

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 771**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01)
C08G 83/00 (2006.01)
C08L 19/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2007** **E 07853408 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015** **EP 2102246**

54 Título: **Polímero híbrido y método de preparación**

30 Prioridad:

17.12.2006 US 870401 P

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

28.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

POULTON, JASON T.;
WANG, HAO y
YAN, YUAN-YONG

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 536 771 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 híbrido y método de preparación

Información sobre antecedentes

5 Los bienes de caucho tales como bandas de rodadura de neumáticos se preparan a menudo a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales reforzantes tales como, por ejemplo, negro de humo y sílice en partículas; véase, p.ej., The Vanderbilt Rubber Handbook, 13ª ed. (1990), págs. 603-04.

10 La buena tracción y resistencia a la abrasión son consideraciones importantes para las bandas de rodadura; sin embargo, la preocupación por la eficacia del combustible en los vehículos a motor aboga por una minimización de su resistencia a la rodadura, que se correlaciona con una reducción en la histéresis y acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Estas consideraciones están, en gran medida, en competencia y algo en contradicción: los neumáticos hechos de composiciones diseñadas para proporcionar una buena tracción en carretera normalmente presentan mayor resistencia a la rodadura y viceversa.

15 La(s) carga(s), polímero(s) y aditivos se eligen típicamente para proporcionar un compromiso o equilibrio aceptable de estas propiedades. El asegurarse que la o las cargas de refuerzo están bien dispersas por todo el o los materiales elastómeros, potencia la procesabilidad y además actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de las cargas puede ser mejorada aumentando su interacción con el (los) elastómero(s). Los ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen mezclar a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación de superficie de materiales compuestos, injerto de superficie y modificación química del polímero, típicamente en un extremo del mismo.

20 En la pasada década, se ha dirigido algún esfuerzo en este sentido a la generación in situ (es decir, en una composición de caucho) de partículas de carga con la esperanza de conseguir una dispersión homogénea de las partículas de carga en la composición de caucho. Varios de estos han implicado conversión sol-gel de ortosilicato de tetraetilo (TEOS, también conocido como tetraetoxisilano); véanse, p.ej., las patentes de EE.UU. Nos. 6.172.138 y 6.359.034 así como las publicaciones citadas en las mismas.

25 Durante este mismo periodo, también se ha estudiado el uso de estructuras inorgánicas preformadas, bien definidas, tales como polisilsesquioxanos como fundamentos a partir de los cuales pueden unirse diversos grupos funcionales y reactivos y usarse opcionalmente para reacciones posteriores. Donde los restos que se unen incluyen grupos orgánicos, los materiales resultantes pueden ser denominados híbridos inorgánicos/orgánicos.

30 Se usan a menudo diversos materiales elastoméricos en la fabricación de vulcanizados, tales como, p.ej., componentes de neumáticos. Además del caucho natural, algunos de los empleados más habitualmente incluyen el polibutadieno de alto cis, preparado a menudo por procedimientos que usan catalizadores, e interpolímeros de estireno/butadieno sustancialmente aleatorios, preparados a menudo por procedimientos que usan iniciadores aniónicos. Las funcionalidades que pueden ser incorporadas en polibutadieno de alto cis a menudo no pueden ser incorporadas en interpolímeros de estireno/butadieno iniciados aniónicamente y viceversa. La patente europea EP 35 1000 960 A enseña la producción de un material compuesto de refuerzo de elastómero/carga que incluye partículas de carga formadas in-situ dentro de un huésped elastómero. El material compuesto es proporcionado por un método que incluye mezclar (1) un precursor de carga, (2) una disolución orgánica de un elastómero basado en dieno, y (3) un promotor de reacción de condensación y añadir un organosilano antes de completarse la reacción de condensación. Las partículas de carga discretas resultantes están dispersas en la matriz de elastómero. La patente 40 europea EP 1293 529 A enseña la inclusión de un agente de transferencia de fases en la mezcla, a partir del cual se forman las partículas de carga discretas in situ de la patente europea EP 1000 960 A. La patente de EE.UU. 6462141 B1 se refiere a un copolímero de dieno sustituido con alcóxisilano curable a baja temperatura preparado haciendo reaccionar en un disolvente orgánico un compuesto de silano con un copolímero de dieno sustituido con 45 epoxi o hidroxilo. El copolímero puede ser mezclado con cargas inorgánicas y/o agentes de acoplamiento para proporcionar composiciones complejas híbridas orgánicas-inorgánicas. La patente europea EP 1 462 459 A enseña un polímero modificado con interactividad aumentada con partículas de carga de sílice y negro de humo proporcionadas por un procedimiento que implica la reacción de un polímero vivo con un hidrocarbiloisilano seguido de condensación con el mismo u otro compuesto de hidrocarbiloisilano. La solicitud de patente internacional WO 50 1993/004094 A1 enseña la producción y uso de una macromolécula en la que dos juegos de brazos, uno de los cuales es un polímero y el otro de los cuales es un segundo polímero o una molécula pequeña, se unen a un núcleo condensado de metal. La macromolécula puede ser proporcionada haciendo reaccionar un brazo polimérico con subunidades poliméricas múltiples con un reaccionante de hidrólisis/condensación. W. Zhou et al., "Preparation and Properties ... Sol-Gel Process", J. Poly. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, vol. 36, nº 10, págs. 1607-13, 30 de julio de 55 1998 (J. Wiley & Sons; Nueva York, NY) enseña una condensación sol-gel in-situ de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y tetraetoxisilano en presencia de (3-aminopropil)triethoxisilano como agente de acoplamiento. La solicitud de patente internacional WO 1991/008241 A1 enseña materiales híbridos inorgánicos/orgánicos que tienen altos índices de refracción para uso en revestimientos y como sistemas ópticos, tales como lentes. Los materiales se preparan por una técnica de sol-gel en la que un sol de alcóxido metálico adaptado para dar un óxido metálico de

alto índice de refracción (p.ej., TiO_2 o ZrO_2) es incorporado en un polímero orgánico de alto índice de refracción tal como poli(arilenéter)cetona o poli(arilenéter)sulfona taponadas con trietoxisilano.

Compendio

5 Un aspecto de la presente invención implica un procedimiento para la producción de macromoléculas que incluye una cadena polimérica y una funcionalidad poliatómica enlazada directamente a la misma como se define en la reivindicación 1. La funcionalidad poliatómica incluye múltiples átomos M (donde M es Si, Ti, Zr, Sn, Al o Fe) y está enlazada directamente a la cadena polimérica mediante al menos un resto -Si-O-M-. En ciertas realizaciones, la funcionalidad poliatómica puede tener un diámetro medio de no más que 100 nm y/o puede ser sintetizada in situ por medio de un procedimiento de sol-gel. En la invención, la funcionalidad poliatómica está situada en un extremo del polímero.

El procedimiento implica proporcionar un polímero que incluye una funcionalidad en la que uno o más grupos alcoxi como se definen más adelante están unidos a un átomo de silicio; hidrolizar uno o más de los grupos alcoxi en presencia de uno o más compuestos que incluyen un átomo de M (donde M se define como anteriormente); y sintetizar in situ una funcionalidad poliatómica que se une al polímero mediante al menos un resto -Si-O-M-.

15 La macromolécula (es decir, polímero totalmente funcionalizado) puede interactuar con carga en partículas tal como, p.ej., negro de humo y particularmente sílice. Se pueden preparar según la presente invención composiciones, incluyendo vulcanizados, que incluyen cargas en partículas y tales polímeros.

20 La cadena del polímero puede incluir grupos colgantes aromáticos enlazados directamente, puede ser sustancialmente lineal, y/o puede incluir insaturación dentro de y/o colgante de la cadena del polímero. Esta insaturación puede ser resultado de la incorporación de unidades méricas de polieno, y preferiblemente es sustancialmente aleatoria a lo largo de la cadena polimérica.

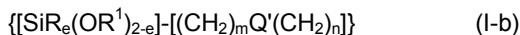
El polímero que incluye una funcionalidad en la que uno o más grupos alcoxi están unidos a un átomo de silicio (denominado también polímero que contiene alcóxisilano) tiene la fórmula general



25 donde J es un resto definido por al menos una de las siguientes estructuras generales

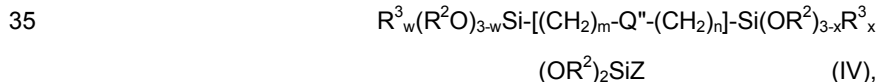
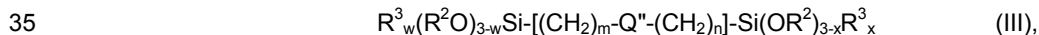
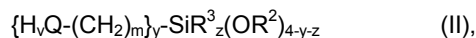


o



(Las variables usadas en las fórmulas anteriores se definen más adelante, después de las fórmulas II-VI.)

30 La funcionalidad poliatómica anterior puede contener múltiples enlaces Si-O, y la funcionalidad poliatómica está situada en un extremo del polímero. La macromolécula descrita anteriormente en la que M es Si puede ser proporcionada haciendo reaccionar un polímero según la fórmula (I) con uno o más silanos funcionales que tienen cualquiera de las siguientes fórmulas:



y



40 En las fórmulas anteriores I a VI,

cada R es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{--C}_{20}$, preferiblemente $\text{C}_1\text{--C}_6$;

{p} representa un polímero;

a es un número entero de 0 a 2 inclusive, b es un número entero de 1 a 3 inclusive, y $c = a + b$, a condición de que $c \leq 3$;

5 d es un número entero de 0 a 42 inclusive, preferiblemente de 0 a 20 inclusive, más preferiblemente de 0 a 6 inclusive;

e es un número entero de 0 a 2 inclusive;

cada m y n es independientemente un número entero de 0 a 200 inclusive, preferiblemente de 0 a 50 inclusive, y en algunos casos de 0 a 6 inclusive;

w, x, y y z son independientemente números enteros de 0 a 3 a condición de que $(y+z) \leq 3$;

10 cada Q es independientemente un heteroátomo multivalente tal como, p.ej., O, S, N, P, y similares, y v es un número entero de 1 a 3 inclusive según sea apropiado a la vista de la identidad particular de Q, p.ej., $v = 1$ donde Q es O o S, $2 \leq v \leq 3$ donde Q es P o N (p.ej., $-\text{NH}_2$ o $-\text{NH}_3^+$), etc.;

Q' es un heteroátomo divalente (p.ej., O, S, etc.) o grupo divalente que contiene heteroátomo que no contiene un hidrógeno activo (p.ej., NR' , PR' , etc., donde R' es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, preferiblemente $\text{C}_1\text{-C}_6$);

15 Q'' es Q' y otros grupos divalentes que contienen heteroátomos (p.ej., NH , PH , NH_2^+ , PH_2^+ , NR_2^+ , PR_2^+ , etc.), incluyendo grupos que contienen carbonilo (p.ej., C(O) , C(O)O , NHC(O)O , NHC(O)NH , etc.);

Z es un grupo $-\text{Q}''\text{R}^4$, donde Q'' se define como anteriormente y R^4 es un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo, o alquino sustituido o no sustituido, a condición de que cada uno de Q'' y R^4 estén enlazados directamente al átomo de Si, es decir, junto con el átomo de Si forman una estructura cíclica;

20 Z' es un grupo alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, preferiblemente $\text{C}_2\text{-C}_5$, sustituido o no sustituido, que, junto con los átomos de N y Si a los que cada átomo de C terminal del grupo está enlazado, forman una estructura anular;

X es un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de Cl;

cada R^1 , R^2 y R^3 es independientemente un R^4 o un átomo de hidrógeno;

R^5 es un grupo orgánico divalente, preferiblemente un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ sustituido o no sustituido;

25 cada uno de R^6 y R^7 es independientemente un grupo orgánico monovalente no de Zerewitinoff o un grupo protector hidrolizable, es decir, un grupo que es relativamente estable en condiciones esencialmente anhidras pero que, cuando es expuesto a humedad, se hidroliza fácilmente (p.ej., un grupo trimetilsililo); y

cada uno de R^8 y R^9 es independientemente X o un grupo orgánico monovalente tal como, p.ej., un grupo alquilo o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.

30 El polímero que contiene grupos alcoxisilano de fórmula (I) puede ser proporcionado haciendo reaccionar un polímero carbaniónico con un silano funcional de cualquiera de las siguientes fórmulas generales



y

35
$$\text{R}_f(\text{R}^4\text{O})_{3-f}\text{Si}-[(\text{CH}_2)_m\text{-Q}'-(\text{CH}_2)_n]\text{-Si}(\text{OR}^4)_{3-g}\text{R}_g \quad (\text{IX}).$$

donde R, R^4 , Q', m y n se definen como anteriormente, f y g son independientemente números enteros de 0 a 2 inclusive, y Z' es un grupo $-\text{Q}'\text{R}^4$ donde cada uno de Q' y R^4 están enlazados directamente al átomo de Si, es decir, junto con el átomo de Si forman una estructura cíclica. Los silanos funcionales definidos por las fórmulas (VII) y (VIII) dan como resultado un polímero donde J se define por la fórmula (I-a) mientras que los silanos funcionales definidos por la fórmula (IX) dan como resultado un polímero donde J se define por la fórmula (I-b).

40 Otros aspectos de la invención serán evidentes para el experto habitual en la técnica a partir de la descripción de las realizaciones ilustrativas que siguen. Para ayudar a entender la siguiente descripción de diversas realizaciones, se proporcionan inmediatamente a continuación ciertas definiciones. Estas pretenden aplicarse en todo, a menos que el texto de alrededor indique explícitamente una intención contraria:

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

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

"copolímero" significa un polímero que incluye unidades méricas derivadas de dos reaccionantes, típicamente monómeros, e incluye copolímeros aleatorios, de bloques, segmentados, de injerto, etc.;

- 5 "interpolímero" significa un polímero que incluye unidades méricas derivadas de al menos dos reaccionantes, típicamente monómeros, e incluye copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, y similares;

"macromolécula" significa un compuesto químico que incluye dentro de su estructura una o más cadenas poliméricas y al menos un resto poliatómico que incluye uno o más átomos M enlazados a heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos en una estructura aleatoria u organizada (p.ej., jaula, jaula parcial, escalera, etc.);

- 10 "carbaniónico" y "vivo" se usan de forma intercambiable;

"sustituido" significa uno que contiene un heteroátomo o grupo funcional (p.ej., grupo hidrocarbilo) que no interfiere con el propósito previsto del grupo en cuestión;

"enlazado directamente" significa enlazado covalentemente sin grupos o átomos intermedios o interpuestos;

- 15 "polieno" significa una molécula con al menos dos dobles enlaces situados en la parte más larga o cadena del mismo, e incluye específicamente dienos, trienos y similares;

"radical" significa la parte de una molécula que permanece después de reaccionar con otra molécula, independientemente de si se pierde o gana cualquier átomo como resultado de la reacción;

"extremo" significa un final de una cadena de polímero; y

"resto terminal" significa un grupo o funcionalidad situado en un extremo.

- 20 En todo este documento, todos los valores dados en forma de porcentajes son porcentajes en peso salvo que el texto de alrededor indique explícitamente una intención contraria.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

- 25 Como se describe en el Compendio anterior, la macromolécula implica un polímero enlazado directamente a una funcionalidad poliatómica mediante al menos un resto $-\text{Si-O-M}-$; el resto enlazante puede incluir múltiples enlaces M-O, p.ej., Si-O. La funcionalidad poliatómica puede estar situada en un extremo del polímero.

- 30 La macromolécula puede ser proporcionada hidrolizando, en presencia de uno o más compuestos que incluyen un átomo M (donde M es Si, Ti, Zr, Sn, Al o Fe), uno o más de los grupos alcoxi de un polímero funcionalizado y sintetizar in situ una funcionalidad poliatómica que se une al polímero mediante al menos un resto $-\text{Si-O-M}-$. El uno o más compuestos reactivos pueden incluir al menos un silano funcional definido por cualquiera de las fórmulas (II) a (VI).

El polímero puede ser elastomérico, y puede incluir unidades méricas que incluyen insaturación etilénica, tales como los derivados de polienos, particularmente dienos y trienos (p.ej., mirceno). Los polienos ilustrativos incluyen dienos $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, en particular 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.

- 35 Los grupos aromáticos colgantes enlazados directamente pueden ser proporcionados mediante la incorporación de unidades méricas derivadas de aromáticos de vinilo, particularmente los aromáticos de vinilo $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ tales como, p.ej., estireno, α -metilestireno, *p*-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se usa en conjunción con uno o más polienos, las unidades méricas con aromaticidad colgante pueden constituir de ~1 a ~50%, de ~10 a ~45%, o de ~20 a ~35%, de la cadena del polímero. La microestructura de tales interpolímeros puede ser aleatoria, lo que significa que las unidades méricas derivadas de cada tipo de monómero constituyente generalmente no forman bloques y, por el contrario, se incorporan de una forma esencialmente simultánea, que no se repite. La microestructura aleatoria puede proporcionar un beneficio particular en algunas aplicaciones de uso final tales como, p.ej., composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura.

- 45 Los elastómeros de ejemplo incluyen interpolímeros de uno o más polienos y estireno, tales como p.ej., poli(estireno-co-butadieno), también conocido como SBR.

- 50 Los polienos se pueden incorporar en cadenas poliméricas en más de una forma. En especial para composiciones de caucho destinadas a aplicaciones de bandas de rodadura, puede ser conveniente controlar esta forma de incorporación del polieno. Una cadena de polímero con una microestructura 1,2 global, dado como un porcentaje numérico basado en el contenido total de polieno, de 10 a 80%, opcionalmente de ~25 a 65%, puede ser deseable para ciertas aplicaciones de uso final. Un polímero que tiene una microestructura 1,2 global de no más que 50%, preferiblemente no más que 45%, más preferiblemente no más que 40%, incluso más preferiblemente no más que

35%, y lo más preferiblemente no más que 30%, en base al contenido de polieno total, se considera que es "sustancialmente lineal".

El peso molecular medio numérico (M_n) del polímero típicamente es tal que una muestra inactivada presenta una viscosidad Mooney de la goma ($ML4/100^\circ C$) de ~ 2 a 150, más habitualmente de $\sim 2,5$ a 125, incluso más habitualmente de ~ 5 a 100, y lo más habitualmente de 10 a 75. De manera general, los pesos moleculares medios numéricos de los polímeros pueden oscilar de 50.000 a 500.000 Daltons, aunque en ciertas realizaciones el peso molecular medio numérico puede oscilar de 75.000 a 250.000 Daltons o incluso de 90.000 a 150.000 Daltons.

Estos tipos de polímeros se pueden preparar por diversas técnicas de polimerización. La polimerización en disolución en general da un grado mayor de control con respecto a propiedades tales como la aleatoriedad, microestructura, etc., aunque también se pueden usar otras técnicas, p.ej., polimerización en emulsión. Las polimerizaciones en disolución se han realizado desde mediados del siglo XX, por lo que sus aspectos generales son conocidos para el experto en la técnica; no obstante, se proporcionan aquí ciertos aspectos por conveniencia de referencia.

Las polimerizaciones en disolución implican típicamente un iniciador, a diferencia de, p.ej., un catalizador. Los iniciadores ilustrativos incluyen compuestos organolíticos, en particular compuestos de alquil-litio. Los ejemplos de iniciadores organolíticos incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestano-litio; compuestos de dialquilaminolitio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio, dibutilaminolitio y similares; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio; y los compuestos de trialquil-estanil-litio que implican grupos alquilo C_1 - C_{12} , preferiblemente C_1 - C_4 .

Los iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo vivo, también se pueden usar. Los ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, pero no se limitan a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitioantraceno, 1,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitociclohexano y 4,4'-dilitiobifenilo.

Además de iniciadores organolíticos, también se pueden usar los llamados iniciadores funcionalizados, que quedan incorporados en la cadena de polímero, proporcionando así un grupo funcional en el extremo de inicio de la cadena. Los ejemplos de tales materiales incluyen ariltio-acetales litiados (véase, p.ej., la patente de EE.UU. N° 7.153.919) y los productos de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N tales como aldiminas sustituidas, cetiminas, aminas secundarias, etc., opcionalmente hechas reaccionar previamente con un compuesto tal como diisopropenilbenceno (véanse, p.ej., las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.159 y 5.567.815).

Los disolventes de polimerización aniónica útiles incluyen diversos alcanos C_5 - C_{12} cíclicos y acíclicos, así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos, y mezclas de los mismos. Los expertos habituales en la técnica son conscientes de otras opciones y combinaciones útiles de disolventes.

En las polimerizaciones en disolución, se puede aumentar tanto la aleatorización como el contenido de vinilo (es decir, la microestructura 1,2) mediante la inclusión de un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo la cantidad, por ejemplo, de la cantidad de contenido de vinilo deseada, el nivel de monómero o monómeros no polieno usado, la temperatura de reacción, y la naturaleza del coordinador específico usado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no enlazados (p.ej., O o N). Los ejemplos incluyen éteres de dialquilo de mono y oligoalquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanil-alcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.429.091) tales como 2,2-di(tetrahidrofuril)propano, di-piperidil-etano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina y similares.

Aunque el experto habitual en la técnica entiende las condiciones empleadas típicamente en la polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa para conveniencia del lector. Lo siguiente se basa en un procedimiento discontinuo, aunque la extensión de esta descripción a, p.ej., procedimientos semicontinuos o continuos está dentro de la capacidad del experto en la técnica.

Las polimerizaciones en disolución comienzan típicamente cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de la adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que a menudo se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, el (los) monómero(s) y el coordinador se pueden añadir al iniciador. El procedimiento típicamente se lleva a cabo en condiciones anhidras anaerobias, debido principalmente a la sensibilidad a la humedad y al aire de la mayoría de los iniciadores y polímeros vivos preparados con los mismos. Los reaccionantes pueden ser calentados hasta aproximadamente $150^\circ C$ y agitados. Después de haberse alcanzado un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se va a reservar solamente para polimerizaciones, la mezcla de reacción se puede retirar a un recipiente de post-polimerización para funcionalización y/o inactivación. En este punto, la mezcla de reacción habitualmente se denomina un "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente alta.

Aunque aún en forma carbaniónica, el polímero puede ser hecho reaccionar fácilmente con uno o más silanos, tales como los definidos anteriormente en las fórmulas (VII)-(IX), para proporcionar un polímero alcoxisilano-funcional que no necesita ser aislado o separado antes de sufrir reacción adicional, aunque tales etapas no están excluidas; En ciertas realizaciones, este polímero funcional puede ser como se define anteriormente en la fórmula (I). Ejemplos de silanos que se pueden usar para proporcionar tales polímeros funcionales incluyen, pero no se limitan a, ortosilicato de tetraetilo (TEOS, conocido también como tetraetoxisilano), metiltrietoxisilano, 1,2-bis(trietoxisilil)-etano, bis(metildimetoxisililpropil)-*N*-metilamina, 2,2-dimetoxi-1-tia-2-silaciclo-pentano, y similares. Esta reacción puede ser completada en pocos minutos hasta aproximadamente una hora a temperaturas moderadas (p.ej., ~25° a ~50°C). El silano puede ser diluido en un disolvente, a menudo del mismo tipo que los usados al realizar la polimerización. Esta reacción da como resultado un polímero alcoxisilano-funcional que no necesita ser aislado o separado antes de sufrir reacción adicional, aunque tales etapas no están excluidas.

Uno o más de los grupos alcoxi del polímero funcional pueden ser hidrolizados. Esta hidrólisis es catalizada por ácidos fuertes, bases, y nucleófilos en presencia de agua; véase, p.ej., R.J.P. Corriu et al., "Recent development of molecular chemistry for Sol-Gel process", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35, págs. 1420-36.

Donde la hidrólisis se realiza en ausencia de un compuesto que incluye un átomo M, el resultado es una mezcla de polímeros funcionales terminales y polímeros de 2 y 3 brazos acoplados a siloxano. Las cantidades relativas de cada uno pueden, hasta cierto punto, ser controladas mediante la elección del catalizador y variando la cantidad (equivalentes) de silano añadido en relación a la cantidad de polímero carbaniónico presente, con cantidades menores de reaccionante de silano y catálisis básica, dando ambos como resultado generalmente más de los polímeros acoplados de 2 y 3 brazos.

La hidrólisis anterior se puede realizar en presencia de uno o más compuestos que incluyen un átomo M. Esto puede dar como resultado una reacción de condensación que puede ser facilitada por la presencia de un acelerador de condensación tal como una combinación de agua (que puede ser añadida como parte de una disolución con un disolvente orgánico tal como un alcohol compatible con el agua o puede ser añadida o dispersada directamente mediante cualquiera de diversas modificaciones del sistema) con un compuesto que contiene un átomo metálico tal como, p.ej., una sal de ácido carboxílico de estaño o un alcóxido de titanio. Para más información con respecto a tales aceleradores, incluyendo, en particular, ejemplos de los componentes que contienen átomos metálicos de los mismos, se remite al lector interesado a, p.ej., la publicación de solicitud de patente de EE.UU. N° 2005/0159554 A1.

Los ejemplos de compuestos que contiene un átomo M potencialmente útiles que pueden ser condensados durante la hidrólisis incluyen, pero no se limitan a, diversos alcóxidos, dicetonatos, acetatos, acrilatos y haluros tales como

Compuestos que contienen Fe: alcóxidos tales como, p.ej., etóxido de hierro (III), alcóxidos tales como, p.ej., metacrilato de hierro (III), y dicetonatos tales como, p.ej., 2,4-pentanodionato de hierro (III);

Compuestos que contienen Al: alumatrano, alcóxidos tales como, p.ej., t-butóxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, y fenóxido de aluminio, y alcóxidos tales como, p.ej., metacrilato de aluminio;

Compuestos que contienen Sn: tetra-t-butoxiestaño, tetraacetoxiestaño, bis(2-etilhexanoato)estaño, (trisisopropoxititanoxi)tri-n-butilestaño;

Compuestos que contienen Zr: alcóxidos tales como, p.ej., etóxido de circonio, n-propóxido de circonio e isopropóxido de circonio, y dicetonatos tales como, p.ej., 2-etilhexanoato de circonio, 2,4-pentanodionato de circonio;

Compuestos que contienen Ti: alcóxidos tales como, p.ej., n-butóxido de titanio (IV) (TINBO), t-butóxido de titanio, isopropóxido de titanio, etóxido de titanio, y di-n-butóxido-bis(2-etilhexanoato) de titanio; y

Compuestos que contienen Si: cualquiera de diversos silanos funcionales que incluyen los definidos en las fórmulas (II) a (VI), ejemplos específicos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, silanos (met)acrilato-funcionales tales como (3-acriloxipropil)trimetoxisilano y metacriloxipropiltrimetoxisilano; silanos amino-funcionales tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano (APEOS), 3-aminopropiltrimetoxisilano (APMOS), 3-aminopropilmetildietoxisilano, (3(2-amino-etilamino)propil)-trimetoxisilano, 3(2(2-aminoetilamino)etil-amino)propiltrimetoxisilano, cloruro de *N*-trimetoxisililpropil-*N,N,N*-trimetilamonio, *N*-[3-(trimetoxisilil)-propil]-etilendiamina (AEAPMOS), trimetoxi[3-(metilamino)propil]silano (MAPMOS), *N*-trimetilsilil-aza-2-cloro-2-metilsilaciclopentano y su análogo de anillo abierto, *N,N*-bis-trimetilsililaminopropilmetildietoxisilano, y similares; silanos hidroxil-funcionales tales como bis(2-hidroxietyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano y *N*-(3-trietoxisililpropil)-gluconamida; silanos azufre-funcionales tales como 3-mercaptopropil-trietoxisilano, 2,2-dimetoxi-1-tia-2-silaciclo-pentano, tetrasulfuro de bis(3-(trietoxisilil)propilo) (TESPT), polisulfuro de bis(m-(2-trietoxisilil-etil)tolilo), y bis(3-(trietoxisilil)-propil)tiourea; silanos fosfina- y fosfato-funcionales tales como 2-(difenilfosfino)etiltrimetoxisilano y dietilfosfato-etiltrimetoxisilano; SiCl₄ (que puede ser hidrolizado para proporcionar la funcionalidad -Si-O-Si- deseada); y silanos poliméricos tales como 1,3-[bis(3-trietoxisililpropil)-polietilenoxi]-2-metilenpropano (C₅₀H₁₀₄O₂₀Si₂) y poli(etilenimina) modificada con trimetoxisililpropilo (1500 ≤ M_w ≤ 1800). En ciertas realizaciones, puede preferirse un silano funcional de fórmula (II) donde y es 1, z es 0, R² es un grupo alquilo, y m es un número entero de 1 a 6 inclusive. En estas y otras realizaciones, Q puede ser N, o Q puede ser P o S.

En ciertas realizaciones, una mezcla de compuestos que contienen átomos M puede proporcionar macromoléculas preferidas. Por ejemplo, se puede usar un exceso (véase más adelante para información adicional sobre cantidades típicas) de un tipo de compuesto que contiene átomo M (p.ej., un material relativamente barato tal como TEOS y/o TINBO) y una cantidad menor (aunque típicamente aún en exceso en relación con el número de cadenas de polímero carbaniónico) de otro compuesto que contiene átomo M que también contiene funcionalidad adicional (tal como se describe inmediatamente a continuación). Esto puede dar como resultado una macromolécula que incluye una funcionalidad poliatómica relativamente grande que tiene múltiples átomos M así como uno o más otros tipos de funcionalidades.

El resultado puede ser una cualquiera o más de diversas variantes de polímero funcional en donde la funcionalidad poliatómica implica múltiples enlaces M-A (donde A es un heteroátomo tal como O, S, N, P, etc., o una funcionalidad que contiene tal heteroátomo) y, al menos en ciertas circunstancias, funcionalidad adicional, p.ej., de Q, Q', Q'', R¹-R⁴, R⁵-R⁹, etc. (Al menos hasta cierto punto, la identidad de los restos Q, Q', o Q'' puede ser elegida o variada en base al tipo de carga adicional, si alguna, empleada en el compuesto o sistema en el que la macromolécula se va a usar. Por ejemplo, en una composición vulcanizada que incluye sílice como carga en partículas adicional, se podría desear seleccionar Q, Q', o Q'' para proporcionar interacción más allá de la que se puede obtener de los restos M-A de la funcionalidad poliatómica, p.ej., un grupo amina, amonio, mercapto, fosfino, fosfato, etc.; alternatively, en una composición vulcanizada que incluye tanto sílice como negro de humo como cargas adicionales, Q, Q', o Q'' pueden ser elegidos para proporcionar interactividad con negro de humo (p.ej., una amina) mientras se deja que los restos M-A múltiples potencien la interacción entre el polímero y cargas inorgánicas tales como, p.ej., sílice.

El tamaño de la funcionalidad poliatómica puede depender en gran medida de la cantidad del (de los) compuesto(s) que contiene(n) M utilizado(s) en relación al polímero carbaniónico. La cantidad de compuesto(s) que contiene(n) átomo M es hasta 100 equivalentes del (de los) compuesto(s) que contiene(n) átomo M para cada equivalente de polímero vivo, oscilando preferiblemente de 3 a 100 equivalentes. Donde se use al menos un exceso de 3x del (de los) compuesto(s) que contiene(n) átomo M, la funcionalidad terminal resultante puede tener a menudo ~3 a ~100 átomos M en una disposición de jaula, jaula parcial, escalera, aleatoria, etc. Independientemente de la estructura específica, cada tipo de funcionalidad que incluye múltiples enlaces M-A está unida directamente a la cadena del polímero mediante un resto -Si-O-M-, opcionalmente un resto -Si-(O-M)_t-, donde t es 2 o 3.

Donde M es Si (p.ej., donde se usa un silano funcional como compuesto que contiene M), el tamaño específico de la funcionalidad poliatómica depende en gran medida de la cantidad de silano funcional utilizada en relación al polímero carbaniónico, así como el tipo y cantidad del silano funcional utilizado, usándose habitualmente ~5 a ~100 equivalentes de silano funcional por equivalente de polímero carbaniónico. Donde se use un exceso moderado (p.ej., ≤15x) del compuesto de silano funcional, la funcionalidad terminal resultante puede ser una mezcla de siloxanos cíclicos y acíclicos con múltiples cadenas de polímero unidas a los mismos. Sin embargo, donde se use un exceso mayor del compuesto de silano funcional (p.ej., ~20x) la funcionalidad terminal resultante puede ser a menudo un polisilsesquioxano tal como un silsesquioxano oligomérico polihédrico; este tipo de funcionalidad puede tomar cualquiera de diversas formas, que incluyen jaula, jaula parcial, escalera, aleatoria, etc., que son familiares para el experto habitual en la materia, y ejemplos de las cuales se pueden encontrar en diversas referencias, que incluyen, p.ej., la patente de EE.UU. N° 6.972.312, para posibles estructuras POSS (silsesquioxanos oligoméricos polihédricos, por sus siglas en inglés) homolépticas y heterolépticas.

El disolvente puede ser retirado del cemento polimérico por técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado en extrusor, secado a vacío o similares, que pueden ser combinadas con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolvación térmica. Si se realiza la coagulación puede ser conveniente el secado en horno.

El polímero resultante puede ser utilizado en un compuesto de material de banda de rodadura o puede ser mezclado con cualquier caucho de material de banda de rodadura empleado convencionalmente, incluyendo caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, p.ej., uno o más homo- e interpolímeros que incluyen solo unidades méricas derivadas de polieno (p.ej., poli(butadieno), poli(isopreno), y copolímeros que incorporan butadieno, isopreno, y similares), SBR, caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno/propileno, caucho de etileno/propileno/dieno, caucho de acrilonitrilo/butadieno, caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, interpolímero de etileno/acetato de vinilo, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno y similares. Cuando un (unos) polímero(s) funcionalizado(s) se mezcla(n) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% del caucho total, completando el (los) caucho(s) convencional(es) el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en gran medida del grado de reducción de histéresis deseado.

Los compuestos elastoméricos están cargados típicamente hasta una fracción en volumen, que es el volumen total de carga(s) añadido dividido por el volumen total del material elastomérico, a menudo ~25%; las cantidades (combinadas) típicas de cargas de refuerzo varían de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 phr, estando el extremo superior del intervalo definido en gran medida por cómo puede el equipo de procesamiento manejar las mayores viscosidades impartidas cuando se emplean dichas cargas.

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

La cantidad de negro de humo puede ser hasta 50 phr, siendo típica aproximadamente 5 a 40 phr.

Se puede usar también sílice amorfa (SiO₂) como carga. Las sílices en general se clasifican como sílices hidratadas, de procedimiento en húmedo, porque son producidas por una reacción química en agua, de la cual precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados, que a su vez se combinan con menos fuerza en aglomerados. La "sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tiene una capacidad muy sustancial de desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastomérica, que se puede observar por microscopio de una sección final.

La superficie específica da una medida fiable del carácter de refuerzo de las diferentes sílices; el método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 y sig.) es un método reconocido para determinar la superficie específica. Las superficies específicas BET de sílices en general son menores que 450 m²/g, habitualmente de ~32 a ~400 m²/g o de ~100 a ~250 m²/g o de ~150 a ~220 m²/g.

El pH de la carga de sílice (cuando se usa) en general es de 5 a 7 o ligeramente superior, preferiblemente de 5,5 a 6,8.

Las sílices disponibles en el comercio incluyen diferentes calidades de sílices en polvo y granulares Hi-Sil™ (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pensilvania). Otros proveedores incluyen Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey), y J.M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

La sílice se puede emplear en la cantidad de 1 a 100 partes en peso (pbw) por 100 partes de polímero (phr), preferiblemente en una cantidad de 5 a 80 phr. Cuando se usa negro de humo, la cantidad de sílice puede ser disminuida a tan baja como 1 phr; al disminuir la cantidad de sílice, se pueden usar menores cantidades de adyuvantes de procesamiento, más silano si lo hay.

Cuando se usa sílice, a menudo se añade un agente de acoplamiento tal como un silano, para así asegurar una buena mezcla en, e interacción con, el o los elastómeros. En general, la cantidad de silano que se añade está en el intervalo entre 4 y 20%, basado en el peso de la carga de sílice presente en el compuesto elastomérico.

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

Se puede usar la adición de un adyuvante de procesamiento para reducir la cantidad de silano usado. Véase, p.ej., la patente de EE.UU. N° 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos y azúcares usados como adyuvantes de procesamiento. Cargas adicionales útiles como auxiliares de procesamiento incluyen, pero no se limitan 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 Na₂SO₄. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque son también útiles otras variantes. Las cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta ~40 phr, típicamente hasta ~20 phr.

También se pueden añadir otros aditivos de caucho convencionales. Estos incluyen, por ejemplo, aceites de procesamiento, plastificantes, antidegradantes tales como antioxidantes y antiozonantes, agentes de curado y similares.

Todos los ingredientes se pueden mezclar con equipamiento estándar tal como, p.ej., mezcladoras, Banbury o Brabender. Típicamente, la mezcla ocurre en dos o más etapas. Durante la primera etapa (conocida también como etapa de la mezcla madre), la mezcla empieza típicamente a temperaturas de 120° a 130°C y aumenta hasta que se alcanza la llamada temperatura de caída, típicamente ~165°C.

Donde una formulación incluye sílice, a menudo se emplea una etapa de retritración independiente para la adición independiente del (de los) componente(s) de silano. Esta etapa se realiza a menudo a temperaturas similares, aunque a menudo ligeramente inferiores, a las empleadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, subiendo desde 90°C hasta una temperatura de caída de ~150°C.

- 5 Los compuestos de caucho reforzados se curan convencionalmente con 0,2 a aproximadamente 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 los agentes de vulcanización adecuados, se remite al lector interesado a una revisión como la proporcionada en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3ª ed., (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol. 20, págs. 365-468. Los agentes de vulcanización, acelerantes, etc., se añaden en una etapa de mezcla final. Para evitar combustión indeseable y/o comienzo prematuro de la vulcanización, esta etapa de mezcla se hace a menudo a temperaturas más bajas, p.ej., empezando a ~60° a ~65°C y no yendo más allá de ~105° a ~110°C.

- 15 Posteriormente, la mezcla mezclada es procesada (p.ej., laminada) en láminas antes de ser formada en una variedad de componentes y después vulcanizada, lo cual se produce típicamente de 5° a 15°C más que las temperaturas más altas empleadas durante las etapas de mezcla, lo más comúnmente aproximadamente 170°C.

Los siguientes ejemplos ilustrativos no limitantes proporcionan al lector las condiciones y materiales detallados que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención. Los porcentajes son en peso a menos que se indique una intención contraria específica.

Ejemplos

- 20 En los ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio secos previamente sellados con recubrimientos de septo extraídos y tapones corona perforados, con purga de N₂ positiva. Se usaron butadieno (en hexano, 22,4% para los Ejemplos 1-6, 19,2% para los Ejemplos 7-12, y 21,9% para los Ejemplos 13-18), estireno (33% en hexano), hexano, n-butil-litio (1,60 M en hexano), disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (disolución 1,6 M en hexano, almacenada sobre CaH₂), y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.
- 25 Los reactivos y materiales de partida disponibles en el mercado incluyeron los siguientes (con las purezas de compra dadas entre paréntesis), todos los cuales fueron adquiridos a Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) y usados sin purificación adicional, a menos que se indique lo contrario en un ejemplo específico: gránulos de NaOH (97% de pureza), trietilamina (99,5% de pureza), TEOS (99% de pureza), APEOS (99% de pureza), APMOS (97% de pureza), AEAPMOS (97% de pureza), (97% de pureza), trietoximetilsilano (99% de pureza), y MAPMOS (97% de pureza). TINBO (99% de pureza) fue adquirido a Acros Organics (Geel, Bélgica).

- 35 Los datos de ensayo en los Ejemplos se realizaron sobre composiciones cargadas preparadas según la formulación mostrada en las Tablas 1a (negro de humo como único tipo de carga), 1b (negro de humo y sílice) y 1c (sílice como único tipo de carga). En estas tablas, la *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenilendiamina actúa como antioxidante, la benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida y *N,N'*-difenilguanidina actúan como aceleradores, y la *N*-(ciclohexiltio)ftalimida actúa como inhibidor contra la vulcanización prematura.

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

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

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

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero	100
sílice	30
negro de humo (tipo N343)	35
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina	0,95
ácido esteárico	1,5
aceite de procesamiento aromático	10
<u>Relaminado</u>	
60% de disulfuro silano en vehículo	4,57
<u>Final</u>	
ZnO	2,5
azufre	1,7
N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	1,5
N-(ciclohexiltio)ftalimida	0,25
N,N-difenilguanidina	0,5
TOTAL	188,47

Tabla 1c: Formulación de compuestos, sílice solamente

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero sintético	80
caucho natural	20
sílice	52,5
cera	2
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina	1
ácido esteárico	2
aceite de procesamiento aromático	10
<u>Relaminado</u>	
60% de disulfuro silano en vehículo	5
sílice	2,5
<u>Final</u>	
ZnO	2,5
azufre	1,5
disulfuro de 2,2-dibenzotiazol	2
N-(t-butil)-2-benzotiazol-sulfenamida	0,7
N,N-difenilguanidina	1,4
TOTAL	183,1

Los datos correspondientes a "tan δ Dynastat" a 50°C se adquirieron a partir de ensayos llevados a cabo en un espectrómetro mecánico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, NY) 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 $\times$ 16 mm de altura), y 50°C.

- 5 Los datos correspondientes al "índice de "Dispersión" se calcularon usando la ecuación

$$DI = 100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2H) + B]$$

- 10 donde F es el número de picos de rugosidad/cm, H es la altura media de pico de rugosidad, y A y B son constantes del Método B en ASTM-D 2663-89. Los datos de contorno F y H fueron adquiridos analizando muestras cortadas ($\sim 3,5 \times 2 \times 0,2$ cm) con un perfilómetro Surfanalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island), usando el procedimiento descrito en el Método C (de ASTM-D 2663-89).

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

- 15 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,64 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno, y 2,43 kg de disolución de butadieno. El reactor se cargó con 3,64 ml de n-butil-litio, seguido de 1,05 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, después de 28 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico a $\sim 65^\circ\text{C}$.

Después de ~ 25 minutos adicionales, una porción del cemento polimérico fue transferida desde el reactor hasta un recipiente de vidrio seco (muestra 1) e inactivada con isopropanol.

- 20 Se añadió una disolución de 2,1 ml de TEOS en 30 ml de hexano al resto del cemento polimérico, y esta mezcla se agitó a 50°C durante ~ 30 min. Cinco porciones del cemento fueron transferidas a recipientes de vidrio secos. Uno de estos (muestra 2) fue terminado con isopropanol sin sufrir reacción adicional.

Cada una de las restantes cuatro muestras se hicieron reaccionar con trietoximetilsilano, siendo dada la cantidad usada con cada muestra como una relación relativa a la cantidad de iniciador de n-BuLi utilizada:

muestra 3: 5:1

muestra 4: 10:1

muestras 5-6: 20:1

- 25 A cada una de estas, se añadió disolución acuosa de NaOH al 1% (v/v) (1,5 N para las muestras 3-5 y 2,5 N para la muestra 6) y se agitó durante ~ 2 horas.

Cada una de las muestras fue coagulada en isopropanol que contenía BHT y secada en tambor.

- 30 Usando la formulación de la Tabla 1b anterior, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestras 1-6. Los resultados de los ensayos físicos sobre 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
Mn (kg/mol)	112	163	246	186	153	173
Mw/Mn	1,05	1,69	1,66	1,59	1,40	1,54
% de acoplamiento	3,3	51,8	80,4	63,2	47,4	58,5
Tg (°C)	-39,0	-38,7	-38,8	-38,8	-38,8	-38,8
Índice de Dispersión	73,3	74,8	74,3	72,0	71,7	80,7
Caucho combinado (%)	21,1	65,5	66,2	68,4	69,3	68,8

	1	2	3	4	5	6
MDR t_{50} (min) 171°C	6,87	6,46	5,29	5,81	5,96	5,44
MH-ML (kg-cm) 171°C	22,8	19,5	20,6	18,6	18,5	19,2
ML ₁₊₄ a 130°C	61,9	105,0	116,5	108,8	108,3	110,6
módulo de 300% a @ 23°C (MPa)	10,4	14,1	17,8	16,4	15,8	17,8
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	13,8	16,8	18,5	19,7	17,7	19,4
Barrido de temp. 0°C tan δ	0,177	0,213	0,219	0,221	0,231	0,227
Barrido de temp 50°C tan δ	0,233	0,185	0,177	0,180	0,179	0,175
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	10,816	3,040	3,215	2,221	2,097	2,541
barrido de deformación RDA a 50°C (5% de deformación) tan δ	0,2459	0,1686	0,1505	0,1508	0,1406	0,1423
tan δ de Dynastat a 50°C	0,2210	0,1597	0,1506	0,1477	0,1430	0,1406

A partir de los datos de la Tabla 2, se puede ver que los interpolímeros de estireno/butadieno que tienen restos enlazados directamente que incluyen múltiples enlaces Si-O pueden proporcionar excelentes combinaciones de propiedades físicas tales como tan δ de barrido de deformación a 50°C (un indicador de histéresis reducida), módulo, resistencia a la tracción, $\Delta G'$, etc., en formulaciones que contienen sílice. Tales interpolímeros funcionalizados (Ejemplos 3-6) pueden exhibir reducciones significativas en valores de tan δ a 50°C (es decir, pérdida de histéresis mejorada), ~40-45% en comparación con un interpolímero de control (Ejemplo 1) e incluso ~10-15% cuando se compara con un polímero trialcóxisilano-funcional (Ejemplo 2); estas reducciones en histéresis se obtienen sin un aumento significativo en la viscosidad Mooney del compuesto (ML₁₊₄). Adicionalmente, se predice que estos mismos vulcanizados exhiben mejor rendimiento de tracción en húmedo (tan δ a 0°C) y efecto Payne reducido ($\Delta G'$).

Además, comparando el Ejemplo 3 (exceso 5:1 de silano en relación al iniciador) con los Ejemplos 5-6 (exceso 20:1), se puede ver que los polímeros funcionalizados preparados con el exceso más grande de silano tenían valores reducidos de M_n , PDI (relación de M_w a M_n), y tan δ a 50°C. Cada una de estas pueden ser características deseables en ciertas aplicaciones de uso final.

Ejemplos 7-12

A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,24 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno, y 2,83 kg de disolución de butadieno. El reactor se cargó con 3,20 ml de n-butil-litio, seguido de 1,05 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, después de ~28 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico a ~70°C.

Después de ~25 minutos adicionales, una porción del cemento polimérico fue transferida desde el reactor hasta un recipiente de vidrio seco (muestra 7) y inactivada con isopropanol.

Se añadió una disolución de 2,1 ml de TEOS en 30 ml de hexano al resto del cemento polimérico, y esta mezcla se agitó a 50°C durante ~30 min. Cinco porciones del cemento fueron transferidas a recipientes de vidrio secos. A uno de estos (muestra 8), se añadieron ~4 ml de agua y se agitó a temperatura ambiente durante ~4 horas.

Cada una de las restantes cuatro muestras se hizo reaccionar con un exceso (20:1 en relación a la cantidad de iniciador de n-BuLi utilizado) de los siguientes trialcóxisilanos:

muestra 9:	APEOS
muestra 10:	APMOS
muestra 11:	AEAPMOS
muestra 12:	MAPMOS

A cada una de estas, se añadieron 4 ml de disolución acuosa de NaOH (1,5 N) por 500 ml de cemento polimérico y se agitó a temperatura ambiente durante ~4 horas.

Cada una de las muestras fue coagulada en isopropanol que contenía BHT y secada en tambor.

- 5 Usando la formulación de las Tablas 1a y 1b anteriores, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestras 7-12. Los resultados de los ensayos físicos sobre estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 3. Para las filas que incluyen dos puntos de datos, el superior es para una formulación de la Tabla 1a, y el inferior es para una formulación de la Tabla 1b.

Tabla 3: Datos de ensayo de los Ejemplos 7-12

	7	8	9	10	11	12
Mn (kg/mol)	119	127	170	169	170	168
Mw/Mn	1,03	1,13	1,23	1,22	1,23	1,21
% de acoplamiento	2,8	13,0	47,2	46,2	47,5	45,7
Tg (°C)	-40,6	-39,6	-41,0	-41,0	-41,1	-41,1
Índice de Dispersión	97,6	99,4	94,9	95,0	93,6	96,5
	86,2	81,2	81,9	90,6	86,8	89,6
Caucho combinado (%)	16,4	44,2	36,9	38,7	33,0	36,5
	23,7	67,6	75,1	75,4	72,4	71,4
MDR t_{50} (min) 171°C	2,90	2,59	1,27	0,96	1,47	1,76
	4,48	3,99	2,09	1,70	1,42	2,95
MH-ML (kg-cm) 171°C	19,1	17,4	18,3	18,0	19,8	19,1
	23,9	19,9	18,8	20,2	19,0	19,7
ML ₁₊₄ a 130°C	34,2	76,0	76,3	83,0	77,9	71,1
	35,7	72,7	116,0	110,3	104,8	103,1
Módulo ^a a 23°C (MPa)	11,3	13,3	13,4	12,9	13,7	14,2
	7,8	9,3	9,8	10,0	9,8	10,1
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	17,7	20,3	16,4	15,2	18,2	21,2
	14,7	15,6	15,3	14,2	14,9	14,3
tan δ a 0°C con barrido de temp.	0,180	0,193	0,193	0,189	0,175	0,186
	0,177	0,240	0,236	0,232	0,234	0,230
tan δ a 50°C con barrido de temp.	0,259	0,195	0,166	0,172	0,168	0,177
	0,227	0,159	0,138	0,137	0,135	0,135
$\Delta G'$ (MPa) 0,25-14% RDA	4,833	2,867	1,799	1,874	2,523	1,632
	6,921	2,163	2,083	1,898	1,813	1,817

tan δ (5% de deformación) con barrido de deformación a 50°C RDA	0,2567	0,1868	0,1473	0,1522	0,1618	0,1398
	0,2202	0,1400	0,1278	0,1286	0,1311	0,1264
tan δ Dynastat a 50°C	0,2393	0,1742	0,1425	0,1528	0,1469	0,1379
	0,2058	0,1327	0,1168	0,1188	0,1178	0,1152
^a módulo a 300% para la formulación con sólo negro de humo y módulo a 200% para la formulación de carga mixta.						

Los datos de la Tabla 3 exhiben las mismas tendencias generales que las vistas con respecto a la Tabla 2, específicamente, que los interpolímeros de estireno/butadieno que tienen restos enlazados directamente que incluyen múltiples enlaces Si-O pueden proporcionar excelentes combinaciones de propiedades físicas. Tales interpolímeros funcionalizados (Ejemplos 9-12) pueden exhibir reducciones significativas en valores de tan δ a 50°C (es decir, pérdida de histéresis mejorada), ~40-45% en comparación con un interpolímero de control (Ejemplo 7) e incluso ~20-25% cuando se compara con un polímero trialcóxisilano-funcional (Ejemplo 8) en formulaciones de carga mixta e incluso ~35-45% en una formulación de sólo negro de humo. Estas reducciones en histéresis se obtienen sin un aumento significativo en la viscosidad Mooney del compuesto (ML₁₊₄). Adicionalmente, se predice que estos mismos vulcanizados exhiben mejor rendimiento de tracción en húmedo (tan δ a 0°C) y efecto Payne reducido ($\Delta G'$).

Ejemplos 13-18

A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,59 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno, y 2,49 kg de disolución de butadieno. El reactor se cargó con 3,60 ml de disolución de n-butil-litio, seguido de 1,05 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó hasta 50°C y, después de 28 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico a ~62°C.

Después de ~25 minutos adicionales, una porción del cemento polimérico fue transferida desde el reactor hasta un recipiente de vidrio seco (muestra 13).

Se añadió una disolución de 2,1 ml de TEOS en 30 ml de hexano (que se diseñó para proporcionar una relación de 3:2 de TEOS a iniciador) al resto del cemento polimérico, y esta mezcla se agitó a 50°C durante ~30 min. Cinco porciones del cemento fueron transferidas a recipientes de vidrio seco. Una de estas (muestra 14) se apartó y no sufrió ninguna reacción adicional.

A cada una de las restantes cuatro muestras se añadió un compuesto que contiene átomo M, siendo dada la cantidad usada con cada muestra como una relación relativa a la cantidad de iniciador de n-BuLi utilizada. Después de mezclar, se añadieron ~4 ml de disolución acuosa de NaOH. Los detalles de estas funcionalizaciones se exponen a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4: Detalles de funcionalización para las muestras 15-18

	[NaOH] (N)	compuesto(s) que contiene(n) átomo M	Relación(es) relativa(s) al iniciador
muestra 15	3,0	TEOS	15:1
muestra 16	3,0	TEOS + TINBO	10:10:1
muestra 17	1,5	TINBO	15:1
muestra 18	3,0	TINBO	15:1

Cada muestra fue agitada durante ~6 horas.

Cada muestra fue coagulada en isopropanol que contenía BHT y secada en tambor.

Usando la formulación de la Tabla 1c anterior, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestras 1-6. Los resultados de los ensayos físicos sobre estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5: Datos de ensayo de los Ejemplos 13-18

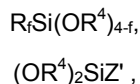
	13	14	15	16	17	18
Mn (kg/mol)	115	151	304	155	161	198
Mw/Mn	1,06	1,41	1,64	1,36	1,35	1,58
% de acoplamiento	0	42,8	86,7	47,1	52,5	67,0
Tg (°C)	-36,4	-36,0	-36,3	-36,2	-36,2	-35,9
Índice de Dispersión	90,4	91,2	70,7	85,0	68,9	76,6
Caucho combinado (%)	16,1	36,9	50,5	82,4	67,4	47,3
MDR t ₅₀ (min) 171°C	5,15	4,77	4,59	3,81	3,77	3,63
MH-ML (kg-cm) 171°C	24,4	23,1	20,0	18,2	18,9	19,1
ML ₁₊₄ a 130°C	24,0	45,8	61,5	55,8	55,8	57,5
módulo de 300% a @ 23°C (MPa)	8,7	10,7	11,5	12,3	12,5	13,1
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	13,9	15,9	14,0	15,2	13,7	14,7
tan δ a 0°C con barrido de temp.	0,175	0,197	0,238	0,261	0,254	0,255
tan δ a 50°C con barrido de temp.	0,131	0,122	0,106	0,090	0,080	0,089
ΔG'(MPa) 0,25-14% RDA	5,475	2,964	1,589	0,725	0,828	0,903
tan δ (5% de deformación) a 50°C con barrido de deformación RDA	0,1500	0,1113	0,0903	0,0713	0,0725	0,0739
tan δ Dynastat a 50°C	0,1166	0,0959	0,0754	0,0595	0,0598	0,0644

A partir de los datos de la Tabla 5, se puede ver que los interpolímeros de estireno/butadieno que tienen funcionalidades poliatómicas enlazadas directamente que incluyen múltiples átomos M pueden proporcionar excelentes combinaciones de propiedades físicas tales como tan δ de barrido de deformación a 50°C (un indicador de histéresis reducida), módulo, resistencia a la tracción, ΔG', etc., en formulaciones que contienen sílice. Tales interpolímeros funcionalizados (Ejemplos 15-18) pueden exhibir reducciones significativas en valores de tan δ a 50°C, ~40-53% en comparación con un interpolímero de control (Ejemplo 13) e incluso ~19-36% cuando se compara con un polímero trialcoxisilano-funcional (Ejemplo 14); estas reducciones en histéresis se obtienen con sólo ligeros aumentos en la viscosidad Mooney del compuesto (ML₁₊₄) contrarrestados por un aumento en los valores de caucho combinado. Adicionalmente, se predice que estos mismos vulcanizados exhiben mejor rendimiento de tracción en húmedo (valores de tan δ a 0°C más altos) y efecto Payne reducido (ΔG').

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar una macromolécula que comprende un polímero enlazado en un extremo mediante al menos un resto -Si-O-M- a una funcionalidad poliatómica que comprende múltiples átomos M, donde M representa Si, Ti, Zr, Sn, Al o Fe, comprendiendo dicho procedimiento:

- 5 a) en un medio disolvente orgánico, hacer reaccionar un polímero carbaniónico con uno o más silanos funcionales que tienen cualquiera de las fórmulas generales



y



donde

Q' es un heteroátomo divalente o un grupo enlazante divalente que contiene heteroátomo que está exento de átomos de hidrógeno activos,

f y g son independientemente números enteros de 0 a 2 inclusive,

- 15 m y n son independientemente números enteros de 0 a 200 inclusive,

cada R^4 es independientemente un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo sustituido o no sustituido,

cada R es independientemente un átomo de hidrógeno o grupo alquilo C_1-C_{20} , y

- 20 Z' es un grupo $-Q'R^4-$ donde cada uno de Q' y R^4 está enlazado directamente al átomo de Si, proporcionando de este modo un polímero que comprende una funcionalidad en la que al menos un grupo alcoxi está enlazado a un átomo de silicio, teniendo dicho polímero la fórmula general



donde

cada J es independientemente un resto definido por una de las siguientes estructuras generales



$\{p\}$ representa una cadena de polímero,

cada R es independientemente un átomo de hidrógeno o grupo alquilo C_1-C_{20} ,

- 30 cada R^1 es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo sustituido o no sustituido,

a es un número entero de 0 a 2 inclusive, b es un número entero de 1 a 3 inclusive, y $c = a + b$, a condición de que $c \leq 3$;

d es un número entero de 0 a 42 inclusive,

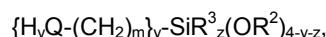
e es un número entero de 0 a 2 inclusive, y

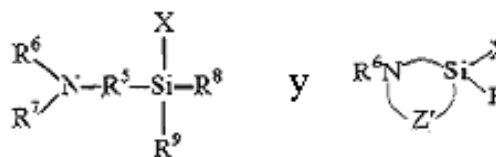
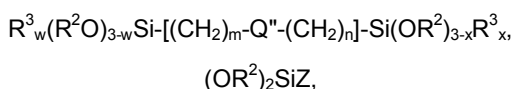
- 35 m y n son independientemente números enteros de 0 a 200 inclusive,

b) añadir a dicho medio disolvente orgánico hasta 100 equivalentes de uno o más compuestos que comprenden un átomo M para cada equivalente de polímero; y

c) hidrolizar uno o más de dicho al menos un grupo alcoxi, sintetizando de este modo in situ dicha funcionalidad poliatómica y proporcionando de este modo dicha macromolécula.

- 40 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde M es Si y al menos uno de dichos uno o más compuestos que comprenden un átomo M tiene cualquiera de las siguientes fórmulas generales:





donde

- 5 cada Q es independientemente un heteroátomo multivalente, y v es un número entero de 1 a 3 inclusive, según sea apropiado a la vista de la valencia del átomo Q con el que está asociado;
Q^v es un heteroátomo divalente o un grupo enlazante divalente que contiene heteroátomo;
cada m y n es independientemente un número entero de 0 a 42 inclusive;
w, x, y y z son independientemente números enteros de 0 a 3 a condición de que (y+z) ≤ 3;
 - 10 Z es un grupo -Q^vR⁴ - donde R⁴ es un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo sustituido o no sustituido, y donde cada uno de Q^v y R⁴ está enlazado directamente al átomo de Si;
Z' es un grupo alquilenilo C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido que, junto con los átomos de N y Si a los que cada átomo de C terminal del grupo está enlazado, forman una estructura anular;
X es un átomo de halógeno;
 - 15 cada R² y R³ es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo sustituido o no sustituido;
R⁵ es un grupo orgánico divalente;
cada uno de R⁶ y R⁷ es independientemente un grupo orgánico monovalente no de Zerewitinoff o un grupo protector hidrolizable; y
 - 20 cada uno de R⁸ y R⁹ es independientemente X o un grupo orgánico monovalente.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde al menos uno de dichos uno o más compuestos que comprenden un átomo M tiene la fórmula general {H_vQ-(CH₂)_m}_y-SiR³_z(OR²)_{4-y-z}, donde y es 1, z es 0, R² es un grupo alquilo, y m es un número entero de 1 a 6.
 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde al menos uno de dichos uno o más compuestos que comprenden un átomo M comprende además al menos uno de un grupo amina, mercapto, fosfino y fosfato.
 5. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde cada uno de dichos uno o más compuestos que comprenden un átomo M se añade en exceso estequiométrico.
 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde M es Ti y al menos uno de dichos uno o más compuestos que comprenden un átomo M es un alcóxido de titanio (IV).
 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicha funcionalidad poliatómica tiene un diámetro medio de no más que 100 nm.
 8. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además mezclar dicha macromolécula con ingredientes que comprenden uno o más tipos de carga en partículas para formar una composición cargada.
 9. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende además vulcanizar dicha composición cargada.