionó significativamente mayor reducción de histéresis que los polímeros de forma de estrella comparables (Ejemplo 9), los polímeros unidos con grafito (Ejemplo 10), y los polímeros de forma de estrella usados con fullerita libre (Ejemplo 11).

Adicionalmente, los mismos datos proporcionan una indicación de que la reducción de histéresis aparentemente se mejora enormemente cuando los radicales poliédricos de hecho están unidos a las cadenas de polímero (Ej. 8) en lugar de solo estar presentes en la composición (Ej. 11).

Ejemplos 12-16b

Los procedimientos de polimerización descritos anteriormente con respecto a los Ejemplos 1-6 y 7-11 se repitieron en una parte sustancial. Las muestras de polímero resultantes se terminaron con un exceso de isopropanol (muestra 12) o se hicieron reaccionar con fullereno (muestras 13-16), usando cada una una relación molar 1:1 con relación al iniciador. Algún polímero que ha reaccionado con fullereno se terminó con isopropanol (muestra 13), pero porciones del resto se hicieron reaccionar adicionalmente con varios compuestos que contienen heteroátomos (usando cada una una relación molar 1:1 con relación al iniciador) para proporcionar funcionalización adicional:

(14) 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciopentano,

(15) hexametilciclotrisiloxano, y

(16) óxido de 1,2-butileno.

5 Porciones separadas de la muestra 16 se hicieron reaccionar adicionalmente con, respectivamente, 3-aminopropiltrimetoxisilano (muestra 16a) y 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (muestra 16b), adquiridos todos de Sigma Aldrich.

Las muestras se coagularon y se secaron en tambor como se describe en los ejemplos anteriores.

10 Usando las formulaciones mostradas en las tablas 1a y 1b, se prepararon de las muestras compuestos elastómeros vulcanizables que contienen cargas de refuerzo. Los resultados de los ensayos físicos de estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 4. Para aquellas filas que incluyen dos puntos de datos, el superior es para una formulación del tipo de Tabla 1a, y el inferior es para una formulación del tipo de Tabla 1b.

Tabla 4: datos de ensayo de los ejemplos 12-16b

	12	13	14	15	16a	16b
M _n (kg/mol)	94	191	188	192	191	197
M _w /M _n	1,03	1,50	1,48	1,48	1,49	1,48
% de copulación	0	77,4	76,7	77,9	78,5	78,8
Tg (°C)	-36,3	-35,4	-35,5	-35,4	-35,6	-34,7
Caucho combinado (%)	6,5	35,5	36,5	34,4	35,3	30,6
	13,0	39,1	40,3	36,8	40,6	36,3
MDR t ₅₀ a 171°C (min)	2,9	3,1	3,3	3,2	2,9	2,9
	7,5	6,4	5,7	5,7	6,0	6,0
MH-ML a 171°C (kg-cm)	16,6	16,5	15,8	16,0	15,9	17,0
	17,7	20,5	21,4	20,2	19,8	20,5
ML ₁₊₄ a 130°C	19,1	55,5	57,6	55,2	58,3	58,0
	36,2	87,6	89,3	88,5	84,0	88,8
Módulo de 300% a 23°C (MPa)	10,3	14,9	14,9	15,4	15,2	15,4
	5,9	9,9	10,7	9,7	11,0	10,8
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	16,7	19,5	19,5	19,4	18,6	19,2
	7,4	13,8	14,4	14,0	15,5	14,0
Tan δ a 0°C de temp. de barrido	0,206	0,254	0,269	0,262	0,257	0,257
	0,198	0,221	0,224	0,227	0,235	0,222
Tan δ a 50°C de temp. de barrido	0,268	0,168	0,174	0,167	0,166	0,163
	0,269	0,197	0,185	0,191	0,195	0,189
Tan δ Dynastat a 50°C	0,2603	0,1311	0,1274	0,1228	0,1296	0,1207
	0,2663	0,1723	0,1496	0,1595	0,1510	0,1661

15 Los datos de la Tabla 4 muestran mucho de interés. Por ejemplo, los datos de tan δ a 50°C muestran que las composiciones que contienen un polímero terminado en radical poliédrico (Ejemplos 13-16b) pueden proporcionar significativas reducciones de histéresis y que, por lo menos en algunas circunstancias (por ejemplo, Ejemplos 14 y 16a con sílice en la mezcla de carga), se pueden conseguir reducciones adicionales por funcionalización adicional de la cadena polimérica, probablemente en el radical poliédrico.

Ejemplos 17-19

20 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 2,31 kg de hexano y 2,18 kg de butadieno. El reactor se cargó con 9,82 ml de n-butilitio (1,54 M en hexano), seguido de 2,91 ml de OOPS (en hexano). La camisa del reactor se calentó a 50°C y, después de ~18 minutos, la temperatura del lote se elevó hasta ~55°C. Después de unos 15 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a recipientes de vidrio secos.

Las muestras de polibutadieno se terminaron (en un baño a 50°C durante ~30 minutos) con, respectivamente,

(17) isopropanol (en exceso);

(18) fulereno (1:1); y

(8) mezcla de fullerita (1:1).

5 (Las relaciones de nuevo son moles de agente de terminación con relación a moles de iniciador). Se coagularon en isopropanol que contiene BHT, a continuación se secaron a vacío a 40°C durante ~12 horas. Los polímeros resultantes tenían las propiedades mostradas a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5: propiedades de los polímeros para los Ejemplos 17-19

	17	18	19
M _n (kg/mol)	29,6	67,3	61,6
M _w /M _n	1,03	1,49	1,37
T _g (°C)	-43,4	-40,7	-42,4

10 Las muestras se analizaron por GPC usando dos detectores, de índice de refracción y de UV-visible a 330 nm; el polibutadieno no absorbe a 330 nm, pero los materiales de tipo fulereno y fullerita sí. El tiempo (en minutos) constituía el eje X de cada salida del detector, de modo que las respuestas del detector (los ejes Y) se pudiesen coordinar. La integración de las áreas de los picos en las dos señales proporcionó información sinérgica acerca de las fracciones: las cantidades relativas del polímero contenido en cada una se podrían determinar de la señal de índice de refracción y de las cantidades relativas de materiales de fulereno/fullerita contenidas en cada una de la señal de UV-visible. Para una fracción dada, las cantidades de polímero y fulereno/fullerita a continuación se podrían

15 comparar para proporcionar una aproximación del número de polímeros asociados con un poliedro o viceversa.

Los cromatogramas para los Ejemplos 18 y 19 mostraban por lo menos tres fracciones que salen de la columna a diferentes tiempos, cada una de las cuales contenía cantidades significativas de material que absorbía a 330 nm, se suponía que era radical poliédrico. Esta observación no es consistente con las múltiples cadenas unidas a un solo radical poliédrico (por ejemplo, polímero de forma de estrella) pero es consistente con polímeros terminados en

20 radical poliédrico asociados entre sí en las formas unidas o agrupadas descritas en la Descripción Detallada.

Ejemplos 20-25

Se realizaron dos polimerizaciones separadas. Los dos experimentos se diseñaron para proporcionar SBRs con peso moleculares promedio numéricos de, respectivamente, ~130.000 y ~90.000.

25 Como en los ejemplos anteriores, se añadieron hexano, estireno, y butadieno a un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador. El reactor se cargó con n-butilitio (1,54 M en hexano), seguido de OOPS (en hexano). La camisa del reactor se calentó a 50°C y, después de ~24 minutos, la temperatura del lote llegó a un máximo. Después de unos 15 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a recipientes de vidrio secos. Los valores numéricos de lo precedente se proporcionan a continuación en la Tabla 6, divididos entre los Ejemplos 20-22 (el polímero de ~130K) y los Ejemplos 23-25 (el polímero de ~90K).

30 Tabla 6: variables de reacción del polímero

	20-22	23-25
Hexano (kg)	1,35	1,19
Estireno (kg)	0,41	0,47
Butadieno (kg)	2,72	2,83*
n-BuLi (mL)	3,92	6,24
OOPS (mL)	1,10	1,65
Temperatura máxima (°C)	63	69
* ~22% (en peso)		

Las muestras de polímero se terminaron (en baño a 50°C durante ~30 minutos) con, respectivamente,

(20 y 23) isopropanol (en exceso);

(21 y 24) CH₃SiCl₃ (1:3); y

(22 y 25) mezcla de fullerita (1:1).

(Las relaciones de nuevo son moles de agente de terminación con relación a moles de iniciador). Estos se coagularon en isopropanol que contiene BHT y se secaron en tambor. Los polímeros resultantes tenían las propiedades mostradas a continuación en la Tabla 7.

5

Tabla 7: propiedades del polímero para los Ejemplos 20-25

	20	21	22	23	24	25
M_n (kg/mol)	112	274	233	80	194	182
M_w/M_n	1,03	1,10	1,50	1,03	1,10	1,23
% de copulación	0	94,4	72,7	0	95,5	79,6
T_g (°C)	-36,6	-36,8	-34,0	-36,4	-36,6	-36,3

Usando las formulaciones mostradas en la Tabla la, se prepararon de las muestras los compuestos elastómeros vulcanizables cargados. Los compuestos se prepararon en un mezclador de 300 g (C.W. Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, New Jersey) con rotor estándar usando un procedimiento de dos etapas como se describe en la Tabla 8 a continuación:

10

Tabla 8: procedimiento de mezcla

Mezcla maestra	
Peso del lote (g)	300-340
Tiempo de mezcla (min)	3-6
Bajada de temperatura (°C)	150-175
Lote final	
Peso del lote (g)	300-340
Tiempo de mezcla (min)	1,5-3
Bajada de temperatura (°C)	90-110

Se formaron láminas con los compuestos y se curaron en un molde a 171°C durante ~15 minutos. De los compuestos curados se cortaron con un troquel muestras para el ensayo de FCG; cada muestra era de ~20,3 cm (8 pulgadas) de larga. Se usó una cuchilla para crear un corte longitudinal de ~40 mm en cada muestra.

15

Cada muestra se ensayó a temperatura ambiente en un instrumento CRT #3 MTS TestStart™ (MTS Systems Corp.; Eden Prairie, Minnesota) a un 10% de deformación. Los ensayos se efectuaron a 5 Hz durante todo el ciclo (incluyendo estiramiento/liberación/tiempo de reposo) y 40 Hz para la porción de estiramiento/liberación del ciclo. Se usó una cámara CCD para monitorizar y registrar el crecimiento de grietas.

Los resultados se proporcionan a continuación en la tabla 9. Las celdas en blanco indican que no se recogieron datos a un punto de kilociclo dado.

20

Tabla 9: datos de FCG para los Ejemplos 23-25

kilociclos	D_c/D_n (nm/ciclo)					
	20	21	22	23	24	25
10	253		129	156	38	30
20	159		116	155	124	23
25		262	110			
30	112		95		107	
40	121		83	102	107	18
60	143		66	93	80	29

kilociclos	D _c /D _n (nm/ciclo)					
	20	21	22	23	24	25
70	133		60			
75	120		56			
80	110			77	82	33
100				71	90	30
120				88	91	27
140				83	88	24
160				85	94	23
180				91	96	26
200				87	94	29
220				85		27
230				87		
240						37
250					110	41

La energía de rasgado se calculó de la longitud de crecimiento de grietas, grosores de muestra, y anchura de muestra (basada en la media de las medidas a 5 puntos para cada muestra). Los resultados de energía de rasgado se resumen a continuación en la Tabla 10, siendo la media de D_c/D_n la media calculada de los puntos de datos de las Tabla 9 para cada muestra.

5 Tabla 10: datos de energía media de rasgado (E_T) para los Ejemplos 20-25

	20	21	22	23	24	25
D _c /D _n media (nm/ciclo)	137	262	56	97	92	29
E _T media (kJ/m ²)	2,52	2,49	2,42	2,15	2,27	2,06

Los datos de las Tablas 9 y 10 indican que los polímeros terminados en poliedro exhiben un FCG significativamente reducido comparado con los polímeros no funcionalizados y de forma de estrella.

Ejemplos 26-29

10 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,79 kg de hexano, 0,38 kg de estireno, y 2,31 kg de butadieno (22,0% en peso en hexano). El reactor se cargó con 5,27 ml de n-butilitio (1,54 M en hexano), seguido de 1,36 mL de OOPS (1.6 M en hexano). La camisa del reactor se calentó a 50°C y, después de ~25 minutos, la temperatura del lote se elevó hasta ~57°C. Después de unos 15 minutos adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a recipientes de vidrio secos.

En un baño a 50°C durante 30 minutos, las muestras se dejaron reaccionar con, respectivamente,

- 15 (26) mezcla de fullerita (1:3);
 (27) mezcla de fullerita (1:5);
 (28) SiCl₄ (0,25 M en hexano); y
 (29) SnCl₄ (0,25 M en hexano)

(Las relaciones para las muestras 27 y 28 son moles de fullerita a moles de iniciador BuLi).

20 Estas se coagularon en isopropanol que contiene BHT y a continuación se secaron a vacío, similarmente a lo que se ha descrito en los ejemplos previos.

Usando la formulación de la Tabla 1a, se prepararon de las muestras compuestos elastómeros vulcanizables que contienen cargas de refuerzo. La Tabla 11 contiene datos de procesado y de ensayos físicos para estos compuestos.

Tabla 11: datos de ensayo de los Ejemplos 26-29

	26	27	28	29
M_n (kg/mol)	158	193	282	202
M_w (kg/mol)	235	304	323	285
M_w/M_n	1,49	1,57	1,15	1,24
Tg (°C)	-33,0	-32,5	-32,9	-32,6
% de copulación	76,5	82,4	94,3	89,3
ML ₁₊₄ a 130°C	50,4	54,8	78,7	26,7
Tan δ de barrido de deformación del RDA a 50°C (5% de deformación)	0,1363	0,1557	0,1893	0,1615

Una comparación de los datos de la Tabla 11 muestra que los Ejemplos 26 y 27 (que incluyen la funcionalización de fullerita) tienen menores valores de viscosidad Mooney y tan δ (es decir, mayor reducción de la histéresis) que los Ejemplos 28 y 29 (que utilizaron agentes de copulación estándar). Esta combinación de procesabilidad y rendimiento es tanto inusual como muy deseable.

5

REIVINDICACIONES

1. Una macromolécula que comprende una pluralidad de polímeros con modificación poliédrica obtenibles haciendo reaccionar un polímero vivo con un compuesto poliédrico, y, opcionalmente, funcionalizando la macromolécula por reacción con un compuesto que incluye por lo menos un heteroátomo, comprendiendo cada uno de dichos polímeros un radical poliédrico químicamente unido a ellos en un extremo, estando unido o asociado cada uno de dicha pluralidad de polímeros con por lo menos otro de dicha pluralidad de polímeros por medio de sus respectivos radicales poliédricos, siendo la relación molar de polímero a radical poliédrico 1:1.
2. La macromolécula de la reivindicación 1, en la que dicha macromolécula comprende por lo menos tres de dichos polímeros con modificación poliédrica.
3. La macromolécula de la reivindicación 2, en la que por lo menos un primer polímero con modificación poliédrica está unido o asociado con por lo menos dos segundos polímeros con modificación poliédrica por medio del radical poliédrico de dicho primer polímero con modificación poliédrica.
4. La macromolécula de la reivindicación 2, en la que cada uno de dichos polímeros con modificación poliédrica está unido o asociado con por lo menos otros dos de dichos polímeros con modificación poliédrica por medio de sus respectivos radicales poliédricos.
5. Una composición que comprende por lo menos una carga de refuerzo y la macromolécula de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Un método de inhibir el crecimiento de grietas inducidas por la fatiga en un artículo de caucho, que comprende formar un artículo de caucho de la composición de la reivindicación 5.
7. El método de la reivindicación 6, que comprende adicionalmente vulcanizar dicho artículo de caucho.