

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 103**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/44** (2006.01)

**C08F 297/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2008 E 08868737 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2231719**

54 Título: **Polímeros funcionalizados de hidroxiarilo**

30 Prioridad:

**28.12.2007 US 17278 P**  
**14.05.2008 US 127586 P**  
**18.07.2008 US 82181 P**  
**31.10.2008 US 110107 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.11.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**QIN, ZENGQUAN;**  
**YAN, YUAN-YONG;**  
**PAN, XIAO-DONG;**  
**BRUMBAUGH, DENNIS R. y**  
**POULTON, JASON**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 551 103 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

Polímeros funcionalizados de hidroxiarilo

**Antecedentes de la invención**

5 El comportamiento a la tracción es uno de los principales criterios de evaluación de las bandas de rodadura para neumáticos, y el comportamiento sobre superficies mojadas, tal como la nieve o el hielo, es un factor importante en esa evaluación.

10 La deformación del caucho de bandas de rodadura producida por las asperezas de la superficie de las carreteras, el índice de drenaje del agua entre la banda de rodadura y la superficie de la carretera y las posibles interacciones adhesivas en la interfaz entre la banda de rodadura y la carretera son algunos de los factores complejos e interrelacionados que complican el tipo de conocimiento mecanicista cuantitativo necesario para formular compuestos para bandas de rodadura. Para mejorar aún más el rendimiento del neumático, los técnicos que trabajan en el diseño y fabricación de bandas de rodadura continúan investigando los numerosos factores que afectan a la tracción sobre mojado.

15 Los artículos de caucho, tales como bandas de rodadura para neumáticos, se fabrican a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales de refuerzo; véase, p. ej., *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 13<sup>a</sup> edición (1990), págs. 603-04. El primer material utilizado de forma habitual como carga fue el negro de carbón, que proporciona a las composiciones de caucho buenas propiedades de refuerzo y una excelente resistencia al desgaste. No obstante, las formulaciones que contienen negro de carbón experimentan a menudo una resistencia de rodadura aumentada que se correlaciona con un aumento de la histéresis y acumulación de calor durante el uso del neumático, propiedades que se deben minimizar para aumentar la eficiencia del combustible del vehículo de motor.

20 El aumento de la histéresis que resulta del uso de negro de carbón puede contrarrestarse parcialmente reduciendo la cantidad (es decir, el volumen) y/o aumentando el tamaño de partícula de las partículas de negro de carbón, pero los riesgos de empeoramiento de las propiedades de refuerzo y resistencia al desgaste limitan la extensión en la que pueden utilizarse estas vías.

25 En las últimas décadas ha aumentado significativamente el uso de sílice amorfa y de sus variantes tratadas, tanto sola como en combinación con negro de carbón. El uso de cargas de sílice puede producir neumáticos con una resistencia a la rodadura inferior, una mayor tracción sobre superficies mojadas y otras propiedades mejoradas.

30 A pesar del excelente rendimiento de las bandas de rodadura que utilizan sílice y negro de carbón como cargas de refuerzo, las exigencias legislativas y de rendimiento en continuo aumento han llevado a continuar investigando cargas alternativas. Los ejemplos de este tipo de cargas no convencionales incluyen hidróxido de aluminio (véanse, p. ej., las patentes US-6.242.522 y US-6.489.389, así como H. Mouri y col., "Improved Tire Wet Traction Through the Use of Mineral Fillers," *Rubber Chem. and Tech.*, vol. 72, págs. 960-68 (1999)); óxidos metálicos que tienen densidades muy elevadas (véase la patente US-6.734.235); partículas magnetizables tales como el óxido de hierro o la ferrita de estroncio utilizadas en la fabricación de bandas laterales de neumático (véase la patente US-6.476.110); partículas macroscópicas (p. ej., 10-5.000  $\mu\text{m}$  de diámetro medio) de materiales duros tales como la alúmina, el  $\text{CaCO}_3$  y el cuarzo (véase la patente US-5.066.702); la piedra pómez que contiene  $\text{SiO}_2$  (publicación US-2004/0242750 A1); partículas submicrométricas de  $\text{ZnO}$  (véase la patente US-6.972.307); y  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  y/o  $\text{TiO}_2$  de escala micrométrica (véase la patente US-6.852.785). Más a menudo, las cargas potencialmente útiles se recopilan meramente a modo de listado; véanse, p. ej., las patentes US-4.255.296 y US-4.468.496. Otros materiales de carga no convencionales incluyen arcillas y óxidos complejos.

40 Recientemente, se ha demostrado que la sustitución de algunos o todos los tipos más habituales de cargas en forma de partícula con óxidos inorgánicos tales como el óxido férrico, el óxido ferroso, el óxido de aluminio, etc., proporciona vulcanizados con unas mejores propiedades de tracción sobre mojado; véase, p. ej., la publicación US-2008/0161467).

45 Mejorar la dispersión de la(s) carga(s) de refuerzo a través del (de los) elastómero(s) puede mejorar la procesabilidad y determinadas propiedades físicas. Los esfuerzos en este sentido incluyen la mezcla a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación superficial de materiales de formulación, injerto superficial y modificaciones químicas del (de los) polímero(s).

50 La modificación química de los polímeros se realiza a menudo en un extremo. La modificación química del extremo puede realizarse mediante reacción de un polímero terminalmente activo, es decir, vivo (es decir, iniciado aniónicamente) o pseudovivo, con un agente de terminación funcional. Las modificaciones terminales también pueden obtenerse a través de un iniciador funcional, por separado o en combinación con una terminación funcional. Los iniciadores funcionales son de forma típica compuestos organolíticos que también incluyen otra funcionalidad, normalmente una funcionalidad que incluye un átomo de nitrógeno. Desafortunadamente, los iniciadores funcionales generalmente tienen una solubilidad relativamente baja en disolventes hidrocarbonados del tipo utilizado habitualmente en las polimerizaciones aniónicas y no pueden mantener la propagación de los extremos vivos tan bien como los iniciadores más habituales de alquiltio tales como el butillitio; ambas características afectan negativamente la velocidad y la eficiencia de la polimerización.

55 Hace algún tiempo que se sintetizan polímeros que incorporan 3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA), a menudo para aplicaciones adhesivas; véase, p. ej., la patente US-4.908.404. Puesto que estos polímeros pueden ser caros y

difíciles de producir, se han buscado polímeros llamados voluminosos que se aproximan a su rendimiento; véase Westwood y col., "Simplified Polymer Mimics of Cross-Linking Adhesive Proteins," *Macromolecules* **2007**, *40*, 3960-64. No obstante, la etapa de desprotección utilizada en la estrategia anterior no puede utilizarse cuando el polímero contiene insaturaciones etilénicas.

5 El documento EP-0442068 describe polímeros que contienen grupos hidroxilo fenólicos.

El documento US-5.336.726 describe polímeros de butadieno que tienen grupos sililo terminales.

El documento US-2003/0216522 muestra un proceso de preparación de un caucho polimérico modificado en ambos extremos. El documento EP-0455191 se refiere a copolímeros de bloque que contienen un bloque de poli(dieno 1,3-conjugado) y un bloque que contiene un grupo fenol.

## 10 Sumario

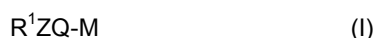
Se pueden obtener vulcanizados con propiedades deseables a partir de compuestos que emplean polímeros que incluyen funcionalidades arilo que contienen grupos hidroxilo. Dichos polímeros mejoran la interactividad con cargas tanto convencionales como no convencionales.

15 En un aspecto, se proporciona un procedimiento para preparar un polímero funcional, tal como se indica en la reivindicación 1.

El procedimiento puede incluir una etapa de reacción adicional en la que se hidroliza un grupo protector R de forma que se proporciona un grupo arilo que tiene, al menos, un grupo hidroxilo directamente enlazado. Esta etapa adicional puede ser la reacción del polímero carbaniónico con compuesto(s) de terminación.

20 El grupo arilo de la unidad de funcionalización puede incluir, al menos, dos grupos OR directamente enlazados. De forma adicional o alternativa, una unidad de funcionalización puede incluir un segundo grupo arilo, especialmente cuando la unidad deriva de un compuesto de terminación.

Los compuestos de iniciación que pueden proporcionar una unidad de funcionalización incluyen aquellos que tienen la fórmula general



25 donde M es un átomo de metal alcalino; R<sup>1</sup> es un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene al menos un grupo sustituyente OR<sup>2</sup>, donde cada R<sup>2</sup> es un grupo R que tampoco es reactivo frente a M; Z es un enlace simple o un alqueno sustituido o no sustituido (acíclico o cíclico) o un grupo arileno; y Q es un grupo enlazado a M mediante un átomo de C, N o Sn. El grupo arilo R<sup>1</sup> puede incluir un único anillo aromático (grupo fenilo) o dos o más anillos aromáticos condensados. La iniciación con este tipo de iniciador funcional puede dar lugar a una macromolécula que incluye, al menos, una cadena polimérica que tiene una funcionalidad terminal definida mediante la fórmula general



o un polímero funcionalizado definido mediante la fórmula general



35 donde R<sup>3</sup> es un grupo arilo sustituido o no sustituido que incluye al menos un grupo sustituyente OR<sup>4</sup> (siendo R<sup>4</sup> H o R); Z se define tal como se ha indicado anteriormente; Q' es el radical de Q, es decir, el residuo de un resto de iniciación enlazada a la cadena polimérica mediante un átomo de C, N o Sn;  $\pi$  es una cadena polimérica; y  $\kappa$  es un átomo de hidrógeno o un radical que contiene un grupo funcional generado mediante reacción del polímero con un compuesto de terminación. Cuando está presente más de un grupo OR<sup>4</sup>, cada uno puede estar en el mismo anillo o en distintos anillos y, en determinadas realizaciones, al menos dos sustituyentes OR<sup>4</sup> pueden ser adyacentes.

40 Cuando una unidad de funcionalización proviene de un monómero, el monómero puede incluir un grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo, que tiene al menos un grupo OR directamente enlazado. El polímero resultante puede incluir múltiples meros que resultan de la incorporación de alquenos (unidades A) y, al menos, tres meros del tipo anteriormente descrito (unidades B), que pueden ser no adyacentes o pueden constituir un bloque dentro del polímero. Si está presente un bloque de unidades B, puede estar relativamente cerca de un extremo del polímero, esto es, a no más de seis, cuatro o dos átomos de cadena polimérica de la unidad terminal. En otras realizaciones, una o más unidades B pueden incorporarse al polímero, de forma típica después de que se haya concluido la polimerización de los otros monómeros, seguida opcionalmente de la reacción con un compuesto que opcionalmente pueda proporcionar una funcionalidad terminal adicional al polímero. (No es necesario que este compuesto sea de un tipo que pueda proporcionar la funcionalidad específica que se muestra a continuación en la fórmula (IV), sino que puede proporcionar cualquiera entre una diversidad de funcionalidades que incluyen, entre otras, las que contienen uno o más heteroátomos).

50 Cuando una unidad de funcionalización proviene de la reacción del polímero carbaniónico con un compuesto de terminación, esa funcionalidad puede tener la fórmula general



5 donde Z' es un enlace simple o un grupo alquileo; R<sup>3</sup> se define tal como se ha indicado anteriormente; R<sup>6</sup> es H, un grupo arilo sustituido o no sustituido que opcionalmente puede incluir uno o más grupos sustituyentes OR<sup>4</sup>, R', ó JR' donde J es O, S, o -NR' (siendo cada R' independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido); y Q'' es el resto de una funcionalidad que es reactiva con polímeros carbaniónicos pero que no es reactiva frente a estos polímeros. El grupo arilo R<sup>3</sup> puede incluir un único anillo aromático (grupo fenilo) o dos o más anillos aromáticos condensados, y los grupos OR<sup>4</sup> pueden estar en el mismo anillo o en distintos anillos del grupo arilo aunque, en determinadas realizaciones, de forma ventajosa, los sustituyentes OR<sup>4</sup> pueden ser adyacentes. Adicionalmente, R<sup>6</sup> y una parte de R<sup>3</sup> pueden estar unidos de forma que, junto con uno o más átomos del grupo Q'' al cual están unidos (y opcionalmente Z'), forman un anillo que está enlazado o condensado con el grupo arilo R<sup>3</sup>; los ejemplos incluyen cualquiera entre una diversidad de estructuras tipo flavona y antrona que tienen uno o más sustituyentes OR<sup>4</sup> en al menos uno de los grupos arilo. (A continuación, se facilita una explicación más detallada en relación con la fórmula (IVb).)

10 En una variación del procedimiento anterior, una unidad de funcionalización similar puede provenir de la reacción de un compuesto de terminación del tipo que se acaba de describir con otros tipos de polímeros terminalmente reactivos, por ejemplo, un polímero pseudoviviente.

15 En determinadas realizaciones, el (los) polieno(s) puede(n) ser dienos conjugados. En estas y otras realizaciones, el polímero también puede incluir meros vinilaromáticos que, preferiblemente, se incorporan de forma prácticamente aleatoria al mero de dieno conjugado a lo largo de la cadena polimérica.

20 En cada una de las formas anteriores, el polímero puede ser sustancialmente lineal. En determinadas realizaciones, el polímero sustancialmente lineal puede incluir como resto terminal el radical de un compuesto que incluye al menos un grupo arilo que tiene uno o más grupos sustituyentes que pueden hidrolizarse para obtener grupos hidroxilo.

También se proporcionan composiciones que incluyen cargas en forma de partícula y polímeros del tipo anteriormente descrito, así como métodos para la obtención y el uso de tales composiciones. También se proporcionan vulcanizados preparados a partir de este tipo de composiciones cargadas. En alguna o en todas ellas, el polímero puede interactuar con cargas en forma de partícula que incluyen negro de carbón y sílice así como, de forma ventajosa, cargas no convencionales tales como óxidos e hidróxidos inorgánicos, arcillas y similares.

25 Otros aspectos de la presente invención serán evidentes para el experto en la técnica ordinario a partir de la descripción de las siguientes realizaciones. En esa descripción, las siguientes definiciones se aplican en todo el texto a menos que el texto que acompaña indique explícitamente lo contrario:

30 “polímero” significa el producto de la polimerización de uno o más monómeros e incluye homo-, co-, ter-, tetra-polímeros, etc.;

“mero” o “unidad mérica” significa la porción de un polímero procedente de una sola molécula reactiva (p. ej., el mero de etileno tiene la fórmula general -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-);

35 “copolímero” significa un polímero que incluye unidades mero procedentes de dos reactivos, normalmente monómeros, incluidos los copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto, etc.;

“interpolímero” significa un polímero que incluye unidades mero procedentes de, al menos, dos agentes reactivos, normalmente monómeros, e incluye copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros y similares;

40 “interpolímero aleatorio” significa un interpolímero que tiene unidades mero procedentes de cada tipo de monómero constituyente incorporadas de forma básicamente no repetitiva y que está sustancialmente exento de bloques, es decir, segmentos de tres o más del mismo mero;

“polímero reactivo” significa un polímero que tiene al menos un sitio que, a causa de la presencia de un catalizador o iniciador asociado, reacciona fácilmente con otras moléculas, incluyendo el término, entre otros, polímeros carbaniónicos y pseudovivientes;

45 “composición de catalizador” es un término general que engloba una mezcla sencilla de ingredientes, un complejo de distintos ingredientes que se produce por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de algunos o todos los ingredientes, o una combinación de los anteriores, siendo el resultado una composición que muestra actividad catalítica respecto a uno o más monómeros del tipo apropiado;

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

“viscosidad Mooney del compuesto” es la viscosidad Mooney de una composición que incluye, entre otros, polímeros no curados o parcialmente curados y carga(s) en forma de partícula;

“sustituido” significa que contiene un heteroátomo o funcionalidad (p. ej., un grupo hidrocarbilo) que no interfiere con el fin deseado del grupo en cuestión;

5 “directamente enlazado” significa unido covalentemente con átomos o grupos no implicados;

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

“polidieno” significa un polímero que incluye unidades mero procedentes de uno o más dienos;

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

10 “anión no coordinante” denota un anión estéricamente voluminoso que no forma enlaces de coordinación con el centro activo de un sistema catalizador debido a un impedimento estérico;

“precursor de anión no coordinante” significa un compuesto que puede formar un anión no coordinante en condiciones de reacción;

15 “radical” significa la parte de una molécula que queda después de reaccionar con otra molécula, independientemente de si se ganan o pierden átomos como resultado de la reacción;

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

“extremo” denota una parte final de la cadena polimérica y

“resto terminal” significa un grupo o funcionalidad situada en un extremo.

20 A lo largo de todo este documento, todos los valores expresados en forma de porcentajes son porcentajes en peso, salvo que el texto circundante indique explícitamente lo contrario.

### Descripción detallada de realizaciones preferidas

25 Tal como se desprende del sumario anterior, el método puede implicar cualquier diversidad de permutaciones o combinaciones posibles del mismo, y el polímero resultante puede caracterizarse de diversas formas. En general, el polímero incluye meros derivados de uno o más polienos, especialmente dienos, y una funcionalidad terminal definida mediante cualquiera o ambas fórmulas (II) y (IV) y una o más unidades mero B de las anteriormente descritas. En al menos determinadas realizaciones, el polímero también puede incluir grupos aromáticos colgantes directamente enlazados.

30 Se describe a continuación la producción y el uso de un polímero que incluye múltiples meros A, es decir, unidades de alqueno; opcionalmente múltiples meros C, es decir, unidades que incluyen un grupo arilo colgante, en concreto, un grupo fenilo, y en el que al menos parte de la funcionalización deseada debe derivar de monómeros funcionales, al menos una unidad mero B, es decir, una unidad que incluye un arilo colgante, preferentemente un grupo fenilo con al menos un grupo OR directamente enlazado. Cada uno de los meros A, B y C puede provenir de la incorporación de monómeros etilénicamente insaturados.

35 De forma convencional, el mero A proviene de la incorporación de polienos, especialmente trienos (p. ej., mirceno) y dienos, especialmente dienos C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> y, más especialmente, dienos conjugados tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno y similares. Algunos o todos los meros A pueden provenir de uno o más tipos de dienos, especialmente de uno o más tipos de dienos conjugados, p. ej., del 1,3-butadieno. En algunas realizaciones, básicamente todos (es decir, al menos un 95%) los polienos pueden ser dienos, en particular, dienos conjugados.

40 Los polienos pueden incorporarse en cadenas poliméricas de más de una manera. Especialmente para aplicaciones de bandas de rodadura para neumáticos, puede ser deseable controlar esta manera de incorporación. Para ciertas aplicaciones de uso final puede ser deseable tener una cadena polimérica con una microestructura 1,2 global, expresada como porcentaje numérico con respecto al número total de unidades de polieno, del 10% al 80%,  
45 opcionalmente del 25% al 65%. Se considera que es sustancialmente lineal un polímero que tiene una microestructura 1,2 global no superior al 50%, preferiblemente, no superior al 45%, más preferiblemente no superior al 40%, incluso más preferiblemente no superior al 35% y, con máxima preferencia, no superior al 30%, con respecto al contenido de polieno total. Para ciertas aplicaciones de uso final, puede ser deseable mantener el contenido de enlaces 1,2 incluso más bajo, es decir, a menos del 7%, menos del 5%, menos del 2% o menos del 1%.

50 Dependiendo del uso final pretendido, una o más de las cadenas de polímero pueden incluir grupos aromáticos colgantes que pueden obtenerse mediante meros C, es decir, meros derivados de compuestos vinilaromáticos, en particular,

compuestos vinilaromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> tales como, p. ej., el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, el p-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se utiliza junto con uno o más polienos, el mero C puede constituir del 1% al 50%, del 10% al 45% o del 20% al 40% de la cadena polimérica; la microestructura aleatoria puede proporcionar beneficios particulares en algunas aplicaciones de uso final tales como, p. ej., composiciones de caucho utilizadas en la fabricación de bandas de rodadura para neumáticos. Cuando se desea un interpolímero de bloque, las unidades C pueden constituir del 1% al 90%, generalmente, del 2% al 80%, frecuentemente del 3% al 75% y, de forma convencional, del 5% al 70% de la cadena polimérica. (En este párrafo, todos los porcentajes son porcentajes en moles.)

Los interpolímeros ilustrativos incluyen aquellos en los que uno o más dienos conjugados se utilizan para proporcionar las unidades A, es decir, polidienos; entre estos, el 1,3-butadieno puede ser uno de varios polidienos o el único utilizado. Cuando se desean unidades C, estas pueden obtenerse a partir del estireno para proporcionar, por ejemplo, SBR. En cada uno de los anteriores tipos de interpolímeros ilustrativos, también pueden incorporarse una o más unidades B.

Las unidades B incluyen un grupo arilo colgante que incluye uno o más grupos hidroxilo directamente enlazados. Puesto que los átomos H de los grupos hidroxilo son activos y pueden interferir con determinados procesos de polimerización, de forma convencional, una o varias unidades B provienen de compuestos que incluyen grupos R, es decir, grupos que no son reactivos en los tipos de condiciones utilizadas cuando se polimerizan monómeros etilénicamente insaturados pero que pueden eliminarse más adelante, de forma convencional, mediante hidrólisis o reacciones similares, de forma que se obtienen los grupos hidroxilo deseados. El (los) tipo(s) particular(es) de grupo(s) protector(es) utilizado(s) no debería(n) interferir con el proceso de polimerización, y el proceso de desprotección empleado para proporcionar grupos hidroxilo no debería destruir o reaccionar de otra forma con la insaturación etilénica del polímero que se obtiene como resultado de la presencia de unidades A. Una clase no limitativa de grupos protectores útiles son los grupos trialkil-siloxi, que pueden obtenerse mediante reacción de grupos hidroxilo con un haluro de trialkilsililo. A pesar de que los siguientes ejemplos emplean grupos terc-butildimetilsiloxilo, también pueden emplearse otros como, por ejemplo, el acetal, el terc-butyl éter, el 2-metoxietoxi éter y similares.

No es necesario que el número de grupos OR en el grupo arilo, normalmente fenilo, de cada unidad B sea el mismo, cuando el número es el mismo, no es necesario que los grupos OR estén en la(s) misma(s) posición(es) en esos anillos. Utilizando un grupo fenilo como grupo arilo representativo, con respecto al punto de unión del grupo fenilo a la cadena polimérica, un único grupo OR puede situarse en orto, meta o para en el anillo fenilo, mientras que múltiples grupos OR pueden situarse en posiciones 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-, 3,6-, 2,3,4-, 2,3,5-, etc., del anillo fenilo.

Las unidades B se obtienen a partir de compuestos vinilaromáticos que incluyen uno o más grupos productores de hidroxilo directamente enlazados a sus anillos arilo, normalmente fenilo. Dichos compuestos se representan mediante la fórmula general



donde R<sup>1</sup> se define como se ha indicado anteriormente y que aquí puede incluir de 1 a 5 grupos OR inclusivos en los que cada R independientemente puede ser el tipo de grupo protector anteriormente descrito. (Aunque no es necesario que cada uno de los R sea idéntico, normalmente es más fácil y simple utilizar un único tipo de resto R en un compuesto dado). Los grupos OR pueden ser sustituyentes del mismo anillo de R<sup>1</sup> o pueden ser sustituyentes de distintos anillos y, cuando R<sup>1</sup> contiene tres o más grupos OR, dos de ellos pueden ser sustituyentes de un anillo, siendo el (los) otro(s) sustituyente(s) de otro(s) anillo(s). En una realización, dos grupos OR pueden estar en las posiciones 3 y 4 del mismo anillo dentro del grupo arilo, preferiblemente, un grupo fenilo. Cuando R<sup>1</sup> es diferente de un grupo fenilo e incluye más de un grupo OR y cuando los grupos OR están en más de un anillo, al menos dos de los grupos OR están preferiblemente al menos algo próximos, es decir, directamente enlazados a átomos C del anillo que están a una separación no superior a 4, preferiblemente 3, aún más preferiblemente 2, átomos del anillo distintos. Muchos de estos compuestos son solubles en los tipos de disolventes orgánicos descritos a continuación.

Cuando uno más compuestos de tipo fórmula (V) se polimerizan, proporciona(n) la(s) unidad(es) B, a continuación, cada uno de los restos R puede hidrolizarse para proporcionar grupos hidroxilo fenólicos.

De forma convencional, el número de unidades B es pequeño con respecto al número de unidades A y, si están presentes, de unidades C; se ha descubierto que un número relativamente pequeño de unidades B proporciona un nivel satisfactorio de propiedades deseadas, con otras mejoras en aquellas propiedades que no son necesariamente proporcionales al número de unidades B presentes. Este número relativamente pequeño puede expresarse de varias formas. Por ejemplo, el porcentaje en peso del polímero final atribuible a las unidades B es comúnmente inferior al 2%, más comúnmente del 0,1% al 1,5% y, de forma convencional, del 0,2% al 1,0%. El porcentaje de meros B con respecto al número total de meros del polímero es comúnmente inferior al 1%, más comúnmente, del 0,01% al 0,75% y, de forma convencional, del 0,05% al 0,5%. El número total de unidades B de un polímero dado es generalmente de 1 a varias docenas, comúnmente, de 1 a 12, más comúnmente, de 1 a 10 y, con muy comúnmente, de 1 a 5.

Las unidades B pueden estar separadas entre sí, o dos o más unidades B pueden ser contiguas a lo largo de la cadena polimérica. (Aunque el experto en la técnica ordinario sabe cómo sintetizar interpolímeros aleatorios y de bloque, cada una se discute en detalle a continuación). Además, las unidades B pueden incorporarse cerca del inicio de la

polimerización, cerca del final de la polimerización o en cualquiera de uno o más puntos intermedios; en las dos primeras posibilidades anteriores, una unidad B puede proporcionarse dentro de 6 átomos de cadena, dentro de 2 unidades, adyacente a un extremo del polímero, o como una unidad terminal, sola o como parte de un bloque.

5 Los anteriores tipos de polímeros se pueden preparar por polimerización en emulsión o polimerización en disolución, proporcionando la última mayor control con respecto a propiedades tales como la aleatoriedad, la microestructura, etc. Se realizan polimerizaciones en disolución desde hace muchas décadas, de modo que el experto de la técnica ordinaria conoce los aspectos generales de las mismas, por lo que aquí solo se proporcionan ciertos aspectos generales a modo de referencia.

10 En las polimerizaciones en disolución se pueden emplear tanto disolventes polares, por ejemplo THF, como disolventes no polares, siendo el último tipo el más común en la práctica industrial. Ejemplos de disolventes no polares incluyen diversos alcanos acíclicos y cíclicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos y mezclas de los mismos. El experto de la técnica ordinaria conoce otras opciones y combinaciones útiles de disolventes.

15 Dependiendo de la naturaleza del polímero deseado, las condiciones particulares de la polimerización en disolución pueden variar significativamente. En la siguiente discusión se describen primero las polimerizaciones vivientes seguido de una descripción de polimerizaciones pseudovivientes. Después de estas descripciones, se debate la funcionalización opcional y el procesamiento de los polímeros obtenidos de este modo.

20 La polimerización en disolución implica de forma típica un iniciador. Los iniciadores ilustrativos incluyen compuestos de organolitio, en particular compuestos de alquilio. Ejemplos de iniciadores de organolitio incluyen *N*-litio-hexametilenimina; *n*-butillitio; tributilestaño-litio; compuestos de dialquilaminolitio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipipilaminolitio y dibutilaminolitio y similares; compuestos de dialquilaminoalquilio tales como dietilaminopropillitio; y los compuestos de trialquilestannillitio que implican grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

25 También se pueden usar iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo viviente. Ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, aunque sin estar limitados a los mismos, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitionaftaleno, 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.

30 Además de iniciadores de organolitio, también pueden ser útiles iniciadores denominados funcionalizados. Estos se llegan a incorporar en la cadena polimérica, proporcionando así un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Ejemplos de tales materiales incluyen ariltioacetatos litiados (véase, por ej., la patente US-7.153.919) y los productos de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N tales como aldiminas, cetiminas, aminas secundarias, etc., sustituidas, que se han hecho reaccionar previamente de forma opcional con un compuesto tal como diisopropenilbenceno (véanse, p. ej., las patentes US-5.153.159 y US-5.567.815). El uso de un iniciador que contiene un átomo de N como, por ejemplo, HMI litiada, puede mejorar además la interactividad entre las cadenas poliméricas y las partículas de negro de carbón. Muchos de estos iniciadores funcionales son poco solubles en muchos de los disolventes anteriormente descritos, especialmente en aquellos disolventes que son relativamente no polares.

40 En cambio, muchos compuestos incluidos en la fórmula (I) muestran una solubilidad aceptable en los tipos de líquidos orgánicos comúnmente empleados como disolventes en polimerizaciones en disolución. Los compuestos incluidos dentro de esta fórmula se denominan, en adelante, iniciadores que contienen R<sup>1</sup>.

45 El grupo arilo del iniciador que contiene R<sup>1</sup> puede ser un grupo fenilo o dos o más anillos aromáticos condensados. Cuando el grupo arilo R<sup>1</sup> incluye más de un grupo OR<sup>2</sup> (siendo cada R<sup>2</sup> un grupo R que no es reactivo frente a M), los grupos OR<sup>2</sup> pueden ser sustituyentes del mismo anillo o de distintos anillos dentro del grupo arilo; cuando el grupo arilo contiene tres o más grupos OR<sup>2</sup>, dos de ellos pueden ser sustituyentes de un anillo siendo el(los) otros(s) sustituyente(s) de otro(s) anillo(s). En una realización, dos grupos OR<sup>2</sup> pueden estar en las posiciones 3 y 4 del mismo anillo dentro del grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo. Cuando R<sup>1</sup> no es un grupo fenilo e incluye más de un grupo OR<sup>2</sup> y cuando los grupos OR<sup>2</sup> están en más de un anillo, al menos dos de los grupos OR<sup>2</sup> están preferiblemente al menos algo próximos, es decir, directamente enlazados a átomos C del anillo que están separados por no más de 4, preferiblemente 3, aún más preferiblemente 2, átomos del anillo distintos. Cuando un único grupo OR<sup>2</sup> está presente en un grupo fenilo, puede situarse en cualquier posición del anillo, aunque la posición para con respecto a Z puede ser preferible para determinadas aplicaciones.

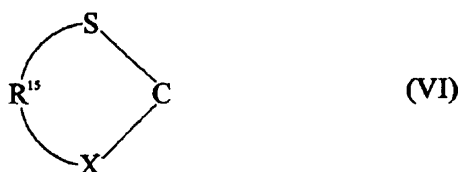
50 Los restos R<sup>2</sup> del iniciador que contiene R<sup>1</sup> garantizan que no estén presentes átomos de hidrógeno activos en el grupo arilo R<sup>1</sup>. Tales átomos de hidrógeno activos interferirían en la capacidad del iniciador que contiene R<sup>1</sup> de iniciar polimerizaciones de forma aniónica. Si un resto R<sup>2</sup> particular no constituye un grupo que sea capaz de proporcionar interactividad con una carga en forma de partícula, preferiblemente también es capaz de hidrolizarse para obtener un átomo de hidrógeno. Los grupos trialquilsiloxi son un ejemplo no limitativo del tipo de grupo que puede cumplir este doble fin; dichos grupos pueden obtenerse mediante reacción de grupos hidroxilo unidos al grupo arilo R<sup>1</sup> con un haluro de trialquilsililo. Aunque no es necesario que cada uno de los R<sup>2</sup> sea idéntico, de

forma típica, la facilidad y la simplicidad dan como resultado un tipo individual de resto  $R^2$  para un iniciador que contiene un  $R^1$  determinado.

5 Cuando el iniciador que contiene  $R^1$  inicia la polimerización, su radical forma un extremo de una cadena polimérica (véanse las fórmulas (II) y (III)). De forma típica, los restos  $R^2$  de este radical se hidrolizan de forma que proporcionan sustituyentes hidroxilo al grupo  $R^3$  de las fórmulas (II) y (III). Se ha descubierto que este tipo de grupo  $R^3$  proporciona una interactividad excelente con una amplia variedad de cargas en forma de partícula incluidas negro de carbón y sílice, así como cargas no convencionales tales como óxidos e hidróxidos inorgánicos, arcillas y similares.

10 En el iniciador que contiene  $R^1$ , M es un átomo de metal alcalino (preferiblemente, un átomo de K, Na o Li, con máxima preferencia, un átomo de Li) y Q es un grupo enlazado a M mediante un átomo de C, N o Sn. En general, Q no contiene átomos de hidrógenos activos que, como es evidente para el experto en la técnica ordinario, interferirían en la eficacia del iniciador que contiene  $R^1$ . Los grupos Q potencialmente útiles son demasiado numerosos para ofrecer una lista completa, pero se pueden facilitar algunos ejemplos no limitativos; a partir de estos, el experto en la materia ordinario puede concebir muchas otras alternativas.

Los tioacetales son un tipo de grupo Q potencialmente útil. Estas funcionalidades tienen la fórmula general



15 donde  $R^{15}$  es un grupo alquileo  $C_2-C_{10}$ , preferiblemente un grupo alquileo  $C_2-C_8$ , más preferiblemente un grupo  $C_3-C_6$ ; X se selecciona entre S, O y  $NR^{16}$ , donde  $R^{16}$  puede ser un grupo trialkilsililo  $C_1-C_6$ , un grupo alquilo  $C_1-C_{20}$ , un grupo cicloalquilo  $C_4-C_{20}$ , un grupo arilo  $C_6-C_{20}$ , con la condición de que se pueda unir cualquiera de los siguientes: grupos alquilo  $C_1-C_{10}$ , grupos arilo  $C_6-C_{20}$ , grupos alqueno  $C_2-C_{10}$ , grupos alquino no terminales  $C_3-C_{10}$ , éteres, terc-aminas, fosfinas, sulfuros, sililos y mezclas de los mismos. Una especie preferida incluye un átomo de S como X y un grupo alquileo  $C_3$  como  $R^{15}$ , es decir, un 1,3-ditiano. En determinados aspectos, Q puede ser un grupo que incluye un resto cíclico sustituido con un heteroátomo adaptado para enlazarse a un átomo de metal alcalino, tal como Li. Para obtener información adicional, el lector interesado puede consultar la patente US-7.153.919.

25 Otros grupos Q potencialmente útiles incluyen  $SnR^7_2$ , donde cada  $R^7$  es independientemente un grupo hidrocarbilo (p. ej., alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc.) o, juntos, forman un grupo cicloalquilo, y  $NR^8$ , donde  $R^8$  es un grupo hidrocarbilo, especialmente un grupo arilo, cicloalquilo  $C_3-C_8$  o alquilo  $C_1-C_{20}$ ; entre los últimos, se encuentran los compuestos de cicloalquileniminoalquillitio como, por ejemplo, los descritos en la patente US-5.574.109. También son potencialmente útiles como grupos Q cualquiera de una diversidad de grupos alquilo lineales o ramificados, ejemplos no limitativos de los cuales incluyen butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etc. Todos los iniciadores anteriores pueden prepararse a partir de benzaldehídos sustituidos con hidroxilo, mediante técnicas de síntesis descritas en más detalle en los ejemplos siguientes.

30 Los compuestos definidos mediante la fórmula (I) pueden obtenerse de una diversidad de formas, dependiendo la elección de la ruta sintética en gran medida de la naturaleza particular de Q. Por ejemplo, un compuesto con múltiples grupos hidroxilo unidos a un grupo arilo y, al menos, otra funcionalidad puede reaccionar, mediante la otra funcionalidad, con un compuesto de forma que proporcione un grupo Q; a partir de entonces, el (los) átomo(s) de H del (de los) grupo(s) hidroxilo puede(n) hacerse reaccionar con un compuesto que puede proporcionar los grupos  $R^2$  mencionados anteriormente y el material resultante puede hacerse reaccionar con un material que contiene un metal alcalino, p. ej., un organolitio. Este tipo de estrategia sintética se emplea a continuación en los ejemplos para proporcionar un iniciador de ejemplo de tipo ditiano.

35 El iniciador que contiene  $R^1$  puede prepararse fuera del recipiente de polimerización donde debe actuar como iniciador. En este caso, puede introducirse en el recipiente de reacción una mezcla de monómero(s) y disolvente, seguido de la adición de iniciador que se añade a menudo como parte de una disolución o mezcla (es decir, en un vehículo disolvente). Por conveniencia, el iniciador que contiene  $R^1$  se sintetiza normalmente in situ.

40 Aunque el experto en la materia ordinario entiende las condiciones convencionalmente empleadas en la polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa para que sirva de referencia. Lo siguiente se basa en un proceso discontinuo, aunque el experto en la materia ordinario puede adaptar esta descripción a procesos semidiscontinuos, continuos u otros.

45 La polimerización en disolución empieza de forma típica cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que con frecuencia se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, se pueden añadir al iniciador uno o varios monómeros y un coordinador. Tanto la aleatorización como el contenido en vinilo (es decir, la microestructura 1,2) se pueden aumentar por inclusión de un coordinador, normalmente un compuesto polar. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador; dependiendo la cantidad, por ejemplo, de la



cantidad de contenido en vinilo deseada, el nivel de monómero distinto de polieno empleado, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no unidos (p. ej., O o N). Los ejemplos incluyen dialquiléteres de mono- y oligo-alkilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletildiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanilcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, por ejemplo, la patente US-4.429.091) tal como 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, dipiperidiletano, hexametilfosforamida, *N,N'*-dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, dietil éter, tributilamina y similares.

De forma convencional, una solución de disolvente(s) de polimerización y el (los) monómero(s) se añaden a una temperatura de aproximadamente -80°C a +100°C, más comúnmente de -40°C a +50°C, y de forma típica, de 0°C a +30°C; a esta disolución se añade un compuesto de iniciación o, cuando se va a proporcionar una unidad de funcionalización desde el iniciador, también el iniciador que contiene R<sup>1</sup> (o su precursor con un organolitio, de forma típica un alquilitio). La disolución puede tener una temperatura de aproximadamente -70°C a 150°C, más comúnmente de -20°C a 120°C y, de forma típica, de 10°C a 100°C. Se deja desarrollar la polimerización en condiciones anaeróbicas y anhidras durante un periodo de tiempo suficiente para que tenga lugar la formación del polímero deseado, normalmente de 0,01 a 100 horas, más comúnmente de ~0,08 a ~48 horas y, de forma típica, de 0,15 a 2 horas. Una vez alcanzado un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se tiene que reservar únicamente para polimerizaciones, se retira la mezcla de reacción a un recipiente de post-polimerización para funcionalización y/o inactivación.

Los polímeros preparados según técnicas aniónicas tienen generalmente un peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) de hasta 500.000 daltons. En determinadas realizaciones, el M<sub>n</sub> puede ser de tan solo 2000 daltons; en estas y/u otras realizaciones, de forma ventajosa, el M<sub>n</sub> puede ser, al menos, de 10.000 daltons o puede variar de 50.000 a 250.000 daltons o de 75.000 a 150.000 daltons. A menudo, el M<sub>n</sub> es tal que una muestra inactivada presenta una viscosidad Mooney de goma (ML<sub>4</sub>/100 °C) de 2 a 150, más comúnmente de 2,5 a 125, incluso más comúnmente de 5 a 100 y, con máxima frecuencia, de 10 a 75.

Determinadas aplicaciones de uso final requieren polímeros que tengan propiedades que pueden ser difíciles de obtener o ineficaces mediante polimerizaciones (vivientes) por vía aniónica. Por ejemplo, en algunas aplicaciones pueden ser deseables polímeros diénicos conjugados que tengan un alto contenido de enlaces *cis*-1,4. Los polidienos se pueden preparar mediante procesos que usan catalizadores (en oposición a los iniciadores empleados en las polimerizaciones vivientes) y pueden mostrar características pseudovivientes.

Se conocen determinados tipos de sistemas catalizadores por ser útiles en la producción de 1,4-polidienos muy estereoespecíficos a partir de monómeros de dieno conjugado. Algunos sistemas catalizadores proporcionan preferiblemente *cis*-1,4-polidienos, mientras que otros proporcionan preferiblemente *trans*-1,4-polidienos, y el experto en la materia ordinario está familiarizado con ejemplos de cada tipo. La siguiente descripción se basa en un sistema catalizador particular específico para *cis*, aunque esto se proporciona simplemente a modo de ejemplo y no se considera de forma limitativa al procedimiento y a los compuestos de funcionalización.

Sistemas catalizadores ilustrativos pueden emplear metales lantánidos que se conocen por ser útiles para la polimerización de monómeros de dieno conjugado. Concretamente, pueden utilizarse sistemas catalizadores que incluyan un compuesto lantánido para proporcionar *cis*-1,4-polidienos a partir de uno o más tipos de dienos conjugados. Las composiciones catalizadoras preferidas basadas en lantánidos incluyen aquellas descritas en la patente US-6.699.813 y documentos de patente citados en la misma. Por conveniencia y para que sirva de referencia, se ofrece aquí una descripción condensada.

Las composiciones catalizadoras de lantánidos ilustrativas incluyen (a) un compuesto lantánido, un agente alquilante y un compuesto que contiene halógeno (aunque el uso de un compuesto que contiene halógeno es opcional cuando el compuesto lantánido y/o el agente alquilante contienen un átomo de halógeno); (b) un compuesto lantánido y un aluminóxano; o (c) un compuesto lantánido, un agente alquilante y un anión no coordinante o un precursor del mismo.

Pueden utilizarse varios compuestos lantánidos o mezclas de los mismos, preferiblemente los que son solubles en líquidos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos, aunque los compuestos lantánidos insolubles en hidrocarburos pueden suspenderse en el medio de la polimerización. Los compuestos lantánidos preferidos incluyen aquellos con, al menos, un átomo de Nd, La o Sm o aquellos que incluyen didimio. El (los) átomo(s) lantánido(s) de los compuestos lantánidos puede(n) estar en cualquiera de los distintos estados de oxidación, aunque el estado de oxidación +3 es el más común. Los compuestos lantánidos ilustrativos incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β-dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, oxihaluros, etc.

De forma convencional, el compuesto lantánido se utiliza junto con uno a más agentes alquilantes, es decir, compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. Convencionalmente, estos agentes son compuestos organometálicos de metales electropositivos tales como los metales de los grupos 1, 2 y 3. Los agentes alquilantes ilustrativos incluyen compuestos de organoaluminio y compuestos de organomagnesio. El primero incluye (1) compuestos que tienen la fórmula general AlR<sup>9</sup><sub>n</sub>X'<sub>3-n</sub> donde n es un entero comprendido de 1 a 3 inclusive, cada R<sup>9</sup> es independientemente un grupo orgánico monovalente (el cual puede contener heteroátomos tales como N, O, B, Si, S, P y similares) conectado con el átomo de Al mediante un átomo de C y cada X' es

independientemente un átomo de H, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido; y (2) aluminóxanos lineales o cíclicos oligoméricos, los cuales pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbilaraluminio con agua. El último incluye compuestos que tienen la fórmula general  $MgR^{10}_yX'^{2-y}$ , donde  $X'$  se define tal como se ha indicado anteriormente, y es un entero comprendido de 1 a 2 inclusive, y  $R^{10}$  es el mismo que  $R^9$ , excepto que cada grupo orgánico monovalente está conectado al átomo de Mg a través de un átomo de C.

Algunas composiciones catalizadoras contienen compuestos con uno o más átomos de halógeno lábiles. Los compuestos útiles que contienen halógeno incluyen halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos y mezclas de los mismos. Los compuestos que contienen halógeno son preferiblemente solubles en disolventes tales como los anteriormente descritos con respecto a los compuestos lantánidos, aunque los compuestos insolubles en hidrocarburos pueden suspenderse en el medio de la polimerización.

Otras composiciones catalizadoras contienen un anión no coordinante o un precursor de anión no coordinante. Los aniones no coordinantes ilustrativos incluyen aniones de tetraarilborato, en concreto, aniones de tetraarilborato fluorados y compuestos iónicos que contienen aniones no coordinantes y un contracatión (p. ej., tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio). Los precursores de anión no coordinante ilustrativos incluyen compuestos de boro que incluyen grupos aceptores de electrones fuertes.

Las composiciones catalizadoras de este tipo tienen una actividad catalítica muy elevada para la polimerización de dienos conjugados en polidienos estereoespecíficos en un amplio intervalo de concentraciones y proporciones, aunque los polímeros que tienen las propiedades más deseables se obtienen convencionalmente a partir de sistemas que emplean un intervalo relativamente estrecho de concentraciones y proporciones de ingredientes. Además, se cree que los ingredientes catalizadores interactúan para formar una especie catalizadora activa, de modo que la concentración óptima para cualquier ingrediente puede depender de las concentraciones de los demás ingredientes. Se considera que las siguientes proporciones molares son relativamente ilustrativas para una diversidad de sistemas distintos basados en los ingredientes anteriores:

un agente alquilante respecto a compuesto lantánido (agente alquilante/Ln) de 1:1 a 200:1, preferiblemente, de 2:1 a 100:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1;

un compuesto que contiene halógeno respecto a un compuesto lantánido (átomo halógeno/Ln) de 1:2 a 20:1, preferiblemente de 1:1 a 10:1, más preferiblemente de 2:1 a 6:1;

un aluminóxano respecto al compuesto lantánido, específicamente equivalentes de átomos de aluminio del aluminóxano respecto a equivalentes de átomos de lantánido en el compuesto lantánido (Al/Ln): de 10:1 a 50.000:1, preferiblemente de 75:1 a 30.000:1, más preferiblemente de 100:1 a 1.000:1; y

un anión no coordinante o precursor respecto a un compuesto lantánido (An/Ln): de 1:2 a 20:1, preferiblemente de 3:4 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1.

El peso molecular de los polidienos producidos con catalizadores basados en lantánido puede controlarse regulando la cantidad de catalizador y/o las cantidades de las concentraciones de cocatalizador dentro del sistema catalizador. En general, aumentando las concentraciones de catalizador y cocatalizador se reduce el peso molecular de los polidienos resultantes, aunque los polidienos de peso molecular muy bajo (p. ej., polidienos líquidos) requieren concentraciones de catalizador extremadamente elevadas, por lo que se necesita la eliminación de los residuos de catalizador del polímero para evitar efectos adversos tales como el retraso de la velocidad de curado con sulfuro. La inclusión de uno o más compuestos que contienen Ni a las composiciones catalizadoras basadas en lantánido permite, de forma ventajosa, una fácil regulación del peso molecular del polidieno resultante sin efectos negativos significativos en la actividad catalizadora y la microestructura del polímero. Pueden emplearse varios compuestos que contienen Ni o mezclas de los mismos, con preferencia dada a aquellos que son solubles en disolventes hidrocarbonados tales como aquellos anteriormente descritos.

El átomo de Ni de los compuestos que contienen Ni puede estar en cualquiera de los distintos estados de oxidación, aunque los compuestos de Ni divalentes, en los que el átomo de Ni está en el estado de oxidación +2, son generalmente preferidos. Los compuestos de Ni ilustrativos incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos,  $\beta$ -dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, oxihaluros, compuestos de organoníquel (es decir, compuestos que contienen, al menos, un enlace C-Ni tales como, por ejemplo, niqueloceno, decametilniqueloceno, etc.) y similares.

La relación molar del compuesto que contiene Ni respecto al compuesto lantánido (Ni/Ln) oscila generalmente de 1:1000 a 1:1, preferiblemente de 1:200 a 1:2 y, más preferiblemente, de 1:100 a 1:5.

Estos tipos de composiciones catalizadoras pueden formarse utilizando cualquiera de los siguientes procedimientos:

(1) In situ. Los ingredientes catalizadores se añaden a una solución que contiene monómero y disolvente (o simplemente monómero en bruto). La adición puede realizarse de forma escalonada o de forma simultánea. En el

caso de esta última, se añade primero preferiblemente el agente alquilante seguido de, en orden, el compuesto lantánido, el compuesto que contiene níquel (si se usa), y (si se usa) el compuesto que contiene halógeno o el anión no coordinante o el precursor de anión no coordinante.

5 (2) Previamente mezclados. Los ingredientes se pueden mezclar fuera del sistema de polimerización, generalmente a una temperatura de aproximadamente -20°C a 80°C, antes de ser introducidos en el (los) monómero(s) de dieno conjugado.

10 (3) Formados previamente en presencia del (de los) monómero(s). Los ingredientes catalizadores se mezclan en presencia de una pequeña cantidad de monómero(s) de dieno conjugado a una temperatura de aproximadamente -20°C a 80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado puede oscilar de 1 a 500 moles, preferiblemente, de 5 a 250 moles y, más preferiblemente, de 10 a 100 moles, por mol de compuesto lantánido. La composición catalizadora resultante se añade al (a los) monómero(s) de dieno conjugado restante(s) que debe polimerizarse.

(4) Procedimiento en dos etapas.

15 (a) El agente alquilante se combina con el compuesto lantánido en ausencia del monómero de dieno conjugado o en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado, a una temperatura de aproximadamente -20° a 80 °C.

(b) La mezcla anterior y los componentes restantes se cargan de forma escalonada o de bien forma simultánea al resto del (de los) monómero(s) de dieno conjugado que debe polimerizarse.

20 (El compuesto que contiene Ni, si se usa, puede incluirse en cualquier etapa). Cuando una disolución de uno o más de los ingredientes catalizadores se prepara fuera del sistema de polimerización en los los métodos anteriores, se utiliza preferiblemente un disolvente orgánico o vehículo. Los disolventes orgánicos útiles incluyen los anteriormente mencionados.

25 La producción de cis-1,4-polidieno se logra polimerizando el monómero de dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición catalizadora. La concentración de catalizador total a emplear en la masa de polimerización depende de la conjugación de diversos factores tales como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y conversión deseada, el peso molecular deseado y muchos otros factores; por consiguiente, no se puede describir definitivamente una concentración de catalizador total específica excepto para decir que deberían utilizarse las cantidades catalíticamente eficaces de los ingredientes catalizadores respectivos. La cantidad del compuesto lantánido usada oscila generalmente de 0,01 a 2 mmol, preferiblemente de 0,02 a 1 mmol y, más preferiblemente, de 0,03 a 0,5 mmol por 100 g de monómero de dieno conjugado. Todos los demás ingredientes se añaden generalmente en cantidades que se basan en la cantidad de compuesto lantánido (véanse las diversas proporciones descritas previamente).

30

35 Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en un disolvente orgánico, es decir, como una polimerización en disolución o por precipitación en la que el monómero está en una fase condensada. Los ingredientes catalizadores están preferentemente solubilizados o suspendidos dentro del líquido orgánico. La cantidad (% en peso) de monómero presente en el medio de polimerización al inicio de la polimerización oscila generalmente del 3% al 80%, preferiblemente del 5% al 50% y, más preferiblemente, del 10% al 30%. (La polimerización también puede llevarse a cabo mediante polimerización en masa realizada tanto en una fase líquida condensada como en una fase gaseosa).

40 Independientemente de si se emplea un proceso en discontinuo, continuo o semicontinuo, la polimerización se realiza preferiblemente con una agitación de moderada a vigorosa en condiciones anaeróbicas proporcionadas por un gas protector inerte. La temperatura de polimerización puede variar ampliamente, aunque de forma convencional se emplea una temperatura de 20°C a 90°C; el calor puede eliminarse mediante enfriamiento externo y/o enfriamiento por evaporación del monómero o el disolvente. La presión de polimerización empleada puede variar ampliamente aunque, de forma convencional, se emplea una presión de aproximadamente 0,1 a 1 mPa.

45 Cuando se polimeriza el 1,3-butadieno, el cis-1,4-polibutadieno tiene generalmente un  $M_n$ , determinado por GPC utilizando patrones de poliestireno, de 5000 a 200.000 daltons, de 25.000 a 150.000 daltons o de 50.000 a 125.000 daltons. La polidispersidad de los polímeros generalmente oscila de 1,5 a 5,0, de forma típica, de 2,0 a 4,0.

Los polidienos resultantes pueden tener ventajosamente un contenido de enlaces cis-1,4 de al menos un 60%, al menos aproximadamente un 75%, al menos aproximadamente un 90% e incluso al menos aproximadamente un 95%, y un contenido de enlaces 1,2 inferior al 7%, inferior al 5%, inferior al 2% e incluso inferior al 1%.

50 Independientemente del tipo de proceso de polimerización empleado, en este punto la mezcla de reacción se conoce habitualmente como "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente alta.

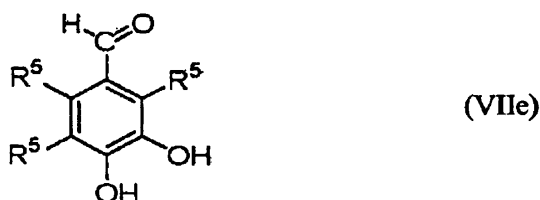
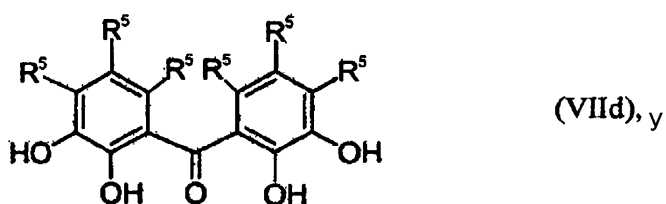
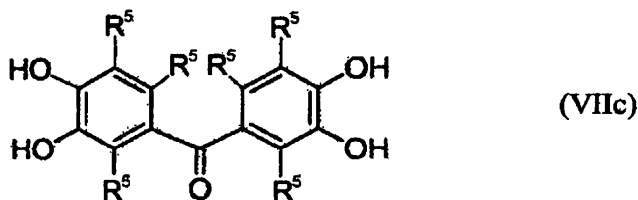
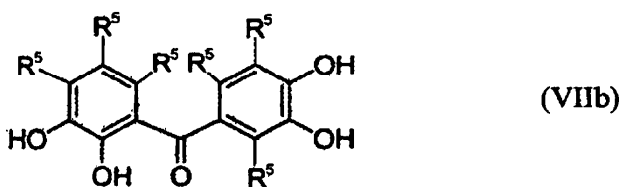
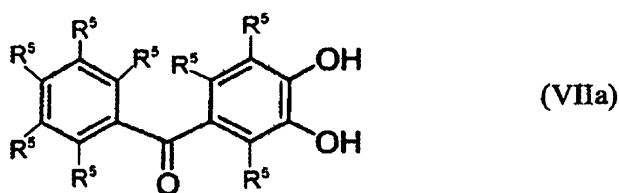
55 Se puede conseguir proporcionar una funcionalidad terminal del tipo anteriormente descrito en la fórmula (IV) funcionalizando el polímero antes de la inactivación, de forma ventajosa cuando se encuentra en el estado de cemento polimérico anteriormente descrito. Un método para efectuar esta funcionalización implica introducir en el cemento polimérico uno o más compuestos aromáticos que incluyan un grupo que pueda reaccionar con los

polímeros terminalmente activos, así como uno o más grupos hidroxilo o grupos hidrolizables (es decir, uno o más sustituyentes  $OR^4$ ) y dejar que tal(es) compuesto(s) reaccione(n) en el extremo de una cadena polimérica reactiva. En adelante, este tipo de compuesto se denominará compuesto de terminación.

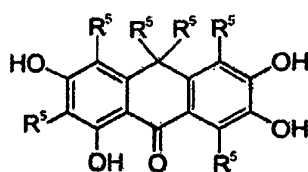
- 5 Cuando el compuesto de terminación incluye más de un sustituyente  $OR^4$ , cada uno puede estar en el mismo anillo del grupo arilo, o dos o más pueden estar en anillos distintos dentro del grupo arilo. Cuando el grupo arilo contiene tres o más sustituyentes  $OR^4$ , todos ellos pueden estar en el mismo anillo, dos de ellos pueden estar en un anillo y el (los) otro(s) en otro(s) anillo(s), o cada uno de ellos puede estar en anillos distintos.

- 10 Un grupo preferido de compuestos de terminación incluye aquellos con un grupo arilo que tienen al menos dos sustituyentes  $OR^4$  y, entre estos, se prefieren aquellos donde al menos dos de los sustituyentes  $OR^4$  están en el mismo anillo del grupo arilo. Entre los últimos, se prefieren, en concreto, aquellos con sustituyentes  $OR^4$  en las posiciones 3 y 4 del mismo anillo dentro del grupo arilo, preferiblemente, un grupo fenilo.

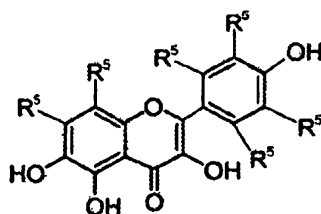
Los ejemplos de compuestos que pueden utilizarse para proporcionar una funcionalidad como la que se muestra en la fórmula (IV) incluyen aquellos con las siguientes fórmulas generales:



- 15 donde cada  $R^5$  es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo o más preferiblemente un grupo alquilo  $C_1$ - $C_3$ . En determinadas realizaciones, todos los  $R^5$  pueden ser H. Además de lo anterior, dos o más grupos  $R^5$  juntos pueden formar otro anillo como, por ejemplo, antronas y flavonas:

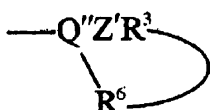


(VII f), o



(VII g).

Comparando las fórmulas (VII f) y (VII g) con la fórmula (IV) anterior, se puede ver que, en la funcionalidad terminal representada mediante la fórmula (IV),  $R^6$  y una parte de  $R^3$  pueden estar unidos de forma que junto con el (los) átomo(s) a los cuales están unidos cada uno (directa o indirectamente) forman un anillo que está unido o condensado con el grupo arilo  $R^3$ . Esto puede representarse gráficamente mediante la fórmula general

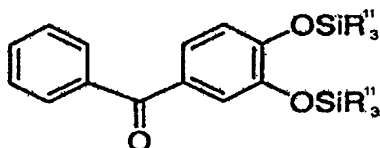


(IV b)

donde cada una de las variables se define como anteriormente.

Lo anterior debe considerarse de modo ilustrativo y no limitativo. Por ejemplo, cada uno de los compuestos representativos anteriores incluye grupos sustituyentes hidroxilo adyacentes (aunque la fórmula (VII f) incluye un anillo con sustituyentes hidroxilo no adyacentes) pero, como ya se ha descrito, no es necesario que los sustituyentes hidroxilo sean adyacentes. No se muestran específicamente en las fórmulas anteriores (VII a)-(VII g) pero se incluyen dentro del alcance de los compuestos útiles los que tienen grupos arilo distintos a grupos fenilo, los que tienen grupos arilo no directamente unidos al átomo de C carbonílico, los que tienen el átomo de C carbonílico unido a un átomo de S y no a O (es decir, análogos de tioceto), aquellos en los que Z' es distinto a un enlace simple y similares. Cuando  $R^3$  es distinto a un grupo fenilo, los grupos sustituyentes hidroxilo pueden estar en el mismo anillo o en distintos anillos; cuando están en más de un anillo, se prefiere que estén al menos algo próximos, es decir, directamente enlazados a átomos C del anillo, que están separados por no más de 4, preferiblemente 3, aún más preferiblemente 2, átomos del anillo distintos.

Además, como se ha sugerido anteriormente, no es necesario que el propio compuesto incluya grupos hidroxilo y, en lugar de esto, puede incluir grupos que sean fácilmente hidrolizables para proporcionar grupos hidroxilo tras la reacción. Los compuestos protegidos generalmente tienen estructuras similares a aquellos descritos anteriormente con respecto a las fórmulas (VII a)-(VII g) con grupos OR en lugar de algunos o todos los grupos OH. A modo de ejemplo no limitativo, un compuesto protegido generalmente análogo al compuesto de fórmula (VII a), siendo todos los  $R^5$  H, puede representarse mediante



(VIII)

donde cada  $R^{11}$  es independientemente un grupo hidrocarbilo, p. ej.; un grupo alquilo lineal o ramificado. Se conciben variaciones similares a aquellas descritas anteriormente con respecto a los compuestos que contienen hidroxilo para los compuestos protegidos.

Cada uno de los compuestos representados mediante las fórmulas (VII a)-(VII g) y (VIII) incluye un grupo carbonilo. Los grupos carbonilo proporcionan puntos adecuados para reaccionar con cadenas de polímero carbaniónico y unirse a estas. Los ejemplos no limitativos de otros grupos reactivos potencialmente útiles incluyen aldehído, (tio)cetona, (tio)éster, di(tio)éster, amida, epoxi, halosilano y similares.

La reacción de estos tipos de compuestos con un polímero reactivo previamente preparado puede llevarse a cabo de forma relativamente rápida (de unos pocos minutos a unas pocas horas) a temperaturas moderadas (p. ej., de 0°C a 75°C).

La cantidad de estos compuestos a hacerse reaccionar con los polímeros reactivos previamente preparados puede variar ampliamente, dependiendo significativamente del grado de efecto deseado, de la cantidad de carga(s) no

convencional(es) empleada(s), de la proporción entre partículas de carga convencionales y no convencionales y similares. En función de la cantidad de cadenas poliméricas reactivas (generalmente determinada en base a los equivalentes de iniciador o catalizador), la cantidad de compuestos generalmente correspondientes a las fórmulas (VIIa)-(VIIg) y (VIII) puede oscilar de 1:10 a 5:4, generalmente de 1:5 a 9:8 y, de forma típica, de 1:2 a 1:1.

- 5 Pueden emplearse cantidades inferiores de compuestos de terminación del tipo que se acaba de describir en determinadas realizaciones de manera que se conserven algunos terminales de polímero reactivos para reaccionar con otros agentes de funcionalización que pueden añadirse antes, después o con los compuestos que se acaban de describir; este tipo de funcionalización múltiple puede evitarse, al menos hasta cierto punto, mediante el uso de iniciadores funcionales, como se ha discutido previamente. Además, al menos algunas realizaciones de polímeros que tienen funcionalidades definidas por las fórmulas (IV) y (IVb), así como los análogos protegidos, pueden mostrar una interactividad excelente con negro de carbón y sílice, evitando así la necesidad de reacciones de funcionalización múltiples.

15 Cuando no se emplea el anterior tipo de compuesto de terminación pero la macromolécula incluye al menos una unidad de funcionalización derivada de cualquiera o ambos del iniciador y/o de un monómero de fórmula tipo (V), la funcionalización adicional puede obtenerse a partir de la terminación con un compuesto que contiene un heteroátomo incluidos, pero sin limitarse a, Sn, Si y N. Ejemplos específicos de compuestos de terminación alternativos o adicionales incluyen 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), 3-bis(trimetilsilil)aminopropil-metildietoxisilano (APMDEOS), así como aquellos descritos en las patentes US-3.109.871, US-4.647.625, US-4.677.153, US-5.109.907 y US-6.977.281, y las referencias citadas en estas patentes y publicaciones posteriores que citan las mismas. Este tipo de funcionalización se describe abajo en los Ejemplos 20 73 a 75.

En este punto, el polímero resultante incluye uno o más tipos de meros de polieno y, al menos, una unidad de funcionalización con un grupo arilo que tiene, al menos, un sustituyente  $OR^4$  directamente enlazado. La(s) unidad(es) de funcionalización puede(n) derivar del compuesto de iniciación, el (los) monómero(s) o un compuesto de terminación. En determinados aspectos, se pueden incorporar más de una de las unidades de funcionalización y estas pueden obtenerse a partir de múltiples meros, a partir de un iniciador más uno o más meros, un grupo de terminación más uno o más meros, o a partir de las tres.

La identidad del resto  $R^4$  del sustituyente (es decir, tanto si es un átomo de H o un grupo protector) depende del origen de la unidad de la cual forme parte. Las unidades derivadas de un iniciador y/o monómeros tendrán grupos OR, mientras que las unidades derivadas de un compuesto de terminación pueden tener grupos OR u OH. Asegurar que la mayoría, preferiblemente todos, de los restos R, se convierten en átomos de H es deseable de forma convencional, de modo que se promueve la máxima interactividad con las partículas de carga (cuando el polímero se utiliza como parte de una composición de caucho). Las etapas de procesamiento (incluida la inactivación) descritas a continuación pueden ser suficientes para hidrolizar al menos algunos de los restos R, proporcionando así uno o más sustituyentes hidroxilo a uno o más grupos arilo dentro del polímero. Alternativamente, puede emplearse una etapa de reacción separada diseñada para promover una hidrólisis extensa, preferiblemente completa; a partir de la técnica modelo empleada en varios de los ejemplos siguientes, el experto en la técnica ordinario puede concebir otras reacciones potencialmente eficaces. Además, el experto en la técnica ordinario entiende que los grupos OR u OH, tanto si están presentes en un grupo  $R^1$ , grupo  $R^3$ , grupo  $R^6$  o en otro sitio, pueden someterse después a una reacción durante este procesamiento y/o formulación con uno o más tipos de cargas en forma de partícula (descritas abajo).

La inactivación puede llevarse a cabo agitando el polímero y un compuesto que contenga hidrógeno activo, como un alcohol o un ácido, hasta aproximadamente 120 minutos a temperaturas de 25°C a 150°C.

Se puede retirar disolvente del cemento polimérico inactivado por técnicas convencionales tales como secado por tambor, secado en extrusora, secado a vacío o similares, que se puede combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolvatación térmica, etc.; si se realiza coagulación, puede ser deseable el secado en estufa.

El polímero resultante se puede utilizar en una materia prima para banda de rodadura o se puede mezclar con cualquier materia prima de caucho para banda de rodadura empleada convencionalmente, incluido el caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, p. ej., uno o más homo- e interpolímeros que incluyen sólo unidades mero derivadas del polieno (p. ej., poli(butadieno), poli(isopreno) y copolímeros que incorporan butadieno, isopreno y similares), SBR, caucho de butilo, neopreno, 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 se mezclan uno o varios polímeros funcionalizados con uno o varios cauchos convencionales, las cantidades pueden variar de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 99% del caucho total, constituyendo el (los) caucho(s) convencional(es) el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en buena medida del grado de reducción de histéresis deseado.

De forma convencional, se cargan los compuestos elastoméricos hasta una fracción en volumen, la cual es el volumen total de carga(s) añadido dividido por el volumen total de la materia prima elastomérica, del 25%; en consecuencia, las cantidades convencionales (combinadas) de cargas de refuerzo son de 30 a 100 phr.

Los materiales de negro de carbón potencialmente útiles incluyen, pero sin limitarse a los mismos, negros de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, ejemplos de negros de carbón 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 de conducción y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de éstos. Se prefieren negros de carbón que tienen una superficie (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente, al menos, aproximadamente 35 m<sup>2</sup>/g; se pueden determinar los valores de superficie por ASTM D-1765. Los negros de carbón pueden estar en forma peletizada o de masa floculenta no peletizada, aunque se puede preferir negro de carbón no peletizado para uso en ciertas mezcladoras.

La cantidad de negro de carbón históricamente utilizada ha sido de hasta 450 partes por peso (pp) por 100 partes de polímero (phr), siendo normal de 5 a 40 phr. Para determinadas formulaciones extendidas en aceite, la cantidad de negro de carbón ha sido incluso mayor, p. ej., del orden de 80 phr.

También se utiliza habitualmente sílice amorfa (SiO<sub>2</sub>) como carga. De forma convencional, las sílices se producen mediante reacción química en agua, a partir de la cual se precipitan como partículas esféricas ultrafinas que se asocian fuertemente en agregados y que, a su vez, se combinan no tan fuertemente en aglomerados. El área de superficie proporciona una medida fiable del carácter de refuerzo de diferentes sílices; considerándose generalmente útiles áreas de superficies BET (véase Brunauer y col., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, págs. 309 y sigs.) inferiores a 450 m<sup>2</sup>/g, habitualmente entre 32 y 400 m<sup>2</sup>/g y, de forma convencional, de 100 a 250 m<sup>2</sup>/g. Los suministradores comerciales de sílice incluyen PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, Pensilvania), Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp., (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey) y J. M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

Cuando se emplea sílice como carga de refuerzo, es habitual añadir un agente de acoplamiento como, por ejemplo, un silano, de manera que se asegure buena mezcla en, e interacción con, el (los) elastómero(s). En general, la cantidad de silano que se añade oscila entre el 4 y el 20%, con respecto al peso de carga de sílice presente en el compuesto. Los agentes de acoplamiento pueden presentar una fórmula general de A-T-G, en la que A representa un grupo funcional capaz de unirse física y/o químicamente con un grupo sobre la superficie de la carga de sílice (p. ej., grupos silanol superficiales); T representa un grupo hidrocarbonado de unión y G representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p. ej., mediante un enlace que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcóxidos silanos polisulfurizados (véanse, por ejemplo, las patentes US-3.873.489, US-3.978.103, US-3.997.581, US-4.002.594, US-5.580.919, US-5.583.245, US-5.663.396, US-5.684.171, US-5.684.172, US-5.696.197, etc.) o poliorganosiloxanos que llevan las funcionalidades G y A mencionadas previamente. Se puede usar la adición de un agente auxiliar de procesamiento para reducir la cantidad de silano empleada; véase, p. ej., la patente US-6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como agentes auxiliares de elaboración. Las cargas adicionales útiles como agentes auxiliares de procesamiento incluyen cargas minerales, tales como la arcilla (silicato de aluminio hidratado), el talco (silicato de magnesio hidratado) y la mica, así como cargas no minerales tales como la urea y el sulfato de sodio. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también pueden ser útiles otras variantes. Las cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta 40 phr, de forma convencional, hasta 20 phr.

La sílice se emplea habitualmente en cantidades de hasta 100 phr, de forma convencional, de ~5 a 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad que pueden impartir tales cargas. Cuando también se usa negro de carbón, se puede disminuir la cantidad de sílice a tan solo 1 phr; a medida que disminuye la cantidad de sílice, se pueden emplear cantidades menores de agentes auxiliares de procesamiento más silano, si lo hubiera.

Una o más cargas no convencionales que tienen energías libres interfaciales relativamente elevadas, es decir, valores de energía libre superficial en agua ( $\gamma_{pi}$ ) se usan preferiblemente junto con, o en lugar de, negro de carbón y/o sílice. El término "relativamente elevado" puede definirse o caracterizarse de diversas formas tales como, p. ej., superior que la de la interfaz agua-aire, preferiblemente en varios múltiplos (p. ej., al menos 2x, al menos 3x o incluso al menos 4x) de este valor; al menos varios múltiplos (p. ej., al menos 2x, al menos 3x, al menos 4x, al menos 5x, al menos 6x, al menos 7x, al menos 8x, al menos 9x o incluso al menos 10x) del valor  $\gamma_{pi}$  para sílice amorfa; en términos absolutos tales como, p. ej., al menos 300, al menos 400, al menos 500, al menos 600, al menos 700, al menos 750, al menos 1.000, al menos 1500 y al menos 2000 mJ/m<sup>2</sup>; en intervalos tales como, p. ej., de 300 a 5000 mJ/m<sup>2</sup>, de 350 a 4000 mJ/m<sup>2</sup>, de 400 a 5000 mJ/m<sup>2</sup>, de 450 a 4000 mJ/m<sup>2</sup>, de 500 a 5000 mJ/m<sup>2</sup>, y varios subintervalos dentro de los anteriores y/u otras combinaciones de valores elevados y bajos; y similares.

Ejemplos no limitativos de materiales de origen natural con energías libres interfaciales relativamente elevadas incluyen F-apatita, goethita, hematita, zincita, tenorita, gibbsita, cuarzo, caolinita, todas las formas de piritita y similares. Determinados óxidos complejos sintéticos también pueden mostrar este tipo de energía libre interfacial elevada.

De forma convencional, los anteriores tipos de materiales son más densos que el negro de carbón y la sílice amorfa; por consiguiente, sustituir una masa particular de negro de carbón o sílice con una masa igual de una carga no convencional dará lugar, de forma típica, a que un volumen mucho menor de carga global esté presente en un

compuesto dado. Como consecuencia, de forma típica, la sustitución se realiza en un mismo volumen, en oposición con el mismo peso, base.

5 En general, del 5% al 60% del (de los) material(es) de carga en forma de partícula convencional(es) pueden sustituirse por un volumen equivalente aproximadamente (0,8x a 1,2x) de partículas de carga no convencionales. En determinadas realizaciones, es suficiente con sustituir del 10% al 58% del (de los) material(es) de carga en forma de partícula convencional(es) por un volumen equivalente aproximadamente (0,85x a 1,15x) de otras partículas de carga; en otras realizaciones, es adecuado sustituir del 15% al 55% del (de los) material(es) de carga en forma de partícula convencional(es) por un volumen equivalente aproximadamente (0,9x a 1,1x) de otras partículas de carga; en aún otras realizaciones, puede ser preferible sustituir del 18% al 53% del (de los) material(es) de carga en forma de partícula convencional(es) por un volumen equivalente aproximadamente (0,95x a 1,05x) de otras partículas de carga.

10 Es posible superar o mejorar el problema de la desigualdad de peso empleando partículas no estándar. Por ejemplo, se pueden concebir partículas básicamente huecas de uno o más tipos de cargas no convencionales, así como partículas relativamente ligeras recubiertas de forma que tengan una superficie que incluya uno o más tipos de compuestos de carga no convencionales.

15 En general, las partículas de carga no convencionales pueden tener aproximadamente el mismo tamaño que las cargas convencionales empleadas en los compuestos. En otras palabras, no son necesarias ni partículas extremadamente grandes, como las empleadas en la patente US-5.066.702 previamente mencionada, ni partículas extremadamente pequeñas como las empleadas en la patente US-6.972.307 previamente mencionada. En general, se prefieren partículas relativamente pequeñas tanto para propósitos de refuerzo como para asegurar que un gran número de partículas estén disponibles en la superficie de la banda de rodadura.

20 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.

25 Todos los ingredientes se pueden mezclar con un equipo estándar tal como, por ejemplo, mezcladores Banbury o Brabender. De forma típica, la mezcla se produce en dos o más etapas. Durante la primera etapa (también conocida como etapa de la mezcla madre), de forma convencional, la mezcla empieza a temperaturas de 120°C a 130°C y aumenta hasta que se alcanza la denominada temperatura de caída, de forma convencional, 165 °C.

30 Cuando una formulación incluye cargas que no sean negro de carbón, a menudo se usa una etapa de molienda separada para la adición separada del(de los) componente(s) de silano. Esta etapa a menudo se realiza a temperaturas similares a, aunque a menudo ligeramente inferiores a, las empleadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, ascendiendo de 90°C a una temperatura de caída de 150°C.

35 Los compuestos de caucho de refuerzo se curan convencionalmente con una cantidad de 0,2 a 5 phr de uno o más agentes vulcanizantes conocidos como, por ejemplo, sistemas de curado a base de azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes vulcanizantes adecuados, se dirige al lector interesado a una revisión tal como la proporcionada en Kirk-Othmer, *Encyclopedia de Chem. Tech.*, 3ª ed., (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol. 20, págs. 365-468. Los agentes vulcanizantes, aceleradores, etc., se añaden en una etapa de mezclado final. Para evitar la combustión indeseable y/o el inicio prematuro de la vulcanización, esta etapa de mezclado se realiza a menudo a temperaturas más bajas, p. ej., comenzando de 60°C a 65°C y no yendo más allá de 105°-110°C.

40 A continuación se procesa la mezcla compuesta (p. ej., molida) en láminas antes de ser formada en alguna de las variedades de componentes y después vulcanizada, lo que sucede de forma típica a una temperatura de 5°C a 15°C más alta que las temperaturas máximas empleadas durante las etapas de mezclado, lo más habitualmente a 170°C.

Los siguientes ejemplos ilustrativos no limitativos proporcionan condiciones y materiales detallados que pueden ser útiles en la práctica de la invención que se acaba de describir.

### Ejemplos

45 En todos los ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio secos sellados previamente con recubrimientos de septo extraídos y tapones corona perforados con una purga de N<sub>2</sub> positiva.

Todos los ensayos de resonancia magnética nuclear (RMN) se realizaron en un espectrómetro Varian™ de 300 MHz (Varian, Inc.; Palo Alto, California).

50 Los datos que corresponden a “Caucho combinado” se determinaron usando el procedimiento descrito por J.J. Brennan y col., *Rubber Chem. and Tech.*, **40**, 817 (1967).

El ensayo de fluencia en frío se realizó utilizando un aparato Scott™. Las muestras se prepararon por presión de fundido de 2,5 g de polímero a 100°C, durante 20 minutos, en un molde utilizando una prensa precalentada. Las muestras cilíndricas resultantes, que tenían un grosor uniforme de ~12 mm, se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de retirarlas del molde. Las muestras se colocaron individualmente bajo el peso de un peso calibrado de 5 kg. Se realizaron



los ensayos durante ~30 min para muestras de SBR y ~8 min para muestras de polibutadieno (medido desde el momento en que se libera el peso), registrándose el grosor de la muestra en función del tiempo. El grosor de la muestra al concluir el tiempo adecuado (~30 min u ~8 min) generalmente se considera que es un indicador aceptable de la resistencia de la fluencia en frío.

- 5 Los valores de viscosidad Mooney (ML<sub>1+4</sub>) se determinaron con un viscosímetro Mooney Alpha Technologies™ (rotor grande) utilizando un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de ensayo de cuatro minutos; las propiedades mecánicas de tracción se determinaron utilizando el procedimiento estándar descrito en ASTM-D412; los datos del efecto Payne ( $\Delta G'$ , es decir, la diferencia entre  $G'$  al 0,25% de tensión y al 14% de tensión) y de histéresis ( $\tan \delta$ ) se obtuvieron a partir de experimentos dinámicos realizados a 60°C y 10 Hz (barrido de deformación) y al 2% de deformación y 10 Hz (barrido de temperatura). Con respecto a las propiedades de tracción,  $M_r$  es el módulo con el Y% de elongación,  $T_b$  es la resistencia a la tracción en el momento de rotura y  $E_b$  es el porcentaje de elongación en el momento de rotura.

Los ejemplos marcados con un “\*” se incluyen a modo de referencia.

A. Ejemplos 1-33 (terminadores) \*

- 15 En estos ejemplos, se utilizaron estireno (33% en hexano), hexano, n-butillitio (1,60 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (solución 1,6 M en hexano, almacenada sobre CaH<sub>2</sub>) y una solución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) en hexano.

- 20 Los reactivos y materiales de partida comercialmente disponibles incluyeron los siguientes elementos, que se adquirieron todos en Sigma-Aldrich Co. (St. Luis, Misuri) y se usaron sin purificación adicional, salvo que se indique lo contrario en un ejemplo específico: 3,4-dihidroxibenzaldehído, 3,4-dihidroxibenzofenona, imidazol, t-butil(cloro)dimetilsilano, éter dietílico, NH<sub>4</sub>Cl, MgSO<sub>4</sub> (anhidro), THF, acetato de etilo, metilaluminoxano (MAO), hidruro de diisobutilaluminio, HMI, cloruro de dietilaluminio, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (DEAB) y fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF).

Los datos de los ensayos de la mayoría de los Ejemplos se realizaron en composiciones cargadas preparadas según las formulaciones que se muestran a continuación en la

- 25 Tabla 1a (óxido de titanio, rutilo),  
 Tabla 1b (negro de carbón e hidróxido de aluminio),  
 Tabla 1c (negro de carbón y óxido de titanio) y  
 Tabla 1d (negro de carbón).

- 30 El óxido de titanio utilizado en estas formulaciones fue TiO<sub>2</sub> estabilizado en alúmina Tronox™ CR-834 con un tamaño de partícula de ~0,17 µm y una gravedad específica de ~4,2 (Tronox Inc.; Ciudad de Oklahoma, Oklahoma), y el hidróxido de aluminio utilizado fueron partículas de Al(OH)<sub>3</sub> Hydral™ PGA-HD con un diámetro de partícula medio de ~1 µm y una densidad de 2,42 g/cm<sup>3</sup> (Almatis, Inc.; Leetsdale, Pensilvania). En estas (y en tablas posteriores similares), *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenilendiamina (6PPD) actúa como antioxidante, y 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MBTS), *N*-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS) y *N,N'*-difetil-guanidina (DPG) actúan como aceleradores. El aceite negro es un aceite de extensión  
 35 que contiene una cantidad relativamente baja de compuestos aromáticos policíclicos (PCA, por sus siglas en inglés).

Tabla 1a: Formulación del compuesto, titanio

<b><i>Mezcla madre</i></b>	<b><i>Cantidad (phr)</i></b>
polímero sintético	100
TiO <sub>2</sub>	116,7
6PPD	1
ácido esteárico	2
<b><i>Final</i></b>	
azufre	1,3
ZnO	3
TBBS	1
MBTS	1
DPG	0,5
<b>TOTAL</b>	<b>226,5</b>

## ES 2 551 103 T3

Tabla 1b: Formulación del compuesto, negro de carbón e hidróxido de aluminio

<b><u>Mezcla madre</u></b>	<b><u>Cantidad (phr)</u></b>
polímero sintético	100
negro de carbón (tipo N339)	25
Al(OH) <sub>3</sub>	33,6
6PPD	1
ácido esteárico	2
<b><u>Final</u></b>	
azufre	1,5
ZnO	3
MBTS	1
DPG	0,5
<b>TOTAL</b>	167,6

Tabla 1c: Formulación del compuesto, negro de carbón y titanio

<b><u>Mezcla madre</u></b>	<b><u>Cantidad (phr)</u></b>
polímero sintético	100
negro de carbón (tipo N339)	25
TiO <sub>2</sub>	58,3
6PPD	1
ácido esteárico	2
<b><u>Final</u></b>	
azufre	1,3
ZnO	3
TBBS	1
MBTS	1
DPG	0,5
<b>TOTAL</b>	193,1

Tabla 1d: Formulación del compuesto, negro de carbón

<b><u>Mezcla madre</u></b>	<b><u>Cantidad (phr)</u></b>
polímero sintético	80
poliisopreno	20
negro de carbón (tipo N343)	50
cera	2
6PPD	1
ácido esteárico	2
aceite negro	10
<b><u>Final</u></b>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
MBTS	0,5
TBBS	0,5
DPG	0,3
<b>TOTAL</b>	170,3

*\*Ejemplo 1: Síntesis de 3,4-bis(terc-butildimetilsililoxi)benzofenona*

En un matraz seco bajo nitrógeno se cargaron ~6,0 g de 3,4-dihidroxibenzofenona, ~6,3 g de trietilamina, ~0,14 g de 4-(dimetilamino)piridina y 30 ml de DMF. A continuación, se añadió gota a gota una disolución de ~9,3 g de terc-butil(cloro)dimetilsilano en 30 ml de DMF.

- 5 La mezcla de reacción se agitó durante ~4 horas a temperatura ambiente antes de verterla en ~100 ml de hexano y ~30 ml de una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl. La fase orgánica se lavó tres veces con porciones de 50 ml de agua y se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro.

Después se eliminó el disolvente, se separó el residuo mediante una columna ultrarrápida de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (85:15 v/v) como eluyente. Se obtuvieron aproximadamente 11,5 g (93% de rendimiento) de un sólido blanco. El análisis espectroscópico de RMN de protón y <sup>13</sup>C confirmó que el producto era 3,4-bis(terc-butildimetilsililoxi)benzofenona (BTBDMSBP).

*\*Ejemplo 2: Síntesis de 3,4-bis(terc-butildimetilsililoxi)benzaldehído*

15 En un matraz seco bajo nitrógeno se cargaron ~10,0 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, ~16,1 g de trietilamina, ~0,35 g de 4-(dimetilamino)piridina y 60 ml de DMF. A continuación, se añadió gota a gota una disolución de ~24,0 g de terc-butil(cloro)dimetilsilano en 60 ml de DMF.

La mezcla de reacción se agitó durante ~4 horas a temperatura ambiente antes de verterla en ~200 ml de hexano y ~100 ml de una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl. La fase orgánica se lavó tres veces con porciones de 100 ml de agua y se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro.

20 Después se eliminó el disolvente, se separó el residuo mediante una columna ultrarrápida de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (95:5 v/v) como eluyente. Se obtuvieron aproximadamente 25,5 g (96% de rendimiento) de un sólido blanco. El análisis espectroscópico de RMN de protón y <sup>13</sup>C confirmó que el producto era 3,4-bis(terc-butildimetilsililoxi)benzaldehído (BTBDMSBP).

*\*Ejemplos 3-5: Copolímeros de estireno/butadieno*

25 A un reactor purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 1,39 kg de hexano, 0,37 kg de disolución de estireno y 2,27 kg de disolución de butadieno (21,6% en peso en hexano). Se cargó el reactor con 3,19 ml de una solución de n-butillitio, seguido de 1,13 ml de una disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y se dejó continuar la polimerización durante ~75 minutos. El cemento polimérico se enfrió a temperatura ambiente antes de inactivarlo en isopropanol que contenía 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y luego se secó en tambor. Esto se designa como Ejemplo 3 a continuación.

30 Básicamente, se repitió la polimerización anterior; sin embargo, antes de la coagulación, se añadieron al reactor 6,0 ml de una solución 0,83 M de BTBDMSBP (del Ejemplo 1) en hexano, y el cemento polimérico se agitó durante otros ~30 minutos a 50 °C antes de dejarlo enfriar a temperatura ambiente. El cemento polimérico se transfirió a una botella purgada con N<sub>2</sub>, a la cual se añadieron ~130 ml de una solución de TBAF (0,23 M en THF). La botella se hizo rotar durante ~4 horas en un baño de agua a 25°C y luego otros ~30 minutos en un baño de agua a 50°C. A continuación, se coaguló el contenido de la botella y se secó en tambor como se ha indicado anteriormente. Esto se especifica en el Ejemplo 4 siguiente.

40 De nuevo, básicamente se repitió la polimerización, con la excepción de que se utilizaron ~2,24 kg de una solución de butadieno de 21,9% en peso. Antes de la coagulación, se añadieron al reactor 4,9 ml de una solución 1,0 M de BTBDMSBA (del Ejemplo 2) en hexano y el cemento polimérico se trató de forma similar al del Ejemplo 4. Esto se designa, a continuación, como Ejemplo 5.

Las propiedades de estos copolímeros de estireno/butadieno se resumen en la siguiente tabla. Los pesos moleculares se determinaron mediante GPC utilizando patrones de SBR, y el contenido de enlaces 1,2 se determinó a partir de espectroscopia <sup>1</sup>H de HMR.

Tabla 2: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 3-5

	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
M <sub>n</sub> (kg/mol)	109,5	110,0	120,3
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,05	1,08	1,12
T <sub>g</sub> (°C)	-38,4	-38,4	-39,2
contenido de estireno (%)	21,0	20,9	21,1
contenido de enlace 1,2 (%)	49,1	49,0	48,6

*\*Ejemplos 6-11: Composiciones cargadas*

Los polímeros de los Ejemplos 3-5 se utilizaron con la formulación mostrada arriba en la Tabla 1a para proporcionar composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados a continuación como Ejemplos 6-8.

5 Los mismos polímeros se utilizaron con la formulación anteriormente mostrada en la Tabla 1b para proporcionar composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados a continuación como Ejemplos 9-11.

El mezclado de cada compuesto (es decir, composición cargada) se realizó con un mezclador interno Brabender™ de 65 g. Tras la vulcanización a alta presión a temperatura elevada, se determinaron las propiedades físicas de los compuestos, y los resultados se resumen a continuación en la Tabla 3.

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

	6	7	8	9	10	11
<i>Formulación del compuesto</i>	—Tabla 1a—			—Tabla 1b—		
<i>Polímero utilizado (n.º ejemplo)</i>	3	4	5	3	4	5
Dureza Shore A a 23 °C	40,7	48,5	48,8	57,3	58,1	57,4
Recuperación a 50°C	49,8	63,8	64,8	46,0	55,0	55,4
<i>Ensayo de tracción, 23 °C</i>						
Módulo, 50% de deformación (MPa)	0,589	1,068	1,108	1,670	1,861	1,804
Módulo, 100% de deformación (MPa)	0,779	1,915	2,034	2677	3,682	3,649
Módulo, 200% de deformación (MPa)	1,233	4,182	4,783	5,068	7,723	8,021
Módulo, 300% de deformación (MPa)	1,919	5,988	7,115	8,137	12,847	13,115
T <sub>b</sub> (MPa)	3,4	6,9	8,4	10,3	16,2	14,9
E <sub>b</sub> (%)	415,2	346,3	359,8	354,0	355,7	327,8
<i>Barrido de temperatura, 10 Hz</i>						
Temp., a pico tan δ (°C)	-21,12	-20,36	-20,79	-20,04	-19,41	-19,83
G' a -20°C y 0,20% de deformación (MPa)	50,8	23,3	20,1	104,0	59,6	49,2
<i>Barrido de deformación, 60°C y 10 Hz</i>						
G' a 6,96% de deformación (MPa)	1,34	1,44	1,48	2,12	2,11	2,08
tan δ a 6,96% de deformación	0,125	0,0585	0,0557	0,172	0,0835	0,0799

10 En relación a los Ejemplos 6 y 9 (controles no funcionalizados), respectivamente, los Ejemplos 7-8 y 10-11 mostraron unos valores de dureza Shore A a temperatura ambiente significativamente mayores, unos valores de recuperación significativamente mayores a 50°C (que corresponden, en general, a la reducción de la histéresis),  
 15 unas mejores fuerzas de tracción a temperatura ambiente, unos valores de módulo inferiores a -20°C (que corresponden, en general, a una mejor tracción en hielo), unos módulos elásticos mayores a 60°C y una elevada deformación (que corresponde en general a un mejor comportamiento de manipulación) y una pérdida de tangente significativamente menor a 60°C (que corresponde, en general, a una reducción de la histéresis).

*\*Ejemplos 12-14: Copolímeros de estireno/butadieno iniciados funcionalmente*

20 A un reactor purgado con N<sub>2</sub>, equipado con un agitador se añadieron 1,39 kg de hexano, 0,37 kg de disolución de estireno y 2,27 kg de disolución de butadieno (21,6% en peso en hexano). El reactor se cargó con 1,62 ml de HMI 3,0 M en tolueno y 3,19 ml de una solución de n-butillitio seguido de 1,13 ml de solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y se dejó continuar la polimerización durante ~60 minutos. El cemento polimérico se enfrió a temperatura ambiente antes de ser inactivado y secado en tambor, como se ha descrito previamente. Esto se especifica en el Ejemplo 12 siguiente.

25 Básicamente, se repitió la polimerización anterior; sin embargo, la polimerización se dejó evolucionar durante ~75 minutos a 50°C y, antes de la coagulación, se añadió al reactor 6,0 ml de una solución 0,83 M de BTBDMSP (del Ejemplo 1) en hexano y el cemento polimérico se agitó durante otros ~30 minutos a 50°C antes de dejarlo enfriar a temperatura ambiente. El cemento polimérico se transfirió a una botella purgada con N<sub>2</sub>, a la cual se añadieron ~130 ml de una solución de TBAF (0,23 M en THF). La botella se hizo rotar durante ~4 horas en un baño de agua a 25°C

seguido de otros ~30 minutos en un baño de agua a 50°C. A continuación, se coaguló el contenido de la botella y se secó en tambor, como se ha descrito anteriormente. Esto se especifica en el Ejemplo 13 siguiente.

- 5 La polimerización y el procesado descrito en relación con el Ejemplo 13 básicamente se repitió de nuevo, con la excepción de que se utilizaron ~2,24 kg de solución al 21,9% en peso de butadieno y, antes de la coagulación, se añadieron al reactor 4,9 ml de una solución 1,0 M de BTBDMSBA (del Ejemplo 2) en hexano. Esto se especifica en el Ejemplo 14 siguiente.

Las propiedades de estos copolímeros se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 4: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 12-14

	12	13	14
M <sub>n</sub> (kg/mol)	106,4	112,7	116,7
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,06	1,14	1,14
T <sub>g</sub> (°C)	-38,1	-38,7	-40,6
contenido de estireno (%)	21,8	21,5	20,5
contenido de enlace 1,2 (%)	48,0	48,4	47,7

*\*Ejemplos 15-20: Composiciones cargadas*

- 10 Los polímeros de los Ejemplos 12-14 se utilizaron con la formulación anteriormente mostrada en la Tabla 1c para proporcionar composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados a continuación como Ejemplos 15-17.

Los mismos polímeros se utilizaron con la formulación mostrada arriba en la Tabla 1b para proporcionar otras composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados a continuación como Ejemplos 18-20.

- 15 El mezclado, la vulcanización y los ensayos de estas composiciones cargadas se llevaron a cabo de forma similar a aquellas descritas arriba en relación con los Ejemplos 6-11. Las propiedades físicas se resumen, a continuación, en la Tabla 5.

Tabla 5: Datos de ensayos de los Ejemplos 15-20

	15	16	17	18	19	20
<i>Formulación del compuesto</i>	—Tabla 1c—			—Tabla 1b—		
<i>Polímero utilizado (n° ejemplo)</i>	12	13	14	12	13	14
Dureza Shore A a 23 °C	53,1	57,1	58,0	55,8	59,3	59,1
Recuperación a 50°C	54,6	60,0	61,0	52,0	56,2	56,4
<i>Ensayo de tracción, 23 °C</i>						
Módulo, 50% de deformación (MPa)	1,305	1,691	1,695	1,595	1,943	1,900
Módulo, 100% de deformación (MPa)	2,217	3,390	3,514	2,694	3,793	3,784
Módulo, 200% de deformación (MPa)	5,343	8,367	9,156	5,350	7,899	8,336
Módulo, 300% de deformación (MPa)	9,978	---	----	9,102	13,06	-
T <sub>b</sub> (MPa)	12,5	13,7	13,6	10,6	15,6	12,3
E <sub>b</sub> (%)	345,1	293,1	270,6	331,4	343,7	274,6
<i>Barrido de temperatura, 10 Hz</i>						
Temp., a pico tan δ (°C)	-22,87	-22,35	-23,59	-19,96	-19,87	-20,05
G' a -20°C y 0,20% de deformación (MPa)	40,7	31,4	22,1	63,1	55,6	34,6
<i>Barrido de deformación, 60°C y 10 Hz</i>						
G' a 6,96% de deformación (MPa)	1,91	2,18	2,08	1,99	2,28	2,18
tan δ a 6,96% de deformación	0,110	0,0741	0,0702	0,115	0,0735	0,0730

Los datos de la Tabla 5 muestran tendencias similares a aquellas que se han visto en relación con la Tabla 3.

*\*Ejemplo 21: Síntesis de 3,4-bis(trimetilsililoxi)benzaldehído*

En un matraz seco se cargaron ~4,83 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, ~4,80 g de imidazol y 50 ml de THF bajo nitrógeno. La solución se enfrió a -78 °C antes de añadir ~43,8 ml de una solución 1,6 M de n-butillitio gota a gota.

- 5 La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente antes de añadir gota a gota ~7,61 g de clorotrimetilsilano y, a continuación, se agitó la mezcla de reacción durante ~2 horas a temperatura ambiente.

Después de que el LiCl precipitara en el fondo del matraz, se utilizó inmediatamente el 3,4-bis(trimetilsililoxi)benzaldehído (BTMSBA) ~0,33 M como compuesto de terminación en los Ejemplos 26-27 siguientes.

*\*Ejemplos 22-27: Cis-1,4-polibutadienos*

- 10 Se prepararon los catalizadores añadiendo a las botellas secas, con tapón y bajo flujo de N<sub>2</sub> los siguientes ingredientes:

Tabla 6: Ingredientes catalizadores

		A	B	C	D
butadieno en hexano	% en peso	21,4	22,2	21,4	22,2
	cantidad (g)	1,6	3,0	3,6	3,6
MAO (1,51 M), ml		5,96	4,68	5,67	5,67
versatato de neodimio (0,050 M), ml		5,15	4,04	4,90	4,90
hidruro de diisobutilaluminio (1,0 M), ml		5,40	4,24	5,14	5,14
cloruro de dietilaluminio (1,0 M), ml		1,03	0,81	0,98	0,98

Las mezclas se maduraron durante 15 minutos a temperatura ambiente antes de utilizarlas en las siguientes polimerizaciones.

- 15 A un reactor purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 1,22 kg de hexano y 2,86 kg de disolución de butadieno (21,4% en peso en hexano). El reactor se cargó con la mezcla catalizadora A y la temperatura de la camisa se fijó a 60°C. La polimerización se dejó continuar durante ~60 minutos. El cemento polimérico se enfrió a temperatura ambiente antes de inactivarse y secarse en tambor, como se ha descrito previamente. Esto se designa a continuación como Ejemplo 22.

- 20 La polimerización anterior se repitió básicamente tres veces más. En la primera, se utilizaron 1,32 kg de hexano, 2,76 kg de disolución de butadieno (un 22,2% en peso en hexano), así como la mezcla catalizadora B. Esto se designa a continuación como Ejemplo 23.

En la segunda, se utilizó la mezcla catalizadora C y, antes de la coagulación, se añadió DEAB 0,5 M en tolueno (1,25 ml por 100 g de cemento polimérico) y se dejó reaccionar durante ~30 minutos en un baño de agua a 65°C. Esto se designa a continuación como Ejemplo 24.

- 25 En la tercera, se utilizaron 1,32 kg de hexano, 2,76 kg de disolución de butadieno (22,2% en peso en hexano), así como la mezcla catalizadora D. Tres partes separadas de cemento polimérico se transfirieron a botellas y se trataron como sigue antes de inactivarse y de secarse en tambor, como se ha descrito previamente.

- 30 Ejemplo 25: Se añadió BTBDMSBA (del Ejemplo 2) 1,0 M en hexano (0,3 ml por 100 g de cemento polimérico) y se dejó reaccionar con el cemento durante ~30 min en un baño de agua a 65°C antes de añadir una disolución de TBAF (1,0 M en THF, 0,7 ml por 100 g de cemento polimérico) y la botella se hizo rotar en un baño de agua a 25°C durante ~4 horas.

Ejemplo 26: Se añadió BTMSBA (del Ejemplo 21) 0,33 M en hexano (0,91 ml por 100 g de cemento polimérico) y se dejó reaccionar con el cemento ~30 min en un baño de agua a 65°C.

- 35 Ejemplo 27: Se añadió BTMSBA (del Ejemplo 21) 0,33 M en hexano (0,91 ml por 100 g de cemento polimérico) y se dejó reaccionar con el cemento durante ~30 min en un baño de agua a 65°C antes de añadir una disolución de HCl 1,0 M en isopropanol (1,0 ml por 100 g de cemento polimérico) y la botella se hizo rotar en un baño de agua a 50°C durante ~30 min.

Las propiedades de estos polibutadienos se resumen en la siguiente tabla. De nuevo, los pesos moleculares se determinaron mediante CPG, pero la microestructura de los polímeros se determinó mediante análisis espectroscópico IR. Los valores resistencia de flujo en frío se determinaron como se ha descrito anteriormente.

Tabla 7: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 22-27

	22	23	24	25	26	27
M <sub>n</sub> (kg/mol)	117,8	132,9	117,4	121,3	108,6	120,5
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2,14	2,18	2,16	2,22	2,49	2,25
ML <sub>1+4</sub> a 100 °C	28,2	45,7	27,9	41,6	50,6	33,7
flujo en frío (mm)	1,94	2,34	1,93	2,62	2,98	2,25
contenido de enlace cis-1,4 (%)	94,8	96,7	94,9	95,2	95,6	95,3
contenido de enlace trans-1,4 (%)	4,6	2,8	4,6	4,3	3,9	4,2
contenido de enlace 1,2 (%)	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5

*\*Ejemplos 28-33: Composiciones cargadas*

5 Los polímeros de los Ejemplos 22-27 se utilizaron con la formulación mostrada arriba en la Tabla 1d para proporcionar composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados, respectivamente, a como los Ejemplos 28-33 siguientes.

El mezclado, la vulcanización y los ensayos de estas composiciones cargadas se realizaron de forma similar a aquellas descritas arriba en relación con los Ejemplos 6-11, con las propiedades físicas resumidas en la siguiente tabla.

Tabla 8: Datos de ensayos de los Ejemplos 28-33

	28	29	30	31	32	33
<i>Polímero utilizado (n° ejemplo)</i>	22	23	24	25	26	27
ML <sub>1+4</sub> a 130 °C	53,5	71,2	54,9	70,7	65,0	60,5
<i>Ensayo de tracción, 23 °C</i>						
Módulo, 300% de deformación (MPa)	10,48	10,61	10,24	11,27	10,72	10,74
T <sub>b</sub> (MPa)	17,87	18,76	14,30	14,01	13,98	14,64
E <sub>b</sub> (%)	447	456	383	354	365	377
tan δ a 50°C, 3% de deformación, 15 Hz	0,1315	0,1137	0,1120	0,1013	0,1029	0,1034
Dynastat tan δ, 50 °C y 10 Hz	0,1123	0,0993	0,1008	0,0896	0,0885	0,0911

10 Los datos de la Tabla 8 muestran, entre otros, que los vulcanizados preparados con cis-1,4-polibutadienos funcionalizados con grupos arilo que incluyen sustituyentes hidroxilo directamente enlazados a átomos de carbono del anillo adyacente (Ejemplos 31-33) muestran una reducción bastante significativa de tan δ a 50°C (que corresponde a reducciones de la histéresis) en relación con los vulcanizados preparados a partir de polímeros de control no funcionalizados (Ejemplos 28-29) o incluso a partir de un polímero funcionalizado comparativo (Ejemplo 30).

*\* Ejemplos 34-50 (iniciadores)*

15 En estos ejemplos se utilizaron soluciones de butadieno (todas en hexano), estireno (33% en hexano), hexano, n-butilitio (n-BuLi, 1,60 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (solución 1,6 M en hexano, almacenado sobre CaH<sub>2</sub>) y una solución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.

Los reactivos y materiales de partida comercialmente disponibles incluyeron los siguientes elementos, todos los cuales se usaron sin purificación adicional a menos que se indique lo contrario en un ejemplo específico:

20 de Sigma-Aldrich Co.: 3,4-dihidroxibenzaldehído (97%), 1,3-propanoditio (99%), ácido *p*-toluensulfónico monohidratado (98,5%), acetato de etilo (99,5%) y 4-di(metilamino)piridina (DMAP, 99%) y

de ACROS Organics: cloruro de terc-butildimetilsililo (98%) y TBAF (1 M en THF, con ~5% de agua).

25 Los ensayos se realizaron en las composiciones cargadas preparadas según las formulaciones que se muestran en las Tablas 9a (una formulación en la que se emplea solo sílice como carga en forma de partícula) y 9b (una formulación en la que se emplea solo negro de carbón como carga en forma de partícula).

Tabla 9a: Composición para vulcanizados, carga de sílice

<b><u>Mezcla madre</u></b>	<b><u>Cantidad (phr)</u></b>
polímero sintetizado	80
poli(isopreno) (caucho natural)	20
sílice	52,5
cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilendiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite negro	10
<b><u>Re-molienda</u></b>	
sílice	2,5
silano	5
<b><u>Final</u></b>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	2,0
<i>N</i> -t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,7
<i>N,N'</i> -difenilguanidina	1,4
<b>TOTAL</b>	<b>183,05</b>

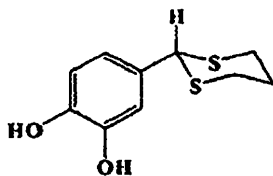
Tabla 9b: Composición para vulcanizados, carga de negro de carbón

<b><u>Mezcla madre</u></b>	<b><u>Cantidad (phr)</u></b>
polímero sintetizado	100
negro de carbón (tipo N343)	50
cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilendiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite negro	10
<b><u>Final</u></b>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	0,5
<i>N</i> -t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,5
<i>N,N'</i> -difenilguanidina	0,3
<b>TOTAL</b>	<b>170,25</b>

\*Ejemplo 34: 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)fenil-1,3-ditiano

- 5 A un matraz de 500 ml seco provisto de una barra agitadora magnética y un condensador de reflujo se añadieron 8,2 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, 1,6 g de ácido *p*-toluensulfónico monohidratado y 100 ml de THF, seguidos de 6 ml de 1,3-propanoditiol en 30 ml de THF. Esta mezcla se calentó a reflujo bajo nitrógeno durante ~12 horas. Después de enfriarla a temperatura ambiente, la mezcla se filtró, el filtrado se lavó dos veces con NaHCO<sub>3</sub> saturado (100 ml) y una vez con una solución saturada de NaCl (100 ml) antes de secarse sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro.
- 10 El disolvente se evaporó y el residuo se purificó utilizando cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 50% en hexano como disolvente de elución. Se obtuvo un producto aceitoso (13,3 g, 99% de rendimiento), y el análisis <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C RMN en CDCl<sub>3</sub> confirmó que la estructura era





A un matraz de 500 ml seco provisto de una barra agitadora magnética se añadieron 13,3 g de este ditiano, 0,5 g de DMAP, 100 ml de THF y 30 ml de trietilamina, seguido de una adición con jeringa de una solución de 18,7 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 50 ml de THF. Esta mezcla se dejó agitar (bajo nitrógeno) a temperatura ambiente, durante aproximadamente una hora. El sólido se eliminó mediante filtración de la mezcla y el disolvente se evaporó antes de purificar el filtrado utilizando cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 5% en hexano como disolvente de elución. Se obtuvo un sólido blanco (24,9 g, 92% de rendimiento), y el análisis  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  confirmó que este producto era 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)fenil-1,3-ditiano.

Los análogos 3,5-, 2,5-, 2,3-, etc., de 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)fenil-1,3-ditiano pueden prepararse de forma similar utilizando los correspondientes dihidroxibenzaldehídos. Además, puede prepararse 4-(terc-butildimetilsiloxi)fenil-1,3-ditiano utilizando 4-hidroxibenzaldehído como material de partida. Todos los benzaldehídos pueden obtenerse de un proveedor comercial como, por ejemplo, Sigma-Aldrich.

*\*Ejemplo 35: BTBDMSBA (alternativa a la síntesis del Ejemplo 2)*

A un matraz de 500 ml seco provisto de una barra agitadora magnética se añadieron ~8,2 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, ~0,5 g de DMAP, 100 ml de THF y 30 ml de trietilamina, seguido de adición con jeringa de una solución de ~19,0 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 50 ml de THF. Esta mezcla se dejó agitar (bajo nitrógeno) a temperatura ambiente, durante aproximadamente una hora. El sólido se eliminó mediante filtración de la mezcla y el disolvente se evaporó antes de purificar el filtrado utilizando cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 10% en hexano como disolvente de elución. Se obtuvo un semisólido aceitoso ceroso (21,3 g, 97% de rendimiento). El análisis  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN confirmó que el producto era BTBDMSBA.

*\*Ejemplo 36: SBR (control)*

A un reactor purgado con  $\text{N}_2$ , equipado con un agitador, se añadieron 1,47 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,60 kg de disolución de butadieno (20,9% en hexano). Se cargó el reactor con ~3,2 ml de una solución de n-BuLi seguida de 1,1 ml de una disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a  $50^\circ\text{C}$  y, después de ~30 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a  $\sim 64^\circ\text{C}$ . Después de ~30 minutos más, se vertió en gotas el cemento polimérico en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Este polímero se indica como muestra 36 en la Tabla 10 siguiente.

*\*Ejemplos 37-40: 3,4-di(terc-butildimetiloxi)fenil-1,3-ditiano como precursor iniciador*

A un reactor purgado con  $\text{N}_2$  similar al empleado en el Ejemplo 36 se añadieron 1,37 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,71 kg de disolución de butadieno (20,1% en hexano). El reactor se cargó con 5,9 ml de una disolución 1,0 M del ditiano del Ejemplo 34 en hexano seguido de 3,9 ml de una disolución de n-BuLi. Tras ~5 minutos, se añadieron 1,1 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a  $50^\circ\text{C}$  y, después de ~35 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de  $\sim 67^\circ\text{C}$ .

Después de ~30 minutos más, se transfirieron porciones del cemento polimérico a botellas de vidrio y se terminaron con

muestras 37 y 38 - isopropanol,

muestra 39 - BTBDMSBA (del Ejemplo 35), 1,0 M en hexano (utilizando una proporción 1:1 de átomos de benzaldehído respecto a Li) y

muestra 40 -  $\text{SnCl}_4$ , 0,25 M en hexano (utilizando una proporción 1:1 de Sn respecto a Li).

Cada muestra se agitó durante ~30 minutos más en un baño de agua a  $50^\circ\text{C}$ . Los grupos protectores de las muestras 5-7 se hidrolizaron a temperatura ambiente mediante reacción (~2 horas) con una disolución de TBAF (exceso molar de ~20% respecto a la cantidad calculada de grupos protectores).

Cada cemento polimérico se coaguló y se secó como en el Ejemplo 36.

Las propiedades de los polímeros de los Ejemplos 36-40 se resumen a continuación en la Tabla 10, donde  $M_p$  representa el peso molecular máximo.

Tabla 10: Propiedades de los polímeros

	36	37	38	39	40
M <sub>n</sub> (kg/mol)	134	98	99	102	137
M <sub>p</sub> (kg/mol)	144	103	103	103	109
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,05	1,11	1,14	1,18	2,18
T <sub>g</sub> (°C)	-37,7	-41,0	-41,1	-40,8	-41,4
% de acoplamiento	0	5,0	5,0	14,9	ancho

La muestra 39 mostró unos resultados de flujo en frío excelentes cuando fue sometida al procedimiento de ensayo anteriormente descrito.

*\*Ejemplos 41-50: Preparación y ensayos de los vulcanizados*

- 5 Utilizando las formulaciones de la Tabla 9a y 9b anteriores, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo a partir de las muestras 36-40. Los preparados a partir de la formulación de la Tabla 9a se denominan Ejemplos 41-45 respectivamente, mientras que los preparados a partir de la formulación de la Tabla 9b se denominan Ejemplos 46-50 respectivamente. Los compuestos se curaron durante ~15 minutos a 171°C.

- 10 Los resultados del ensayo de barrido de deformación se incluyen en las Tablas 11a y 11b, mientras que los resultados del ensayo de barrido de temperatura se incluyen en las Tablas 12a y 12b.

Tabla 11a: Resultados de los ensayos de barrido de tensión a 60 °C, Ejemplos 41-45

Tensión (%)	41 (muestra 36)		42 (muestra 37)		43 (muestra 38)		44 (muestra 39)		45 (muestra 40)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,249	0,0706	8,25	0,0648	7,79	0,0621	3,88	0,0449	3,42	0,0481	3,75
0,497	0,0859	7,73	0,0790	7,32	0,0676	3,79	0,0475	3,37	0,0514	3,69
0,745	0,0983	7,26	0,0917	6,87	0,0741	3,69	0,0508	3,32	0,0551	3,63
0,994	0,1081	6,88	0,1011	6,50	0,0795	3,59	0,0543	3,27	0,0579	3,57
1,243	0,1155	6,56	0,1082	6,21	0,0840	3,51	0,0573	3,22	0,0605	3,51
1,491	0,1208	6,30	0,1137	5,97	0,0877	3,43	0,0598	3,17	0,0627	3,46
1,739	0,1249	6,08	0,1182	5,76	0,0906	3,37	0,0620	3,13	0,0646	3,41
1,986	0,1282	5,89	0,1217	5,58	0,0930	3,31	0,0639	3,09	0,0662	3,37
2,238	0,1306	5,72	0,1247	5,42	0,0950	3,25	0,0654	3,05	0,0676	3,34
2,486	0,1329	5,57	0,1272	5,28	0,0965	3,20	0,0667	3,02	0,0688	3,30
2,734	0,1345	5,44	0,1292	5,15	0,0979	3,16	0,0678	2,99	0,0696	3,27
2,982	0,1361	5,32	0,1310	5,03	0,0992	3,12	0,0687	2,96	0,0705	3,23
3,231	0,1375	5,20	0,1324	4,92	0,1000	3,08	0,0694	2,93	0,0713	3,20
3,482	0,1385	5,10	0,1338	4,82	0,1007	3,04	0,0699	2,91	0,0718	3,18
3,729	0,1396	5,00	0,1350	4,73	0,1013	3,01	0,0705	2,88	0,0723	3,15
3,977	0,1406	4,91	0,1361	4,64	0,1020	2,97	0,0709	2,86	0,0726	3,12
4,225	0,1412	4,82	0,1368	4,56	0,1024	2,94	0,0713	2,84	0,0730	3,10
4,477	0,1418	4,74	0,1376	4,48	0,1028	2,91	0,0714	2,82	0,0732	3,08
4,725	0,1424	4,66	0,1385	4,41	0,1031	2,88	0,0718	2,80	0,0735	3,06
4,972	0,1430	4,59	0,1391	4,34	0,1033	2,86	0,0718	2,78	0,0736	3,03
5,469	0,1439	4,46	0,1400	4,21	0,1036	2,81	0,0722	2,74	0,0739	2,99
5,968	0,1444	4,33	0,1406	4,09	0,1040	2,76	0,0724	2,71	0,0741	2,96

ES 2 551 103 T3

Tensión (%)	41 (muestra 36)		42 (muestra 37)		43 (muestra 38)		44 (muestra 39)		45 (muestra 40)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
6,464	0,1448	4,22	0,1412	3,98	0,1042	2,72	0,0724	2,68	0,0742	2,92
6,964	0,1453	4,11	0,1415	3,88	0,1041	2,68	0,0725	2,65	0,0742	2,89
7,460	0,1453	4,01	0,1416	3,78	0,1043	2,64	0,0728	2,62	0,0743	2,86
7,962	0,1455	3,92	0,1418	3,69	0,1043	2,60	0,0727	2,59	0,0741	2,82
8,458	0,1454	3,84	0,1419	3,61	0,1040	2,57	0,0727	2,57	0,0741	2,80
8,958	0,1453	3,76	0,1416	3,53	0,1039	2,53	0,0726	2,54	0,0740	2,77
9,453	0,1452	3,69	0,1415	3,46	0,1036	2,50	0,0726	2,52	0,0737	2,74
9,950	0,1449	3,61	0,1412	3,39	0,1033	2,47	0,0723	2,49	0,0738	2,71
10,449	0,1448	3,55	0,1408	3,33	0,1031	2,44	0,0722	2,47	0,0736	2,69
10,946	0,1444	3,48	0,1405	3,27	0,1028	2,41	0,0721	2,45	0,0734	2,67
11,446	0,1440	3,42	0,1401	3,21	0,1026	2,39	0,0720	2,43	0,0733	2,64
11,943	0,1435	3,37	0,1397	3,16	0,1023	2,36	0,0717	2,41	0,0731	2,62
12,442	0,1433	3,31	0,1393	3,10	0,1020	2,34	0,0717	2,39	0,0730	2,60
12,940	0,1427	3,26	0,1390	3,06	0,1017	2,31	0,0715	2,37	0,0727	2,58
13,439	0,1422	3,21	0,1383	3,01	0,1013	2,29	0,0713	2,35	0,0726	2,56
13,933	0,1416	3,16	0,1377	2,96	0,1011	2,27	0,0712	2,33	0,0724	2,53
14,432	0,1415	3,12	0,1373	2,92	0,1008	2,24	0,0710	2,31	0,0722	2,51

Tabla 11b: Resultados de los ensayos de barrido de tensión a 60 °C, Ejemplos 46-50

Tensión (%)	46 (muestra 36)		47 (muestra 37)		48 (muestra 38)		49 (muestra 39)		50 (muestra 40)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,249	0,1046	5,72	0,0936	5,60	0,0872	3,36	0,0663	3,16	0,0702	3,18
0,497	0,1336	5,23	0,1176	5,20	0,0920	3,27	0,0706	3,10	0,0726	3,12
0,746	0,1584	4,81	0,1393	4,83	0,1000	3,18	0,0758	3,04	0,0769	3,07
0,995	0,1769	4,48	0,1584	4,51	0,1096	3,09	0,0819	2,98	0,0810	3,02
1,243	0,1902	4,22	0,1705	4,27	0,1155	3,01	0,0857	2,92	0,0848	2,96
1,490	0,1999	4,01	0,1805	4,07	0,1197	2,94	0,0899	2,88	0,0890	2,92
1,741	0,2070	3,85	0,1880	3,90	0,1239	2,89	0,0922	2,84	0,0924	2,87
1,987	0,2124	3,70	0,1950	3,75	0,1286	2,83	0,0949	2,79	0,0945	2,83
2,238	0,2163	3,58	0,1990	3,63	0,1313	2,78	0,0972	2,76	0,0973	2,79
2,485	0,2191	3,47	0,2024	3,53	0,1333	2,74	0,0994	2,73	0,0997	2,75
2,736	0,2211	3,38	0,2055	3,43	0,1352	2,70	0,1010	2,70	0,1020	2,72
2,984	0,2224	3,30	0,2073	3,35	0,1370	2,66	0,1019	2,67	0,1038	2,69
3,234	0,2232	3,22	0,2090	3,27	0,1381	2,63	0,1030	2,65	0,1049	2,66
3,481	0,2235	3,15	0,2094	3,21	0,1391	2,60	0,1035	2,62	0,1069	2,63
3,732	0,2237	3,09	0,2101	3,15	0,1390	2,58	0,1041	2,60	0,1080	2,61
3,978	0,2235	3,04	0,2111	3,09	0,1412	2,55	0,1048	2,58	0,1088	2,58

ES 2 551 103 T3

Tensión (%)	46 (muestra 36)		47 (muestra 37)		48 (muestra 38)		49 (muestra 39)		50 (muestra 40)	
	tan $\delta$	G' (MPa)	tan $\delta$	G' (MPa)	tan $\delta$	G' (MPa)	tan $\delta$	G' (MPa)	tan $\delta$	G' (MPa)
4,227	0,2232	2,99	0,2111	3,04	0,1408	2,52	0,1049	2,56	0,1100	2,56
4,479	0,2226	2,94	0,2099	2,99	0,1415	2,50	0,1051	2,55	0,1102	2,54
4,723	0,2219	2,90	0,2096	2,95	0,1416	2,48	0,1056	2,53	0,1115	2,52
4,972	0,2212	2,86	0,2101	2,91	0,1418	2,46	0,1045	2,51	0,1123	2,50
5,474	0,2194	2,78	0,2093	2,83	0,1414	2,42	0,1053	2,49	0,1127	2,46
5,970	0,2174	2,72	0,2072	2,77	0,1415	2,39	0,1054	2,46	0,1128	2,43
6,471	0,2153	2,66	0,2055	2,71	0,1415	2,36	0,1049	2,43	0,1135	2,40
6,965	0,2131	2,61	0,2025	2,66	0,1400	2,33	0,1041	2,41	0,1139	2,37
7,468	0,2109	2,56	0,2031	2,61	0,1396	2,30	0,1040	2,39	0,1130	2,34
7,964	0,2086	2,51	0,1988	2,57	0,1375	2,28	0,1031	2,37	0,1132	2,32
8,467	0,2066	2,47	0,1969	2,53	0,1383	2,26	0,1018	2,35	0,1130	2,30
8,958	0,2045	2,44	0,1959	2,49	0,1369	2,24	0,1020	2,34	0,1125	2,28
9,457	0,2025	2,40	0,1943	2,46	0,1360	2,22	0,1014	2,32	0,1122	2,26
9,951	0,2004	2,37	0,1909	2,43	0,1346	2,20	0,1005	2,30	0,1126	2,24
10,451	0,1986	2,34	0,1896	2,39	0,1345	2,18	0,0989	2,29	0,1115	2,22
10,950	0,1966	2,31	0,1879	2,37	0,1340	2,17	0,0991	2,28	0,1105	2,20
11,446	0,1949	2,29	0,1859	2,34	0,1336	2,15	0,0970	2,27	0,1104	2,19
11,947	0,1933	2,26	0,1838	2,32	0,1321	2,14	0,0970	2,25	0,1098	2,17
12,452	0,1915	2,24	0,1825	2,29	0,1307	2,12	0,0964	2,24	0,1094	2,16
12,949	0,1900	2,22	0,1803	2,27	0,1298	2,11	0,0964	2,23	0,1088	2,15
13,441	0,1885	2,19	0,1796	2,25	0,1296	2,10	0,0957	2,22	0,1084	2,13
13,944	0,1869	2,17	0,1777	2,23	0,1278	2,08	0,0953	2,21	0,1079	2,12
14,435	0,1855	2,15	0,1764	2,21	0,1286	2,07	0,0947	2,20	0,1070	2,11

Tabla 12a: Resultados (tan  $\delta$ ) de los ensayos de barrido de temperatura a 2% de tensión, Ejemplos 41-45

Temp. (°C)	41 (muestra 36)	42 (muestra 37)	43 (muestra 38)	44 (muestra 39)	45 (muestra 40)
-80,20	0,0187	0,0207	0,0201	0,0205	0,0324
-74,01	0,0185	0,0201	0,0199	0,0195	0,0243
-70,05	0,0191	0,0208	0,0209	0,0203	0,0234
-66,01	0,0209	0,0231	0,0230	0,0225	0,0245
-59,99	0,0308	0,0365	0,0373	0,0351	0,0345
-55,97	0,0502	0,0601	0,0608	0,0569	0,0547
-50,01	0,0829	0,0929	0,0829	0,0843	0,0848
-45,99	0,0901	0,1047	0,0950	0,1003	0,0987
-39,97	0,1239	0,1740	0,1882	0,1989	0,1851
-36,00	0,2060	0,3244	0,3500	0,3656	0,3425
-30,00	0,5200	0,7187	0,7458	0,7452	0,7535
-25,98	0,7445	0,7871	0,8235	0,8275	0,8960

ES 2 551 103 T3

Temp. (°C)	41 (muestra 36)	42 (muestra 37)	43 (muestra 38)	44 (muestra 39)	45 (muestra 40)
-19,99	0,5936	0,5287	0,5819	0,6278	0,6999
-16,00	0,4247	0,3918	0,4339	0,4885	0,5450
-9,95	0,2718	0,2666	0,2951	0,3404	0,3766
-4,94	0,3203	0,3359	0,3527	0,3707	0,3752
0,07	0,2603	0,2796	0,2890	0,2958	0,2903
5,07	0,2203	0,2395	0,2443	0,2415	0,2300
10,04	0,1943	0,2120	0,2140	0,2029	0,1890
15,10	0,1767	0,1931	0,1931	0,1755	0,1605
20,10	0,1655	0,1801	0,1782	0,1551	0,1402
25,09	0,1569	0,1700	0,1665	0,1389	0,1252
30,01	0,1509	0,1622	0,1575	0,1258	0,1133
35,15	0,1457	0,1558	0,1503	0,1154	0,1036
40,07	0,1407	0,1492	0,1430	0,1058	0,0952
45,14	0,1351	0,1429	0,1357	0,0985	0,0883
50,10	0,1303	0,1375	0,1294	0,0916	0,0821
55,07	0,1265	0,1329	0,1237	0,0864	0,0774
60,12	0,1228	0,1290	0,1199	0,0828	0,0738
65,09	0,1192	0,1256	0,1161	0,0799	0,0710
70,10	0,1156	0,1220	0,1131	0,0771	0,0686
75,10	0,1128	0,1189	0,1101	0,0751	0,0661
80,06	0,1097	0,1160	0,1074	0,0735	0,0640
85,10	0,1072	0,1134	0,1046	0,0714	0,0623
90,13	0,1046	0,1109	0,1024	0,0699	0,0606
95,11	0,1026	0,1090	0,0997	0,0687	0,0590
100,12	0,1002	0,1072	0,0974	0,0672	0,0579

Tabla 12b: Resultados (tan  $\delta$ ) de los ensayos de barrido de temperatura a 2% de tensión, Ejemplos 46-50

Temp. (°C)	46 (muestra 36)	47 (muestra 37)	48 (muestra 38)	49 (muestra 39)	50 (muestra 40)
-78,44	0,0182	0,0187	0,0165	0,0159	0,0187
-74,09	0,0170	0,0165	0,0158	0,0154	0,0173
-70,14	0,0167	0,0164	0,0160	0,0158	0,0170
-64,26	0,0168	0,0169	0,0168	0,0164	0,0176
-60,66	0,0169	0,0177	0,0173	0,0171	0,0185
-56,74	0,0180	0,0190	0,0189	0,0186	0,0200
-50,59	0,0213	0,0240	0,0243	0,0244	0,0250
-44,91	0,0309	0,0428	0,0440	0,0487	0,0462
-40,68	0,0489	0,0921	0,0970	0,1099	0,1025
-35,00	0,1647	0,3453	0,3715	0,4101	0,3844
-30,72	0,3787	0,6395	0,6771	0,7364	0,7090
-24,91	0,7538	0,7431	0,8122	0,8955	0,9322
-19,25	0,6686	0,5047	0,5749	0,6696	0,7222

Temp. (°C)	46 (muestra 36)	47 (muestra 37)	48 (muestra 38)	49 (muestra 39)	50 (muestra 40)
-14,94	0,5007	0,3779	0,4447	0,5288	0,5718
-11,06	0,3779	0,2922	0,3472	0,4211	0,4543
-9,02	0,3269	0,2580	0,3082	0,3707	0,4036
-3,77	0,4069	0,3582	0,3678	0,3744	0,3829
1,09	0,3381	0,3070	0,3021	0,2904	0,2900
5,75	0,2935	0,2723	0,2583	0,2352	0,2304
10,52	0,2640	0,2525	0,2308	0,2005	0,1932
15,45	0,2485	0,2409	0,2142	0,1776	0,1690
20,34	0,2398	0,2338	0,2027	0,1609	0,1535
25,38	0,2341	0,2298	0,1942	0,1505	0,1424
30,21	0,2303	0,2274	0,1892	0,1404	0,1342
35,17	0,2277	0,2247	0,1829	0,1323	0,1272
40,28	0,2241	0,2213	0,1767	0,1239	0,1203
45,51	0,2194	0,2154	0,1706	0,1173	0,1140
50,51	0,2133	0,2093	0,1642	0,1112	0,1088
55,07	0,2076	0,2038	0,1594	0,1063	0,1045
59,99	0,2034	0,1995	0,1550	0,1026	0,1011
64,91	0,2004	0,1954	0,1507	0,0986	0,0975
70,23	0,1954	0,1921	0,1477	0,0953	0,0950
75,01	0,1917	0,1887	0,1442	0,0926	0,0940
80,03	0,1890	0,1851	0,1414	0,0900	0,0899
85,19	0,1850	0,1815	0,1368	0,0878	0,0871
90,21	0,1807	0,1784	0,1343	0,0858	0,0852
95,18	0,1767	0,1735	0,1306	0,0830	0,0825

5 Las Tablas 11a, 11b, 12a y 12b muestran que los vulcanizados que emplean interpolímeros SBR iniciados mediante iniciador funcional presentan reducciones significativas de la histéresis con respecto a los compuestos que emplean un SBR de control iniciado mediante n-BuLi y que este efecto se mejora cuando también está presente un grupo funcional que resulta de una funcionalización terminal y/o se han hidrolizado los grupos protectores para proporcionar grupos hidroxilo. Unas tendencias positivas similares se pueden ver en los datos de G' de las Tablas 11a y 11b.

Se obtuvo un conjunto más completo de datos de comportamiento físico en los Ejemplos 41,43-44,46 y 48-49. Estos datos se resumen a continuación en la Tabla 13.

Tabla 13: Propiedades de compuestos y vulcanizados

	41	43	44	46	48	49
<i>polímero sintético (n.º muestra)</i>	36	38	39	36	38	39
<u>MDR2000 a 171 °C (final)</u>						
ML (kg·cm)	1,81	1,60	2,96	0,82	1,55	2,98
MH (kg·cm)	23,27	21,98	22,58	16,64	18,05	18,24
t <sub>90</sub> (min)	7,32	4,82	4,29	5,88	6,72	8,16
ML <sub>1+4</sub> a 100°C (final)	17,0	33,3	88,1	21,3	45,2	104,0
<u>Tracción a 23°C (final, no madurado)</u>						
M <sub>50</sub> (MPa)	1,84	1,44	1,40	1,74	1,52	1,62

	41	43	44	46	48	49
<i>polímero sintético (n.º muestra)</i>	36	38	39	36	38	39
M <sub>300</sub> (MPa)	11,86	13,80	15,45	11,51	14,78	18,35
T <sub>b</sub> (MPa)	12,0	17,2	17,1	18,0	21,1	21,2
E <sub>b</sub> (%)	328	341	332	471	387	358
<u>Tracción a 100 °C (final, no madurado)</u>						
M <sub>50</sub> (MPa)	1,71	1,45	1,48	1,36	1,45	1,53
M <sub>200</sub> (MPa)	6,43	7,25	6,69	5,90	7,66	8,82
T <sub>b</sub> (MPa)	6,8	7,5	6,8	8,4	10,1	10,3
E <sub>b</sub> (%)	196	201	183	278	270	225
<u>Barrido de deformación (60 °C, 10 Hz, final)</u>						
G' a 5% de deformación (MPa)	4,502	2,855	2,778	2,880	2,903	2,513
G'' a 5% de deformación (MPa)	0,698	0,295	0,199	0,683	0,610	0,263
tan δ	0,1550	0,1033	0,0718	0,2373	0,2099	0,1045
ΔG' (MPa)	5,304	1,617	1,091	3,939	1,279	0,956
<u>Barrido de temp. (2% tensión, 10 Hz, final)</u>						
G' a 0 °C (MPa)	14,930	10,029	8,704	15,808	11,632	8,390
G'' a 0 °C (MPa)	4,783	2,904	2,593	6,110	3,685	2,645
tan δ a 0 °C (MPa)	0,3183	0,2895	0,2976	0,3844	0,3152	0,3127
G' a 60 °C (MPa)	7,391	5,511	5,082	6,061	4,946	4,233
G'' a 60 °C (MPa)	1,029	0,662	0,421	1,355	0,767	0,437
tan δ a 60 °C (MPa)	0,1392	0,1199	0,0829	0,2236	0,1551	0,1031
<u>Dynastat (60 °C, final)</u>						
tan δ	0,1161	0,0829	0,0553	0,2129	0,1285	0,0943
Caucho ligado (%)	18,4	32,6	43,9	5,4	22,2	43,6

## C. Ejemplos 51-87 (monómeros)

En estos ejemplos, las soluciones de butadieno (todas en hexano), la solución de estireno (33% en hexano), el hexano, el n-butilitio (n-BuLi, 1,60 M en hexano), el 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (solución 1,6 M en hexano, almacenado sobre CaH<sub>2</sub>) y la solución de BHT en hexano que se utilizaron provenían del inventario del almacén.

- 5 Los reactivos y materiales de partida comercialmente disponibles incluyeron los siguientes elementos; todos los cuales se usaron sin purificación adicional a menos que se indique lo contrario en un ejemplo específico:

de Sigma-Aldrich Co.: 2,3-dihidroxibenzaldehído (97%), 3,4-dihidroxibenzaldehído (97%), 3,5-dihidroxibenzaldehído (98%), 2,5-dihidroxibenzaldehído (98%), 3,4,5-trihidroxibenzaldehído monohidratado (98%), bromuro de metiltrifenilfosfenio (MTP-Br, 98%), acetato de etilo (99,5%) y DMAP (99%), y

- 10 de ACROS Organics: cloruro de terc-butildimetilsililo (98%) y TBAF (1 M en THF que contiene ~5% de agua).

La cromatografía en columna se realizó utilizando sorbente de gel de sílice de malla 200-425 (Fisher Scientific; Pittsburgh, Pensilvania). La cromatografía en capa fina se realizó sobre placas cromatográficas obtenidas de Sigma-Aldrich.

- 15 Los ensayos se realizaron sobre vulcanizados preparados a partir de los compuestos de caucho, según las formulaciones que se muestran en las Tablas 9a y 9b (véase arriba).

*Ejemplo 51: Síntesis de 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)estireno*

- 20 A una solución agitada y fría (0 °C) de 23,2 g MTP-Br en 100 ml de THF seco bajo nitrógeno se añadieron, gota a gota, 40,6 ml de una solución de n-BuLi. Tras ~15 minutos, una solución de ~22,3 g de BTBDMSBA (del Ejemplo 35) en 30 ml de THF se añadió gota a gota mediante una jeringa. La suspensión amarilla resultante se agitó durante ~4 horas antes de tratarse con NH<sub>4</sub>Cl. Esta solución se filtró y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante

cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 5% en hexano como disolvente de elución, lo que dio lugar a la recogida de ~20,6 g (94% de rendimiento) de un aceite incoloro. El análisis de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN confirmó que el compuesto era 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)estireno (DTBDMSOS).

*\*Ejemplo 52: SBR (control)*

5 A un reactor purgado con  $\text{N}_2$ , equipado con un agitador, se añadieron 0,81 kg de hexano, 0,21 kg de disolución de estireno y 1,20 kg de disolución de butadieno (22,6% en hexano). Se cargó el reactor con ~1,9 ml de una solución de n-BuLi seguida de 0,55 ml de una disolución de 2,2-bis(2'-tetrahydrofuryl)propano. Se calentó la camisa del reactor a  $50^\circ\text{C}$  y, después de ~30 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de  $\sim 59^\circ\text{C}$ .

10 Después de ~30 minutos más, el cemento polimérico se vertió en gotas sobre isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor. Este polímero se designa como muestra 52 en la Tabla 14 siguiente.

*Ejemplos 53-55: Interpolímeros que incluyen unidades de 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)estireno*

15 Se realizaron una serie de polimerizaciones en un reactor purgado con  $\text{N}_2$  similar al del Ejemplo 53 en mezclas que incluían 0,81 kg de hexano, 0,21 kg de disolución de estireno y 1,20 kg de disolución de butadieno (22,6% en hexano). Las mezclas se diferenciaban por las cantidades de DTBDMSOS (1,0 M en hexano) y de solución n-BuLi empleadas, concretamente,

53 - 2,6 ml de solución de DTBDMSOS y 2,01 ml de iniciador,

54 - 9,2 ml de solución de DTBDMSOS y 1,92 ml de iniciador y

55 - 14,3 ml de solución de DTBDMSOS y 1,80 ml de iniciador.

20 A cada mezcla también se añadieron 0,55 ml de una solución de 2,2-bis(2'-tetrahydrofuryl)propano. La camisa del reactor se calentó a  $50^\circ\text{C}$  para cada una, y la temperatura del lote alcanzó un máximo, respectivamente, a  $\sim 56^\circ\text{C}$  (tras ~32 minutos),  $\sim 57^\circ\text{C}$  (tras ~30 minutos), y  $\sim 56^\circ\text{C}$  (tras ~30 minutos). Se añadió suficiente solución de TBAF de forma que la proporción de TBAF respecto a DTBDMSOS para cada una fuera ~6:5, y estas mezclas se agitaron a temperatura ambiente durante ~2 horas cada una.

25 Cada uno de los cementos poliméricos se vertió en gotas sobre isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor. Estos polímeros se designan como muestras 53-55 en la Tabla 14 siguiente.

Tabla 14: Propiedades de los polímeros

	52	53	54	55
$M_n$ (kg/mol)	107	102	108	119
$M_p$ (kg/mol)	112	105	111	122
$M_w/M_n$	1,03	1,05	1,06	1,08
$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	-32,5	-33,2	-31,5	-30,2
% de acoplamiento	1,41	3,05	4,90	7,10

*Ejemplos 56-58: Interpolímeros que incluyen bloque de 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)estireno*

30 A un reactor purgado con  $\text{N}_2$  similar al del Ejemplo 52 se añadieron 1,55 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,52 kg de disolución de butadieno (21,6% en hexano). Se cargó el reactor con ~3,3 ml de una solución de n-BuLi seguido de 1,1 ml de una disolución de 2,2-bis(2'-tetrahydrofuryl)propano. Se calentó la camisa del reactor a  $50^\circ\text{C}$  y, después de ~30 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a  $\sim 63^\circ\text{C}$ .

Después de ~30 minutos más, se añadieron en gotas porciones del cemento polimérico a botellas de vidrio. Se añadieron varias cantidades de solución de DTBDMSOS para obtener, respectivamente, proporciones 1:1,3:1 y 5:1 de DTBDMSOS respecto a átomos de Li. Estas mezclas se agitaron durante ~40 minutos más en un baño de agua a  $50^\circ\text{C}$ .

35 Se añadió solución de TBAF de forma que la proporción de TBAF respecto a DTBDMSOS para cada una fuera ~6:5, y estas mezclas se agitaron a temperatura ambiente durante ~2 horas cada una.

Cada uno de los cementos poliméricos se vertió en gotas sobre isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

*Ejemplo 59: Ensayo de flujo en frío*

Las muestras de ensayo se prepararon y se ensayaron como se ha descrito arriba.



Los resultados de los ensayos indicaron que la muestra preparada a partir del polímero del Ejemplo 53 fue casi idéntica en el comportamiento de flujo en frío que la muestra preparada a partir del polímero del Ejemplo 52, mientras que las muestras preparadas a partir de los polímeros de los Ejemplos 54 y 56-58 fueron todas significativamente mejores (~1,5x hasta ~3,5x superiores) que las muestras preparadas a partir del polímero del Ejemplo 52, siendo los interpolímeros de bloque mejores que los interpolímeros aleatorios.

5

*Ejemplo 60\*, Ejemplos 61-63, Ejemplo 64(\*) y Ejemplos 65-67: Preparación y ensayos de los vulcanizados*

Utilizando las formulaciones de la Tabla 9a y 9b anteriores, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo a partir de las muestras 52-55. Aquellos preparados a partir de la formulación de la Tabla 9a se denominan Ejemplos 60-63 respectivamente, mientras que aquellos preparados a partir de la formulación de la Tabla 9b se denominan Ejemplos 64-67 respectivamente. Los vulcanizados se prepararon curando estos compuestos durante ~15 minutos a 171°C.

10

Los datos del ensayo de barrido de deformación se tabulan en las Tablas 15a (tanto G' como tan δ) y 15b (solo tan δ), mientras que los resultados del ensayo de barrido de temperatura se tabulan en las Tablas 16a y 16b.

Tabla 15a: Resultados de los ensayos de barrido de deformación (60°C, 10 Hz), Ejemplos 60-63

Tensión (%)	60 (muestra 52)		61 (muestra 53)		62 (muestra 54)		63 (muestra 55)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,249	0,0805	7,89	0,0868	7,28	0,0796	5,42	0,0714	5,32
0,497	0,0983	7,32	0,1066	6,70	0,0920	5,15	0,0808	5,11
0,746	0,1136	6,80	0,1232	6,21	0,1049	4,86	0,0914	4,89
0,994	0,1248	6,39	0,1348	5,82	0,1152	4,62	0,0998	4,70
1,243	0,1331	6,07	0,1428	5,53	0,1227	4,43	0,1064	4,53
1,491	0,1395	5,80	0,1485	5,29	0,1287	4,27	0,1113	4,39
1,739	0,1446	5,57	0,1527	5,09	0,1330	4,13	0,1152	4,28
1,988	0,1486	5,38	0,1558	4,92	0,1365	4,01	0,1182	4,17
2,237	0,1518	5,21	0,1580	4,78	0,1391	3,90	0,1204	4,08
2,486	0,1542	5,06	0,1597	4,65	0,1415	3,81	0,1223	3,99
2,735	0,1564	4,93	0,1609	4,53	0,1432	3,73	0,1240	3,92
2,984	0,1583	4,80	0,1618	4,43	0,1444	3,66	0,1250	3,85
3,233	0,1597	4,69	0,1624	4,34	0,1457	3,59	0,1259	3,79
3,482	0,1609	4,59	0,1628	4,25	0,1465	3,52	0,1267	3,73
3,731	0,1621	4,49	0,1631	4,18	0,1471	3,47	0,1273	3,67
3,976	0,1629	4,40	0,1631	4,10	0,1479	3,41	0,1277	3,62
4,225	0,1637	4,32	0,1630	4,04	0,1480	3,36	0,1279	3,58
4,474	0,1644	4,24	0,1629	3,97	0,1483	3,31	0,1280	3,53
4,723	0,1650	4,17	0,1628	3,92	0,1487	3,27	0,1282	3,49
4,973	0,1652	4,10	0,1627	3,86	0,1489	3,23	0,1283	3,45
5,470	0,1660	3,97	0,1622	3,76	0,1490	3,15	0,1284	3,37
5,967	0,1665	3,86	0,1614	3,67	0,1490	3,07	0,1284	3,30
6,466	0,1666	3,75	0,1605	3,58	0,1490	3,01	0,1283	3,24
6,965	0,1667	3,65	0,1599	3,50	0,1488	2,95	0,1280	3,18
7,465	0,1667	3,56	0,1591	3,43	0,1485	2,89	0,1277	3,12
7,958	0,1666	3,48	0,1583	3,36	0,1483	2,84	0,1273	3,06
8,458	0,1663	3,40	0,1573	3,30	0,1479	2,79	0,1270	3,01
8,955	0,1660	3,32	0,1565	3,24	0,1475	2,74	0,1264	2,97

ES 2 551 103 T3

Tensión (%)	60 (muestra 52)		61 (muestra 53)		62 (muestra 54)		63 (muestra 55)	
	tan $\delta$	G' (MPa)	tan $\delta$	G' (MPa)	tan $\delta$	G' (MPa)	tan $\delta$	G' (MPa)
9,454	0,1656	3,26	0,1558	3,18	0,1470	2,69	0,1259	2,92
9,954	0,1654	3,19	0,1550	3,13	0,1465	2,65	0,1254	2,88
10,451	0,1648	3,13	0,1542	3,07	0,1460	2,61	0,1251	2,84
10,950	0,1643	3,07	0,1533	3,03	0,1455	2,57	0,1246	2,80
11,445	0,1637	3,02	0,1527	2,98	0,1450	2,53	0,1240	2,76
11,943	0,1633	2,97	0,1520	2,93	0,1444	2,50	0,1235	2,72
12,441	0,1627	2,92	0,1512	2,89	0,1440	2,47	0,1230	2,69
12,940	0,1622	2,87	0,1505	2,85	0,1433	2,43	0,1224	2,66
13,437	0,1616	2,83	0,1497	2,81	0,1429	2,40	0,1220	2,63
13,936	0,1611	2,78	0,1493	2,77	0,1424	2,37	0,1214	2,59
14,435	0,1604	2,74	0,1485	2,74	0,1418	2,35	0,1209	2,57

Tabla 15b: tan  $\delta$ , barrido de deformación (60°C, 10 Hz), Ejemplos 64-67

Tensión (%)	64 (muestra 52)	65 (muestra 53)	66 (muestra 54)	67 (muestra 55)
0,249	0,1214	0,1169	0,1135	0,1012
0,497	0,1564	0,1460	0,1302	0,1063
0,746	0,1856	0,1724	0,1466	0,1140
0,995	0,2070	0,1921	0,1599	0,1214
1,243	0,2219	0,2057	0,1703	0,1275
1,492	0,2328	0,2154	0,1783	0,1330
1,741	0,2406	0,2223	0,1840	0,1377
1,988	0,2462	0,2270	0,1886	0,1411
2,238	0,2502	0,2302	0,1922	0,1442
2,486	0,2531	0,2322	0,1945	0,1467
2,737	0,2550	0,2335	0,1965	0,1487
2,984	0,2561	0,2341	0,1978	0,1501
3,234	0,2566	0,2341	0,1986	0,1514
3,481	0,2566	0,2336	0,1991	0,1525
3,732	0,2567	0,2330	0,1997	0,1530
3,978	0,2561	0,2320	0,1996	0,1537
4,230	0,2551	0,2309	0,1995	0,1540
4,477	0,2545	0,2298	0,1992	0,1545
4,728	0,2534	0,2285	0,1990	0,1544
4,975	0,2521	0,2273	0,1985	0,1545
5,474	0,2498	0,2244	0,1973	0,1543
5,970	0,2472	0,2218	0,1961	0,1539
6,469	0,2447	0,2190	0,1942	0,1533
6,967	0,2421	0,2161	0,1929	0,1527
7,464	0,2397	0,2136	0,1912	0,1518

ES 2 551 103 T3

<b>Tensión (%)</b>	<b>64</b> (muestra 52)	<b>65</b> (muestra 53)	<b>66</b> (muestra 54)	<b>67</b> (muestra 55)
7,964	0,2372	0,2112	0,1896	0,1512
8,462	0,2345	0,2087	0,1878	0,1501
8,961	0,2319	0,2064	0,1864	0,1491
9,460	0,2299	0,2043	0,1851	0,1483
9,958	0,2278	0,2022	0,1834	0,1475
10,452	0,2254	0,2004	0,1821	0,1467
10,950	0,2233	0,1985	0,1807	0,1460
11,449	0,2216	0,1968	0,1795	0,1451
11,948	0,2197	0,1949	0,1781	0,1442
12,445	0,2180	0,1935	0,1771	0,1435
12,942	0,2161	0,1918	0,1759	0,1427
13,441	0,2147	0,1906	0,1749	0,1420
13,939	0,2132	0,1892	0,1734	0,1413
14,438	0,2116	0,1879	0,1726	0,1407

Tabla 16a: tan  $\delta$ , barrido de temperatura (5% de tensión, 10 Hz), Ejemplos 60-63

<b>Temp. (°C)</b>	<b>60</b> (muestra 52)	<b>61</b> (muestra 53)	<b>62</b> (muestra 54)	<b>63</b> (muestra 55)
-77,92	0,0168	0,0226	0,0206	0,0230
-75,91	0,0165	0,0209	0,0195	0,0212
-73,94	0,0166	0,0209	0,0191	0,0205
-71,98	0,0171	0,0209	0,0190	0,0200
-69,80	0,0179	0,0211	0,0194	0,0203
-68,27	0,0189	0,0215	0,0205	0,0211
-66,16	0,0210	0,0228	0,0223	0,0230
-64,04	0,0241	0,0249	0,0253	0,0260
-62,31	0,0291	0,0289	0,0305	0,0312
-60,44	0,0368	0,0352	0,0379	0,0389
-58,35	0,0467	0,0435	0,0473	0,0491
-56,51	0,0578	0,0533	0,0575	0,0597
-54,48	0,0680	0,0628	0,0653	0,0679
-52,33	0,0743	0,0691	0,0687	0,0702
-50,59	0,0768	0,0714	0,0682	0,0683
-48,66	0,0766	0,0718	0,0668	0,0657
-46,40	0,0759	0,0724	0,0663	0,0639
-44,63	0,0761	0,0744	0,0675	0,0643
-42,05	0,0782	0,0789	0,0714	0,0667
-40,61	0,0819	0,0860	0,0776	0,0719
-36,56	0,1021	0,1158	0,1035	0,0932
-32,74	0,1559	0,1897	0,1642	0,1413
-29,01	0,2822	0,3446	0,2897	0,2532
-24,84	0,5075	0,5866	0,5075	0,4396

ES 2 551 103 T3

Temp. (°C)	60 (muestra 52)	61 (muestra 53)	62 (muestra 54)	63 (muestra 55)
-21,01	0,7268	0,7533	0,7246	0,6818
-17,14	0,7282	0,6740	0,7437	0,7662
-13,05	0,5616	0,4965	0,5906	0,6443
-9,04	0,4140	0,3637	0,4416	0,4868
1,41	0,3629	0,3188	0,3772	0,3918
10,85	0,2587	0,2308	0,2658	0,2667
20,29	0,2102	0,1906	0,2134	0,2060
30,48	0,1857	0,1710	0,1838	0,1729
40,67	0,1693	0,1591	0,1659	0,1522
50,36	0,1567	0,1476	0,1503	0,1353
60,34	0,1470	0,1378	0,1388	0,1229
70,43	0,1386	0,1300	0,1302	0,1141
80,16	0,1304	0,1240	0,1219	0,1066
90,55	0,1240	0,1172	0,1149	0,1005
99,96	0,1174	0,1111	0,1097	0,0947

Tabla 16b: tan  $\delta$ , barrido de temperatura (5% de tensión, 10 Hz), Ejemplos 64-67

Temp. (°C)	64 (muestra 52)	65 (muestra 53)	66 (muestra 54)	67 (muestra 55)
-78,11	0,0210	0,0204	0,0194	0,0180
-75,94	0,0195	0,0189	0,0183	0,0168
-73,97	0,0189	0,0181	0,0176	0,0163
-71,98	0,0185	0,0176	0,0174	0,0158
-69,72	0,0183	0,0173	0,0170	0,0156
-67,90	0,0180	0,0172	0,0170	0,0155
-66,24	0,0177	0,0169	0,0166	0,0154
-64,22	0,0176	0,0170	0,0166	0,0156
-62,13	0,0175	0,0170	0,0165	0,0157
-60,44	0,0171	0,0166	0,0163	0,0158
-58,48	0,0171	0,0167	0,0166	0,0158
-56,46	0,0171	0,0168	0,0165	0,0160
-54,62	0,0171	0,0170	0,0169	0,0164
-52,44	0,0174	0,0176	0,0175	0,0168
-50,59	0,0176	0,0182	0,0180	0,0174
-48,63	0,0186	0,0191	0,0188	0,0182
-46,66	0,0198	0,0206	0,0201	0,0193
-44,53	0,0214	0,0226	0,0216	0,0211
-42,57	0,0238	0,0258	0,0242	0,0231
-40,73	0,0275	0,0311	0,0276	0,0271
-36,61	0,0426	0,0531	0,0429	0,0412
-32,98	0,0874	0,1185	0,0886	0,0827
-29,09	0,2116	0,2851	0,2077	0,1959

Temp. (°C)	64 (muestra 52)	65 (muestra 53)	66 (muestra 54)	67 (muestra 55)
-25,18	0,4444	0,5528	0,4449	0,4308
-21,02	0,7131	0,7745	0,7227	0,7256
-17,23	0,7703	0,7406	0,7995	0,8779
-13,28	0,6262	0,5718	0,6591	0,7666
-8,94	0,4651	0,4271	0,4986	0,5920
0,95	0,4466	0,4094	0,4368	0,4673
10,71	0,3291	0,3040	0,3022	0,3057
20,10	0,2834	0,2632	0,2481	0,2354
30,07	0,2673	0,2496	0,2281	0,2090
40,23	0,2572	0,2416	0,2153	0,1944
50,22	0,2474	0,2341	0,2050	0,1828
60,07	0,2373	0,2256	0,1959	0,1741
69,92	0,2274	0,2164	0,1869	0,1649
79,85	0,2192	0,2098	0,1791	0,1565
89,87	0,2119	0,2033	0,1705	0,1484
99,96	0,2025	0,1949	0,1605	0,1402

Los datos de las Tablas 15a y 15b (barrido de deformación a 60°C) muestran que, entre otros, la presencia de unidades B da lugar a la reducción de  $\tan \delta$ , indicativo de una histéresis reducida. Los datos de las Tablas 16a y 16b muestran que la presencia de unidades B se traduce en un aumento general del pico de  $\tan \delta$  y  $\tan \delta$  a 0°C, indicativo, entre otras cosas, de un comportamiento mejorado de la tracción en frío y sobre mojado.

5 *Ejemplo 68: Síntesis de 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)benzaldehído*

A un matraz de 250 ml seco provisto de una barra agitadora magnética se añadieron ~5,0 g de 3,4,5-trihidroxibenzaldehído, ~0,3 g de DMAP, 60 ml de THF y 10 ml de trietilamina, seguido de una adición con jeringa de una solución de ~15,2 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 30 ml de THF. Esta mezcla se dejó agitar (bajo nitrógeno) a temperatura ambiente, durante aproximadamente una hora. El sólido se eliminó mediante filtración de la mezcla y el disolvente se evaporó antes de purificar el filtrado utilizando cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 10% en hexano como disolvente de elución. Se obtuvo un producto ceroso (15,3 g, 96% de rendimiento). El análisis <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C RMN confirmó que el compuesto era 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)benzaldehído.

*Ejemplo 69: Síntesis de 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)estireno*

A una solución agitada y fría (0°C) de ~11,5 g de MTP-Br en 100 ml de THF seco bajo nitrógeno se añadieron gota a gota ~19,5 ml de una solución de n-BuLi. Tras ~10 minutos, se añadió gota a gota mediante una jeringa una solución de 15,0 g del producto del Ejemplo 68 en 30 ml de THF. La suspensión amarilla resultante se agitó durante ~4 horas antes de tratarse con NH<sub>4</sub>Cl. Esta solución se filtró y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 5% en hexano como disolvente de elución, lo que dio lugar a la recogida de ~13,4 g (90% de rendimiento) de un aceite incoloro. El análisis <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C RMN confirmó que el compuesto era 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)estireno (TTBDMSOS).

*\*Ejemplo 70: SBR (control)*

A un reactor purgado con N<sub>2</sub>, equipado con un agitador se añadieron ~1,55 kg de hexano, ~0,41 kg de disolución de estireno y ~2,52 kg de disolución de butadieno (21,6% en hexano).

Se cargó el reactor con ~3,0 ml de una solución de n-BuLi (1,7 M) seguido de 1,10 ml de una disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de ~34 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~63°C.

Después de ~30 minutos más, el cemento polimérico se vertió en gotas sobre isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor. Este polímero se designa como muestra 70 en la Tabla 17 siguiente.

30 *Ejemplos 71-74: Interpolímeros que incluyen unidades de 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)estireno*

Se realizó una polimerización en un reactor purgado con N<sub>2</sub>, similar al del Ejemplo 70. A diferencia de la cantidad de solución de iniciador (~2,9 ml en este caso), las cantidades de los materiales añadidos fueron idénticas a las del Ejemplo 70. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de ~35 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~64°C.

- 5 Después de ~30 minutos más, se cargaron en el reactor 5 ml de una solución 1,0 M de TTBDMSOS (1,0 M en hexano); esta mezcla se agitó a 50°C durante ~30 minutos antes de transferir porciones del cemento polimérico a botellas de vidrio y se terminaron con

- muestra 71 - isopropanol,
- muestra 72 - SnCl<sub>4</sub>, 0,25 M en hexano (utilizando una proporción 1:1 de Sn respecto a Li),
- muestra 73 - DMI, 1,0 M en tolueno y
- muestra 74 - APMDEOS, 1,0 M en hexano.

Cada muestra se agitó durante ~30 minutos más en un baño de agua a 50°C.

La mitad de la muestra 71 se transfirió a otra botella y esta se designa a continuación como muestra 71a.

- 10 Los grupos protectores de las muestras 71a y 73-74 se hidrolizaron mediante reacción a temperatura ambiente durante ~60 minutos con una solución de TBAF (solución 1 M en THF que contiene ~5% de agua, utilizando una cantidad para dar lugar a una proporción de TBAF respecto a TTBDMSOS de 11:10).

Cada cemento polimérico se coaguló y se secaron como en el Ejemplo 70.

Tabla 17: Propiedades de los polímeros

	70	71	71a	72	73	74
M <sub>n</sub> (kg/mol)	128	141	156	248	137	155
M <sub>p</sub> (kg/mol)	133	140	140	461	140	140
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,03	1,07	1,21	1,46	1,63	1,22
T <sub>g</sub> (°C)	-37,7	-36,1	-36,1	-36,8	-37,2	-36,7
% de acoplamiento	0,58	9,12	24,7	69,2	49,6	24,4

15 *Ejemplo 75: Ensayo de flujo en frío*

Los polímeros de los Ejemplos 70 y 73-74, así como los SBR terminados con DMI y APMDEOS (es decir, sin unidades B incluidas en la cadena polimérica), se utilizaron para preparar las muestras de ensayo utilizando el procedimiento anteriormente descrito.

- 20 Los resultados de los ensayos indicaron que las muestras preparadas a partir de los polímeros de los Ejemplos 73-74 fueron ambas mejores (~2 mm más gruesas a cualquier temperatura dada) que una muestra preparada a partir de un polímero similar que no incluía unidades B.

*Ejemplo 76(\*) y Ejemplos 77-87: Preparación y ensayos de los vulcanizados*

- 25 Utilizando las formulaciones de la Tabla 9a y 9b anteriores, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestras 70-74. Los preparados a partir de la formulación de la Tabla 9a se denominaron Ejemplos 76-81 respectivamente, mientras que los preparados a partir de la formulación de la Tabla 9b se denominaron Ejemplos 82-87 respectivamente. Los vulcanizados se prepararon curando estos compuestos durante ~15 minutos a 171°C.

- 30 Los ensayos físicos similares a los anteriormente descritos (es decir, tan δ frente a % de tensión (a 60°C) y a temperatura, ambos a 10 Hz) mostraron que los vulcanizados que emplean interpolímeros de SBR que se diseñaron para incluir una o más funcionalidades terminales adyacentes de meros B presentan reducciones significativas de la histéresis y otras propiedades deseables en vulcanizados que contienen tanto negro de carbón como sílice.

Se obtuvo un conjunto completo de datos de comportamiento físico y se resume a continuación, en las Tablas 18 y 19.

Tabla 18: Propiedades de compuesto y vulcanizado, compuesto de sílice

	76	77	78	79	80	81
<i>polímero sintético (n.º muestra)</i>	70	71	71a	72	73	74
<u>MDR2000 a 171°C (final)</u>						
ML (kg•cm)	1,81	2,06	2,26	3,05	2,51	2,60
MH (kg•cm)	23,11	24,50	23,63	24,36	22,72	21,90
t <sub>90</sub> (min)	7,52	6,64	5,00	6,51	5,29	5,29
<u>ML<sub>1+4</sub> a 100°C (final)</u>	19,4	23,7	34,7	44,3	47,3	47,3
<u>Tracción a 23°C (final, no madurado)</u>						
M <sub>50</sub> (MPa)	1,81	1,92	1,98	1,88	2,03	1,85
M <sub>200</sub> (MPa)	6,99	7,78	8,57	7,72	8,91	8,26
T <sub>b</sub> (MPa)	11,1	13,3	12,9	11,0	11,5	11,1
E <sub>b</sub> (%)	288	301	272	262	243	248
<u>Tracción a 100°C (final, no madurado)</u>						
M <sub>50</sub> (MPa)	1,67	1,86	1,93	1,85	2,04	1,86
M <sub>100</sub> (MPa)	3,00	3,39	3,67	3,41	3,91	3,57
T <sub>b</sub> (MPa)	6,3	5,9	7,1	5,9	5,9	6,8
E <sub>b</sub> (%)	204	169	184	170	150	180
<u>Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)</u>						
G' a 5% de deformación (MPa)	3,913	4,027	3,358	3,583	3,076	3,031
G'' a 5% de deformación (MPa)	0,596	0,585	0,391	0,446	0,265	0,277
tan δ	0,1523	0,1451	0,1165	0,1246	0,0863	0,0913
ΔG' (MPa)	4,319	4,266	2,411	3,007	1,283	1,406
<u>Barrido de temp. (2% tensión, 10 Hz, final)</u>						
G' a 0°C (MPa)	16,912	15,208	13,477	13,513	11,173	9,577
G'' a 0°C (MPa)	5,545	4,951	4,729	4,642	4,154	3,629
tan δ a 0°C (MPa)	0,3256	0,3229	0,3477	0,3407	0,3678	0,3745
G' a 60°C (MPa)	8,275	7,698	6,552	6,612	5,577	4,768
G'' a 60°C (MPa)	1,164	0,945	0,750	0,751	0,532	0,396
tan δ a 60°C (MPa)	0,1407	0,1227	0,1145	0,1136	0,0954	0,0831
<u>Dynastat (60°C, final)</u>						
tan δ	0,1218	0,1162	0,0925	0,1022	0,0702	0,0727
Caucho ligado (%)	19,6	20,8	30,0	28,0	34,9	47,3

Tabla 19: Propiedades de compuesto y vulcanizado, compuesto de negro de carbón

	82	83	84	85	86	87
<i>polímero sintético (n.º muestra)</i>	70	71	71a	72	73	74
<u>MDR2000 a 171°C (final)</u>						
ML (kg•cm)	0,88	1,07	1,31	1,70	1,82	1,67
MH (kg•cm)	17,14	17,13	17,32	16,24	15,93	16,66
t <sub>90</sub> (min)	6,80	7,39	9,28	7,02	9,19	8,47
<u>ML<sub>1+4</sub> a 100°C (final)</u>	23,0	29,3	41,5	49,7	55,3	50,9
<u>Tracción a 23°C (final, no madurado)</u>						

ES 2 551 103 T3

	82	83	84	85	86	87
<i>polímero sintético (n.º muestra)</i>	70	71	71a	72	73	74
M <sub>50</sub> (MPa)	1,37	1,37	1,34	1,24	1,21	1,21
M <sub>300</sub> (MPa)	7,53	7,56	8,85	8,68	9,51	9,47
T <sub>b</sub> (MPa)	15,2	12,3	13,3	18,0	13,6	15,0
E <sub>b</sub> (%)	523	434	403	509	382	417
<u>Tracción a 100°C (final, no madurado)</u>						
M <sub>50</sub> (MPa)	1,06	1,07	1,13	1,11	1,10	1,10
M <sub>200</sub> (MPa)	3,97	3,96	4,59	4,52	4,94	4,91
T <sub>b</sub> (MPa)	8,0	8,5	6,5	7,9	5,2	7,8
E <sub>b</sub> (%)	347	363	288	295	209	273
<u>Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)</u>						
G' a 5% de deformación (MPa)	3,017	2,954	2,592	2,435	2,428	2,466
G'' a 5% de deformación (MPa)	0,686	0,651	0,397	0,341	0,256	0,295
tan δ	0,2275	0,2202	0,1533	0,1400	0,1053	0,1197
ΔG' (MPa)	3,832	3,550	1,549	1,182	0,668	0,916
<u>Barrido de temp. (2% tensión, 10 Hz, final)</u>						
G' a 0°C (MPa)	15,112	14,778	12,050	11,149	7,742	9,731
G'' a 0°C (MPa)	5,989	6,272	5,042	4,927	3,489	4,251
tan δ a 0°C (MPa)	0,3960	0,4240	0,4177	0,4409	0,4505	0,4367
G' a 60°C (MPa)	5,288	4,978	4,552	4,004	3,048	3,798
G'' a 60°C (MPa)	1,144	1,138	0,780	0,673	0,379	0,533
tan δ a 60°C (MPa)	0,2164	0,2286	0,1713	0,1682	0,1245	0,1402
<u>Dynastat (60 °C, final)</u>						
tan δ	0,2134	0,2072	0,1406	0,1386	0,1052	0,1168
Caucho ligado (%)	11,9	12,3	22,7	28,1	37,1	32,2



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para preparar un polímero funcional que comprende al menos una unidad de funcionalización y uno o más tipos de meros de polieno, comprendiendo dicha unidad de funcionalización un grupo arilo que tiene al menos un grupo OR directamente enlazado en donde R es un grupo protector hidrolizable, comprendiendo dicho método:
- a) proporcionar una solución que comprende un compuesto iniciador y uno o más tipos de monómeros etilénicamente insaturados que incluyen al menos un tipo de polieno y un compuesto representado por la fórmula general
- $$\text{CH}_2=\text{CHR}^1$$
- 10 donde R<sup>1</sup> es un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene al menos un sustituyente OR<sup>2</sup>, en donde R<sup>2</sup> es un grupo protector hidrolizable y al menos una unidad de funcionalización se deriva de dicho compuesto;
- b) dejar que dicho compuesto iniciador inicie aniónicamente la polimerización de dicho uno o más tipos de monómeros de forma que proporcione un polímero carbaniónico; y
- 15 c) opcionalmente, hacer reaccionar dicho polímero carbaniónico con un compuesto de terminación que comprende una funcionalidad que puede reaccionar con polímeros carbaniónicos, en donde una o más de dichas al menos una unidad de funcionalización comprende un grupo arilo que tiene dos grupos OR directamente enlazados, donde cada R es un grupo protector hidrolizable y/o los monómeros etilénicamente insaturados además comprenden al menos un compuesto vinilaromático C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>.
2. El método de la reivindicación 1 que comprende además hacer reaccionar dicho polímero carbaniónico con uno o más compuestos que contienen un átomo de hidrógeno activo, terminando así dicho polímero carbaniónico e hidrolizando cada uno de dichos grupos OR.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en donde una de dichas al menos una unidad de funcionalización que comprende un grupo arilo que tiene dos grupos OR directamente enlazados se ha derivado de dicho compuesto de terminación, estando opcionalmente dichos dos grupos OR directamente enlazados a átomos de carbono adyacentes de dicho grupo arilo.
- 25 4. El método de la reivindicación 3, en donde dicho compuesto de terminación además comprende un segundo grupo arilo.
5. El método de la reivindicación 3, en donde dicha funcionalidad que puede reaccionar con polímeros carbaniónicos es un grupo carbonilo.
- 30 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3, en donde dicho grupo arilo es un grupo fenilo.
7. El método de la reivindicación 6, en donde hay dos grupos OR directamente enlazados en las posiciones 3 y 4 del grupo fenilo.
8. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero funcional comprende una unidad de funcionalización derivada de dicho compuesto iniciador.
- 35 9. El método de la reivindicación 8, en donde dicho compuesto iniciador tiene la fórmula general R<sup>1</sup>ZQ-M en donde M es un átomo de metal alcalino; R<sup>1</sup> es un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene al menos un sustituyente OR<sup>2</sup> donde cada R<sup>2</sup> es un grupo que no es reactivo frente a M y que se puede hidrolizar; Z es un enlace simple o un alquileo cíclico sustituido o no sustituido, un alquileo acíclico o un grupo arileno; y Q es un grupo enlazado a M a través de un átomo de C, N o Sn.
- 40 10. El método de la reivindicación 1, en donde una unidad de funcionalización de dicho polímero se ha derivado de un monómero que comprende un grupo fenilo que tiene al menos un grupo OR directamente enlazado, comprendiendo opcionalmente dicho polímero carbaniónico múltiples meros A y al menos tres meros B, en donde dicho mero A comprende insaturación etilénica y cada una de dichos meros B tiene la fórmula general CH<sub>2</sub>=CHR<sup>1</sup>.
- 45 11. El método de la reivindicación 10, en donde un bloque de unidades B está presente en no más de seis átomos de la cadena polimérica contando desde una unidad terminal del polímero.
12. El método de la reivindicación 10, en donde dicha unidad de funcionalización está en un extremo de dicho polímero, comprendiendo además dicho método hacer reaccionar dicho polímero carbaniónico con dicho compuesto de terminación, comprendiendo además dicho compuesto una funcionalidad que comprende al menos un heteroátomo.
- 50

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el al menos un tipo de polieno comprende al menos un dieno, estando dicho dieno opcionalmente conjugado.
14. El método de la reivindicación 13, en donde el dieno es 1,3-butadieno.
- 5 15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la cantidad de mero proporcionada por un compuesto de fórmula general  $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$  con respecto al número total de meros en el polímero es inferior al 1%.
16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el polímero tiene una microestructura 1,2 no superior a 35% con respecto al contenido de polieno total.
17. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero funcional tiene una microestructura aleatoria.
- 10 18. Un método de preparación de un producto vulcanizado que comprende producir un polímero por el método reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, mezclar dicho polímero con una carga en forma de partículas, y vulcanizar para preparar dicho producto vulcanizado.