

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 098**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2011 E 11768946 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2559709**

54 Título: **Método para producir un polímero de dieno conjugado modificado, polímero de dieno conjugado modificado y composición de polímero de dieno conjugado modificado**

30 Prioridad:

16.04.2010 JP 2010095310

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

17.03.2016

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)
1-105, Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**SEKIKAWA, SHINICHI;
YOSHIDA, JUNICHI y
MATSUDA, TAKAAKI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 564 098 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

Método para producir un polímero de dieno conjugado modificado, polímero de dieno conjugado modificado y composición de polímero de dieno conjugado modificado

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, un polímero basado en dieno conjugado modificado, y una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado.

Antecedentes de la técnica

- 10 Recientemente, ha aumentado la demanda de eficacia de los combustibles en automóviles, y se ha demandado el desarrollo de un material que tenga baja resistencia a la rodadura como material para neumáticos para automóviles, en particular, un material para la banda de rodadura de neumático que está en contacto con el suelo. Por otra parte, desde el punto de vista de la seguridad, se ha demandado un material que tenga una alta resistencia al deslizamiento en mojado, y esencialmente suficiente resistencia a la abrasión y propiedades de rotura.

- 15 De modo convencional, se ha usado como carga de refuerzo para la banda rodadura de neumáticos, negro de carbono, sílice y similares. El uso de sílice tiene una ventaja en la reducción de la pérdida por histéresis y la mejora en la resistencia al deslizamiento en mojado. Sin embargo, al contrario del negro de carbono que tiene una superficie hidrófoba, la sílice que tiene una superficie hidrófila tiene desventajas tales como pequeña afinidad con un caucho de dieno conjugado y dispersabilidad inferior a la del negro de carbono. Por esta razón, es necesario el contenido adicional de un agente de acoplamiento de silano y similares con el fin de mejorar la dispersabilidad y la unión de la sílice al caucho.

- 20 Además, recientemente introduciendo un grupo funcional que tiene afinidad o reactividad con sílice en un extremo de la cadena de una molécula de caucho que tiene alta movilidad, se ha intentado mejorar la dispersabilidad de la sílice en una composición de caucho, para reducir la movilidad en el extremo de la cadena de la molécula de caucho, y además reducir la pérdida por histéresis.

- 25 Por ejemplo, el documento de patente 1 propone un caucho de dieno modificado obtenido haciendo reaccionar un modificador que tiene un grupo glicidil-amino con un extremo de polímero activo. Los documentos de patente 2 a 4 proponen cauchos de dieno modificados obtenidos haciendo reaccionar alcoxisilanos que contienen un grupo amino con un extremo de polímero activo, y composiciones para estos cauchos de dieno modificados y sílice. El documento de patente 5 propone un polímero funcionalizado haciendo reaccionar un compuesto de azasilano cíclico con un extremo de polímero activo. El documento de patente 6 propone un caucho de dieno obtenido por una reacción de acoplamiento de un extremo de polímero activo con un compuesto de silano polifuncional. El documento de patente 7 propone un método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, que comprende dos etapas de: (i) hacer reaccionar un extremo activo de un polímero con un compuesto alcoxisilano que tiene un grupo amino primario protegido para obtener un polímero basado en dieno conjugado, y (ii) hacer reaccionar el polímero basado en dieno conjugado con un haluro metálico para obtener el polímero basado en dieno conjugado modificado.

Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación internacional nº WO 01/23467

Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa abierta a la inspección pública nº 2005-290355

- 40 Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa abierta a la inspección pública nº 11-189616

Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa abierta a la inspección pública nº 2003-171418

Documento de patente 5: Publicación nacional de solicitud de patente internacional 2008-527150

Documento de patente 6: Publicación internacional nº WO 07/114203

Documento de patente 7: Publicación europea nº 2 130 842 A1

45 Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

- 50 Sin embargo, en el caso donde se introduce un grupo funcional que tiene una reactividad alta con sílice en el extremo de la cadena, el grupo funcional tiende a reaccionar con partículas de sílice durante una etapa de amasamiento para aumentar la viscosidad de la composición, conduciendo a una procesabilidad inferior, tal como dificultades para amasar la composición y más rugosidad y rotura de una lámina producida cuando la lámina se

forma después de amasado. Además, cuando la composición se conforma en un producto vulcanizado, en particular cuando la composición se conforma en un producto vulcanizado que contiene una carga inorgánica, se pide un equilibrio mejor entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado.

5 La presente invención se ha hecho considerando dichas circunstancias, y un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, en el que el polímero basado en dieno conjugado modificado tiene un buen equilibrio entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado, esencialmente suficientes resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura y alta procesabilidad cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado se conforma en un producto vulcanizado.

10 Medios para resolver los problemas

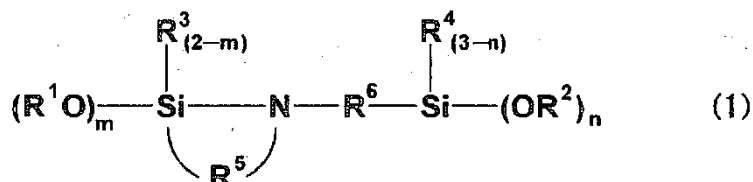
Como resultado de una investigación exhaustiva con el fin de resolver los problemas, los autores de la presente invención encontraron que un método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado puede resolver los problemas anteriores, comprendiendo el método: una etapa de polimerización, de polimerización de un compuesto diénico conjugado, copolimerización de compuestos diénicos conjugados, o copolimerización de un compuesto diénico conjugado con un compuesto vinílico aromático, usando un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo como un iniciador de la polimerización, para obtener un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo; y una etapa de modificación, de hacer reaccionar un compuesto que tiene una estructura específica con el extremo activo del polímero basado en dieno conjugado. Por lo tanto, se ha completado la presente invención.

20 La presente invención es como sigue.

[1] Un método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, que comprende:

una etapa de polimerización, de polimerización de un compuesto diénico conjugado, copolimerización de compuestos diénicos conjugados, o copolimerización de un compuesto diénico conjugado con un compuesto vinílico aromático, usando un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo como un iniciador de la polimerización, para obtener un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo y

una etapa de modificación, de hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1) con el extremo activo del copolímero basado en dieno conjugado:



30 (en donde de R¹ a R⁴ representa cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁵ representa un grupo alquilenos que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R⁶ representa un grupo alquilenos que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; m es un número entero 1 o 2; y n es un número entero 2 o 3).

[2] El método para producir el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con [1], en donde en la fórmula (1), m es 2, y n es 3.

35 [3] El método para producir el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con [1] o [2], en donde en la etapa de modificación, el compuesto representado por la fórmula (1) se añade en un intervalo en el que el número total de moles del grupo alcoxi unido al grupo sililo en el compuesto representado por la fórmula (1) es de 0,6 a 3 veces el número de moles del iniciador de polimerización.

40 [4] Un polímero basado en dieno conjugado modificado que comprende dos grupos sililo que tienen un grupo alcoxi unido a los mismos, y que comprende un grupo funcional que incluye un grupo amino secundario dentro de una molécula, en donde el grado de modificación no es menor de 50% en masa, determinándose el grado de modificación por medición de la cantidad que se adsorberá en una columna llena de partículas de sílice por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) usando la columna.

45 [5] El polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con [4], en donde un peso molecular medio numérico (Mn) equivalente de poliestireno del polímero basado en dieno conjugado modificado medido por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) es de 200.000 a 600.000.

[6] El polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con [4] o [5], en donde

cuando en el polímero basado en dieno conjugado modificado, la relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderado (Mw) equivalente de poliestireno al peso molecular medio numérico (Mn) equivalente de poliestireno por medición por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) no es menor de 1,00 y menor de 1,80, la velocidad de relajación de la tensión de Mooney (MSR) medida a 100°C del polímero basado en dieno conjugado modificado, no es mayor de 0,7, y

cuando en el polímero basado en dieno conjugado modificado, la relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderado (Mw) equivalente de poliestireno al peso molecular medio numérico (Mn) equivalente de poliestireno por medición por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) no es menor de 1,80 y no es mayor de 3,50, la velocidad de relajación de la tensión de Mooney (MSR) del polímero basado en dieno conjugado modificado medida a 110°C, no es mayor de 0,35.

[7] Una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado que comprende:

100 partes en masa de un componente de caucho que contiene como mínimo 20 partes en masa de un polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido por el método de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [3] o un polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con una cualquiera de [4] a [6], y

de 0,5 a 300 partes en masa de una carga inorgánica basada en sílice.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado en el que el polímero basado en dieno conjugado modificado tiene un buen equilibrio entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado, esencialmente suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura, y alta procesabilidad cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado se conforma en un producto vulcanizado.

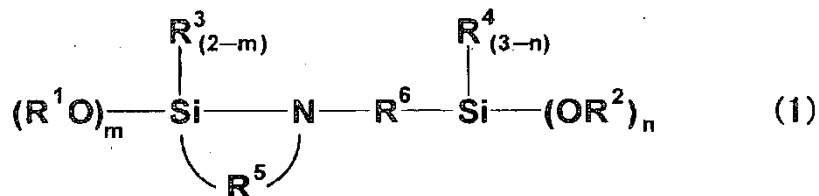
Modos de llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, se describirá con detalle una realización para implementar la presente invención (en lo sucesivo denominada "la presente realización"). La presente realización a continuación es solo un ejemplo para describir la presente invención, y la presente invención no estará limitada por el contenido siguiente. La presente invención se puede modificar de forma adecuada dentro del alcance de las reivindicaciones e implementar.

Un método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización comprende:

una etapa de polimerización, de polimerización de un compuesto diénico conjugado, copolimerización de compuestos diénicos conjugados, o copolimerización de un compuesto diénico conjugado con un compuesto vinílico aromático, usando un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo como un iniciador de la polimerización, para obtener un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo y

una etapa de modificación, de hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1) con el extremo activo del copolímero basado en dieno conjugado:



(en donde de R¹ a R⁴ representa cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁵ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R⁶ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; m es un número entero 1 o 2; y n es un número entero 2 o 3).

En la etapa de polimerización del polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, se polimeriza un compuesto diénico conjugado, copolimerizado con otro compuesto diénico conjugado o copolimerizado con un compuesto vinílico aromático usando un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo como iniciador de la polimerización, para obtener un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo.

El polímero basado en dieno conjugado que forma un polímero basado en dieno conjugado modificado es un polímero de un solo compuesto diénico conjugado, un polímero de diferentes clases de compuestos diénicos

conjugados, es decir, un copolímero de diferentes clases de compuestos diénicos conjugados, o un copolímero de un compuesto diénico conjugado y un compuesto vinílico aromático.

El compuesto idéntico conjugado no está particularmente limitado y puede ser cualquier monómero polimerizable. Los ejemplos del monómero polimerizable pueden incluir 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 1,3-heptadieno, y 1,3-hexadieno. Entre estos, se prefieren el 1,3-butadieno e isopreno desde el punto de vista de la disponibilidad industrial. Se puede usar uno de estos solo, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

El compuesto vinílico aromático no está particularmente limitado, y puede ser un monómero copolimerizable con el compuesto diénico conjugado. Los ejemplos de compuesto vinílico aromático pueden incluir estireno, p-metilestireno, α -metilestireno, viniletilbenceno, vinilxileno, vinilnaftaleno y difeniletileno. Entre estos, se prefiere el estireno desde el punto de vista de la disponibilidad industrial. Se puede usar uno de estos solo, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

El polímero basado en dieno conjugado puede ser un copolímero aleatorio o un copolímero de bloques.

Los ejemplos de copolímero aleatorio pueden incluir copolímeros aleatorios de butadieno-isopreno, copolímeros aleatorios de butadieno-estireno, copolímeros aleatorios de isopreno-estireno, y copolímeros aleatorios de butadieno-isopreno-estireno. Los ejemplos de distribución en la composición de los respectivos monómeros en la cadena del copolímero no están particularmente limitados, y pueden incluir copolímeros aleatorios perfectos que tienen una composición cercana a una composición estadística aleatoria, o un copolímero aleatorio sesgado (gradiente) en el que la distribución de la composición está sesgada. La composición que tiene una forma de unión del dieno conjugado, es decir, uniones 1,4, uniones 1,2 y similares, puede ser uniforme o distribuida.

Los ejemplos del copolímero de bloques pueden incluir copolímeros de dos bloques compuestos de dos bloques (dibloques), copolímeros de tres bloques, compuestos de tres bloques (tribloques), y copolímeros de cuatro bloques compuestos de cuatro bloques (cuatribloques). Por ejemplo, el copolímero de bloques se expresa como un copolímero dibloques S-B, un copolímero tribloques S-B-S, o un copolímero tetrabloques S-B-S-B, en donde "S" representa un bloque compuesto de un compuesto vinílico aromático, tal como estireno, y "B" representa un bloque compuesto del compuesto diénico conjugado tal como butadieno e isopreno y/o un bloque compuesto del copolímero del compuesto vinílico aromático y el compuesto diénico conjugado.

En la fórmula anterior, no es necesario distinguir siempre claramente el límite entre los bloques. Por ejemplo, en el caso donde el bloque B es el copolímero del compuesto vinílico aromático y el compuesto diénico conjugado, el compuesto vinílico aromático en el bloque B se puede distribuir de una forma uniforme, o distribuir en forma de variación progresiva. Alternativamente, en el bloque B, pueden coexistir varias partes en las que el compuesto vinílico aromático está distribuido uniformemente y/o varias partes en las que el compuesto vinílico aromático está distribuido en forma de variación progresiva. Además, en el bloque B, pueden coexistir varios segmentos que tienen diferentes contenidos de compuesto vinílico aromático. En el caso de que existan varios bloques S y varios bloques B en el copolímero, el peso molecular y la estructura, tal como la composición, de estos bloques pueden ser iguales o diferentes.

En la presente realización, el polímero basado en dieno conjugado que tiene un grupo funcional además se hidrogena en un disolvente inactivo. De este modo, todo o parte de los dobles enlaces se pueden convertir en hidrocarburos saturados. En este caso, la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie se pueden mejorar para prevenir el deterioro de los productos durante el procesamiento a una temperatura alta. Como resultado, los productos obtenidos demuestran mayor rendimiento en diferentes aplicaciones tales como la aplicación a automóviles.

Más específicamente, el grado de hidrogenación de los enlaces dobles insaturados basado en el compuesto diénico conjugado, se puede seleccionar arbitrariamente de acuerdo con el propósito, y no está particularmente limitado. En el uso como un caucho vulcanizado, preferiblemente, los dobles enlaces en la parte de dieno conjugado permanecen parcialmente. Desde dicho punto de vista, el grado de hidrogenación de la parte de dieno conjugado en el polímero basado en dieno conjugado preferiblemente es de 3 a 70%, más preferiblemente de 5 a 65%, y todavía más preferiblemente de 10 a 60%. El grado de hidrogenación de los dobles enlaces aromáticos basado en el compuesto vinílico aromático en el copolímero del compuesto diénico conjugado y el compuesto vinílico aromático no está particularmente limitado, y preferiblemente no es mayor que 50%, más preferiblemente no mayor que 30%, y todavía más preferiblemente no mayor que 20%. El grado de hidrogenación se puede medir mediante un espectrómetro de resonancia magnética (RMN).

El método para la hidrogenación no está particularmente limitado, y se puede usar un método conocido. Los ejemplos de un método de hidrogenación particularmente adecuado pueden incluir un método de soplado de hidrógeno gaseoso en una disolución de polímero en presencia de un catalizador para realizar la hidrogenación. Los ejemplos del catalizador pueden incluir catalizadores heterogéneos tales como catalizadores que tienen un metal noble soportado sobre una sustancia inorgánica porosa; y los catalizadores homogéneos tales como los catalizadores obtenidos haciendo una sal tal como de níquel y cobalto soluble, y haciendo reaccionar la sal con

organoaluminio o similares, y catalizadores usando metalocenos tales como titanoceno. Entre estos, se prefieren los catalizadores de titanoceno desde el punto de vista de permitir la selección de unas condiciones de hidrogenación particularmente suaves. Además, un grupo aromático se puede hidrogenar usando un catalizador de metal noble soportado.

5 Los ejemplos específicos de catalizadores de hidrogenación pueden incluir (1) catalizadores de hidrogenación heterogéneos soportados que tienen un metal tal como Ni, Pt, Pd y Ru soportado sobre carbón, sílice, alúmina y diatomita, (2) el catalizador de hidrogenación llamado Ziegler que usa una sal de ácido orgánico tal como una sal de Ni, Co, Fe y Cr o una sal de metal de transición, tal como sales de acetilacetato y un agente de reducción tal como organoaluminio, y (3) los llamados complejos organometálicos de compuestos organometálicos tales como Ti, Ru, Rh y Zr. Por ejemplo, como catalizador de hidrogenación, se pueden usar catalizadores de hidrogenación descritos en las publicaciones de patente japonesa nº 42-008704, 43-006636, 63-004841, 01-037970, 01-053851, y 02-009041, y patente japonesa abierta a la inspección pública 08-109219. Los ejemplos de un catalizador de hidrogenación preferido pueden incluir una mezcla de reacción de un compuesto de titanoceno y un compuesto organometálico reductor.

15 El compuesto de metal alcalino usado como iniciador de polimerización no está particularmente limitado, y se prefieren los compuestos organolíticos. Los ejemplos del compuesto organolítico pueden incluir compuestos de bajo peso molecular, compuestos organolíticos de oligómeros solubilizados, compuestos que comprenden enlaces carbono-litio en la forma de unión de un grupo orgánico y litio, compuestos que comprenden enlaces nitrógeno-litio, y compuestos que comprenden enlaces estaño-litio.

20 Los ejemplos del compuesto organolítico pueden incluir n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, n-hexil-litio, bencil-litio, fenil-litio, y estilbencil-litio.

Los ejemplos del compuesto que comprende enlaces nitrógeno-litio pueden incluir dimetilamido de litio, dietilamido de litio, dipropilamido de litio, di-n-hexilamido de litio, diisopropilamido de litio, hexametenimido de litio, pirrolidido de litio, piperidido de litio, heptametenimido de litio, y morfolido de litio.

25 Además de los compuestos monoorganolíticos, se puede usar un compuesto organolítico polifuncional en combinación para realizar la polimerización. Los ejemplos del compuesto organolítico polifuncional pueden incluir 1,4-dilitiobutano, un producto de reacción de sec-butil-litio y diisopropenilbenceno, 1,3,5-trilitiobenceno, un producto de reacción de n-butil-litio, 1,3-butadieno, y divinilbenceno, y productos de reacción de n-butil-litio y compuestos de poliacetileno. Además, también se pueden usar compuestos orgánicos de metales alcalinos conocidos descritos en la patente de EE.UU. nº 5.708.092, patente británica nº 2.241.239, patente de EE.UU. nº 5.527.753, y similares.

Como compuesto organolítico, se prefieren el n-butil-litio y sec-butil-litio desde el punto de vista de la disponibilidad industrial y facilidad para controlar una reacción de polimerización.

Uno de estos compuestos organolíticos se puede usar solo, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos.

35 Los ejemplos de otros compuestos orgánicos de metal alcalino pueden incluir compuestos de organosodio, compuestos de organopotasio, compuestos de organorrubidio y compuestos de organocesio. Específicamente, los ejemplos de los mismos pueden incluir naftaleno de sodio y naftaleno de potasio. Además, los ejemplos de los mismos pueden incluir alcóxidos, sulfonatos, carbonatos y amidas de litio, sodio y potasio. Además, los compuestos orgánicos de metal alcalino se pueden usar en combinación con otros compuestos organometálicos.

40 Los ejemplos del compuesto de metal alcalinotérreo pueden incluir compuestos de organomagnesio, compuestos de organocalcio y compuestos de organoestroncio. Además, se pueden usar compuestos tales como alcóxidos, sulfonatos, carbonatos y amidas de metales alcalinotérreos. Estos compuestos orgánicos de metales alcalinotérreos se pueden usar en combinación con un compuesto de metal alcalino u otro compuesto organometálico.

45 En la presente realización, el polímero basado en dieno conjugado preferiblemente es un polímero que tiene un extremo activo y obtenido por reacción de propagación por una reacción de polimerización aniónica usando el compuesto de metal alcalino y/o compuesto de metal alcalinotérreo como el iniciador de la polimerización. En particular, el polímero basado en dieno conjugado es más preferiblemente un polímero que tiene un extremo activo y obtenido por una reacción de propagación por polimerización aniónica viva. De este modo, se puede obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene un grado alto de modificación. La forma de la polimerización no está particularmente limitada, y la polimerización se puede llevar a cabo de modo continuo o discontinuo. En el modo continuo, se puede usar un reactor o dos o más reactores conectados entre sí. Se usa un reactor de tanque con un agitador o un reactor tubular.

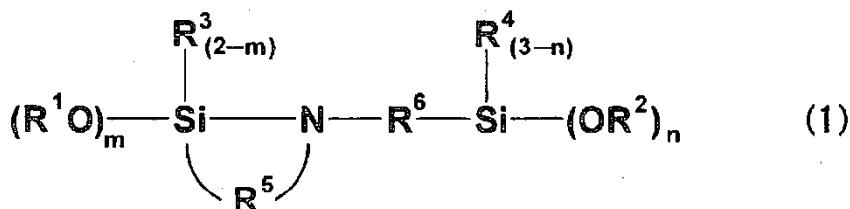
50 Si el compuesto diénico conjugado contiene alenos, acetilenos y similares como impurezas, se puede inhibir la reacción de modificación descrita más adelante. Por esta razón, el total de las concentraciones (masa) de estas impurezas preferiblemente no es mayor que 200 ppm, más preferiblemente no mayor que 100 ppm, y todavía más preferiblemente no mayor que 50 ppm. Los ejemplos de alenos pueden incluir propadieno y 1,2-butadieno. Los ejemplos de acetilenos pueden incluir etilacetileno y vinilacetileno.

- Preferiblemente, la reacción de polimerización del polímero basado en dieno conjugado se lleva a cabo en un disolvente. Los ejemplos del disolvente pueden incluir disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos. Específicamente, los ejemplos de los disolventes hidrocarbonados pueden incluir hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano y heptano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, e hidrocarburos que comprenden una mezcla de los mismos. Preferiblemente, las impurezas tales como alenos y acetilenos se tratan con un compuesto organometálico antes de que el compuesto diénico conjugado se someta a la reacción de polimerización, debido a que es probable que se obtenga un polímero que tenga un extremo activo en una concentración alta y además es probable que se logre un grado mayor de modificación.
- En la reacción de polimerización del polímero basado en dieno conjugado, se puede añadir un compuesto polar. El compuesto polar permite la copolimerización aleatoria del compuesto vinílico aromático con el compuesto diénico conjugado, y se puede usar como un agente de vinilación para controlar una microestructura de una parte del dieno conjugado. El compuesto polar también es eficaz en la aceleración de la reacción de polimerización o similar.
- El compuesto polar no está particularmente limitado. Por ejemplo, se pueden usar éteres tales como tetrahidrofurano, éter dietílico, dioxano, éter dimetílico del etilenglicol, éter dibutílico del etilenglicol, éter dimetílico del dietilenglicol, éter dibutílico del dietilenglicol, dimetoxibenceno y 2,2-bis(2-oxolanil)propano; compuestos de amina terciaria tales como tetrametilendiamina, dipiperidinoetano, trimetilamina, trietilamina, piridina y quinuclidina; compuestos de alcóxido de metal alcalino tales como terc-amilato potásico, terc-butirato potásico, terc-butirato sódico y amilato sódico; compuestos de fosfina, tales como trifenilfosfina, y similares. Se puede usar uno de estos compuestos polares solo, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos.
- La cantidad del compuesto polar que se usa no está particularmente limitada, y se selecciona dependiendo del propósito y similares. Normalmente, la cantidad de compuesto polar que se usa preferiblemente es de 0,01 a 100 moles basado en 1 mol de iniciador de la polimerización. Dicho compuesto polar (agente de vinilación) se puede usar adecuadamente como un regulador para la microestructura de la parte de dieno conjugado en el polímero, dependiendo del contenido de enlace vinílico deseado. Muchos compuestos polares tienen simultáneamente un efecto de aleatorización eficaz en la copolimerización del compuesto diénico conjugado con el compuesto vinílico aromático, y se pueden usar para el ajuste de la distribución del compuesto vinílico aromático o como ajuste para la cantidad del bloque de estireno. Como método de aleatorización del compuesto diénico conjugado y el compuesto vinílico conjugado, por ejemplo, se puede usar un método en el que la reacción de copolimerización se inicia con la cantidad total del estireno y parte del 1,3-butadieno, y el resto del 1,3-butadieno se añade intermitentemente durante la reacción de copolimerización, como se describe en la patente japonesa abierta a la inspección pública, n° 59-140211.
- La temperatura de polimerización no está particularmente limitada siempre que sea una temperatura a la que la polimerización aniónica viva avance. Desde el punto de vista de la productividad, la temperatura preferiblemente no es inferior a 0°C. Desde el punto de vista de asegurar una cantidad de reacción suficiente del modificador en el extremo activo después de que haya terminado la polimerización, la temperatura preferiblemente no es mayor que 120°C. Además, desde el punto de vista de prevenir la fluencia en frío del polímero basado en dieno conjugado, se puede usar un compuesto vinílico aromático polifuncional tal como divinilbenceno para controlar la ramificación.
- La cantidad de dieno conjugado que se va a unir en el polímero basado en dieno conjugado de acuerdo con la presente realización, no está particularmente limitada, y la cantidad preferiblemente es de 50 a 100% en masa, y más preferiblemente de 60 a 80% en masa. La cantidad de vinilo aromático que se va a unir en el polímero basado en dieno conjugado de acuerdo con la presente realización, no está particularmente limitada, y la cantidad preferiblemente es de 0 a 50% en masa, y más preferiblemente de 20 a 40% en masa. Si la cantidad del dieno conjugado que se une y la cantidad de vinilo aromático que se une están dentro de los intervalos, se puede obtener un producto vulcanizado en el que el equilibrio entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado es mejor y la resistencia a la abrasión y la resistencia a la rotura son satisfactorias. Aquí, la cantidad de vinilo aromático que se une se puede medir por absorción ultravioleta de un grupo fenilo. A partir de esta, también se puede determinar la cantidad de dieno conjugado que se une. Específicamente, la cantidad de vinilo aromático que se une se puede medir por el método de acuerdo con los ejemplos descritos más adelante.
- Además, el contenido de enlaces vinílicos en las unidades unidas de dieno conjugado no está particularmente limitado, y preferiblemente es de 10 a 75% en moles, y más preferiblemente de 25 a 65% en moles. Con un contenido de enlaces vinílicos dentro del intervalo, se puede obtener un producto vulcanizado en el que el equilibrio entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado es mejor y la resistencia a la abrasión y la resistencia a la rotura son satisfactorias. Aquí, en el caso donde el polímero basado en dieno conjugado modificado es un copolímero de butadieno y estireno, el contenido de enlaces vinílicos (contenido de enlace 1,2) en las unidades de butadieno se puede determinar por el método de Hampton (R.R. Hampton, *Analytical Chemistry*, 21, 923 (1949)).
- Si la microestructura del polímero basado en dieno conjugado modificado está dentro del intervalo, y la temperatura de transición vítrea del copolímero está dentro del intervalo de -45°C a -15°C, se puede obtener un producto vulcanizado en el que el equilibrio entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en

mojado es mucho mejor. Como temperatura de transición vítrea, de acuerdo con la norma ISO 22768: 2006, se registra una curva de DSC mientras que la temperatura se eleva en un intervalo de temperatura predeterminado. El pico superior (punto de inflexión) de la curva de diferenciación de DSC se define como la temperatura de transición vítrea.

- 5 En el caso donde el polímero basado en dieno conjugado de acuerdo con la presente realización es el copolímero de dieno conjugado-vinilo aromático, preferiblemente, el número de bloques en los que están encadenados como mínimo 30 unidades vinílicas es pequeño y no hay dichos bloques. Específicamente, en el caso donde el copolímero es un copolímero de butadieno-estireno, el polímero se descompone por un método Kolthoff (un método descrito en I.M. KOLTHOFF, et al., *J. Polym. Sci.* 1, 429 (1946)). En un método conocido para analizar la cantidad de poliestireno insoluble en metanol, la proporción de bloques en los que están encadenados como mínimo 30 unidades vinílicas aromáticas, preferiblemente no es mayor que 5% en masa, y más preferiblemente no mayor que 3% en masa basado en la cantidad total del polímero.

15 Por el método descrito antes, se obtiene el polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo, y se lleva a cabo una etapa de modificación de hacer reaccionar el compuesto representado por la siguiente fórmula (1) (en lo sucesivo, denominado como un "modificador" en algunos casos) con el extremo activo. De esta forma se puede obtener el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización.

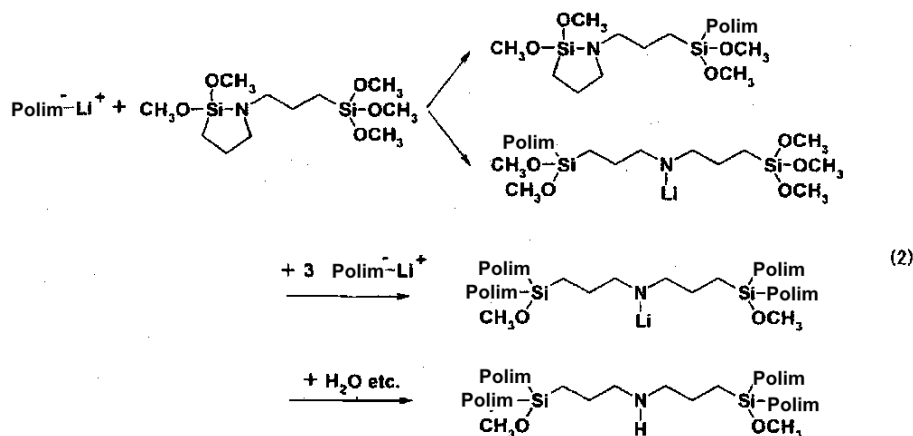


20 (en donde de R¹ a R⁴ representa cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁵ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R⁶ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; m es un número entero 1 o 2; y n es un número entero 2 o 3).

Preferiblemente, de R¹ a R⁴ son un grupo alquilo, y el grupo alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono. En R⁵ y R⁶, el grupo alquileo tiene preferiblemente de 2 a 7 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 5 átomos de carbono.

25 Los ejemplos del modificador representado por la fórmula (1) anterior pueden incluir compuestos de azasilano cíclicos tales como 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2,2-dietoxi-1-(3-trietoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2,2-dimetoxi-1-(4-trimetoxisililbutil)-1-aza-2-silaciclohexano, 2,2-dimetoxi-1-(5-trimetoxisililpentil)-1-aza-2-silacicloheptano, 2,2-dimetoxi-1-(3-dimetoximetilsililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2,2-dietoxi-1-(3-dietoxietilsililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2-metoxi-2-metil-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2-etoxi-2-etil-1-(3-trietoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, 2-metoxi-2-metil-1-(3-dimetoximetilsililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, y 2-etoxi-2-etil-1-(3-dietoxietilsililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano. Entre estos, se prefieren aquellos en los que m es 2 y n es 3, desde el punto de vista de la reactividad y las propiedades de interacción del grupo funcional en el modificador con una carga inorgánica tal como sílice, y procesabilidad. Los ejemplos preferidos pueden incluir 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, y 2,2-dietoxi-1-(3-trietoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano.

35 En la etapa de modificación, el extremo activo en el copolímero basado en dieno conjugado se puede hacer reaccionar con el modificador representado por la fórmula (1) anterior. Se supone que la acción es como sigue. Por ejemplo, en el caso en que se usa un compuesto de azasilano que tiene una estructura cíclica, tal como el 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano como modificador, el extremo activo del copolímero basado en dieno conjugado reacciona con un grupo alcóxisililo o una parte del enlace Si-N en el modificador para formar un enlace en el extremo del polímero basado en dieno conjugado y el Si (véase la fórmula (2)). Por ejemplo, en el caso donde se hace reaccionar 1 mol del modificador con 4 moles del extremo activo del polímero basado en dieno conjugado, se obtiene un polímero basado en dieno conjugado modificado en el que están acopladas 4 cadenas moleculares, representado por la fórmula (2). Mediante una reacción posterior con alcohol y agua y similares, se forma un grupo amino secundario. Se cree que mediante el uso del polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene un grupo amino secundario y un grupo alcóxisililo, se proporciona un buen equilibrio entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado, cuando se produce un producto vulcanizado, se puede dar esencialmente suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura, y se puede demostrar una alta procesabilidad (sin embargo, la acción de la presente realización no estará limitada a esto).



(en donde Polim representa una cadena de polímero basada en dieno conjugado).

Hasta ahora se han descrito principalmente ejemplos de realizaciones particularmente adecuadas del polímero basado en dieno conjugado modificado. En la presente realización, el polímero basado en dieno conjugado modificado puede ser un polímero basado en dieno conjugado modificado que comprende dos grupos sililo a los que están unidos un grupo alcoxi y que comprenden un grupo funcional que incluye un grupo amino secundario en la molécula, por ejemplo. Dicho polímero basado en dieno conjugado modificado se puede obtener, por ejemplo, por una etapa de modificación de hacer reaccionar con el extremo activo del polímero basado en dieno conjugado, un modificador que comprende dos grupos sililo a los que está unido un grupo alcoxi y que comprenden un grupo funcional que incluye un grupo amino secundario.

Por ejemplo, si se lleva a cabo la misma reacción de modificación como antes usando un modificador que comprende dos grupos sililo a los que está unido un grupo alcoxi y que comprende un grupo funcional que incluye un grupo amino secundario dentro de la molécula (tal como bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina), el extremo activo del polímero basado en dieno conjugado abstrae hidrógeno activo en el grupo amino secundario del modificador. Como resultado, la inactivación del extremo activo progresa con prioridad, y la reacción de modificación no se realiza de forma eficaz. Por esto, se puede formar una cantidad grande de un polímero basado en dieno conjugado no modificado. En dicho caso, preferiblemente se usa un método en el que se lleva a cabo una etapa de tratamiento preparatoria de formación de hidrógeno activo en un metal alcalino o alcalinotérreo antes de la etapa de modificación. Se usa cualquier método de tratamiento descrito antes sin limitación particular, y por ejemplo, también se puede usar un método conocido descrito en la patente japonesa abierta a la inspección pública n° 2004-182894. Alternativamente, se puede usar un modificador protegido en el que el hidrógeno activo se sustituye por grupos triorganosililo. Al realizar dicho pretratamiento, se puede obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene un grado de modificación mayor. Los ejemplos del modificador que se pueden usar en dicho caso pueden incluir bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina, bis[3-(trietoxisilil)propil]amina, bis[3-(dimetoximetilsilil)propil]amina, [3-(dimetoximetilsilil)propil]amina y [3-(dietoxietilsilil)propil]amina.

Aquí, se describirá como ejemplo un caso donde se usa bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina como el modificador y el hidrógeno activo es litiado usando n-butil-litio. Como etapa de tratamiento preparadora antes de la etapa de modificación, el hidrógeno activo de la bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina se hace actuar con un equivalente de n-butil-litio para abstraer el hidrógeno activo para formar una sal de litio de la bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina. El modificador se somete a dicho tratamiento preparador y a la etapa de modificación. De esta forma, la inactivación del extremo activo del polímero basado en dieno conjugado por el hidrógeno activo se puede prevenir para obtener una eficacia de modificación alta.

La temperatura de reacción y el tiempo de reacción cuando el modificador se hace reaccionar con el extremo activo de polimerización, no están particularmente limitados. La reacción se hace preferiblemente de 0 a 120°C durante no menos de 30 segundos.

La cantidad del modificador a añadir no está particularmente limitada, y el número total de moles del grupo alcoxi unido al grupo sililo en el modificador preferiblemente está en el intervalo de 0,6 a 3 veces el número de moles del iniciador de la polimerización, más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 2,5 veces el número de moles del iniciador de la polimerización, y todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 2 veces el número de moles del iniciador de la polimerización. El número total de moles del grupo alcoxi preferiblemente es 0,6 veces o más, desde el punto de vista de obtener un grado suficiente de modificación en el polímero basado en dieno conjugado modificado. El número total de moles del grupo alcoxi preferiblemente es 3 veces o menos, desde el punto de vista de obtener un componente de polímero ramificado por acoplamiento de los extremos del polímero para mejorar la procesabilidad, y desde el punto de vista del coste del modificador.

Desde el punto de vista de proporcionar un efecto mayor de la presente realización, el polímero basado en dieno conjugado modificado preferiblemente se produce de modo que el grado de modificación determinado por la cantidad que se adsorbe en una columna rellena con partículas de sílice por medición por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) usando la columna (en lo sucesivo, denominado simplemente como un "grado de modificación" en algunos casos), en concreto, la proporción del polímero que tiene un componente de grupo funcional (por ejemplo, el polímero basado en dieno conjugado modificado, modificado con el compuesto representado por la fórmula (1)) preferiblemente no es inferior a 20% en masa, más preferiblemente, no es inferior a 50% en masa, y todavía más preferiblemente no es inferior a 60% en masa. Los ejemplos específicos preferidos del polímero basado en dieno conjugado modificado pueden incluir polímeros basados en dieno conjugado modificados que comprenden dos grupos sililo a los que está unido un grupo alcoxi y que comprenden un grupo funcional que incluye un grupo amino secundario en la molécula, y que tienen un grado de modificación no inferior a 20% en masa, más preferiblemente no inferior a 50% en masa, y todavía más preferiblemente no inferior a 60% en masa, determinándose el grado de modificación por la cantidad que se adsorbe en una columna rellena con partículas de sílice por medición por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) usando la columna. Como método para determinar la cantidad de polímero que tiene un componente de grupo funcional, se puede usar cromatografía para la medición en la que un componente modificado que contiene un grupo funcional se puede separar de un componente no modificado. Los ejemplos de un método que usa cromatografía pueden incluir un método en el que la determinación se realiza usando una columna de GPC usando una sustancia polar que adsorbe el componente de grupo funcional, tal como sílice, como un relleno, y usando un patrón interno de un componente no adsorbido para la comparación.

El peso molecular medio numérico (Mn) equivalente de poliestireno del polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, obtenido por medición de cromatografía de permeabilidad en geles (GPC), preferiblemente es de 20.000 a 2.000.000, más preferiblemente de 100.000 a 1.000.000, todavía más preferiblemente de 200.000 a 600.000, y todavía más preferiblemente de 300.000 a 500.000. Con un peso molecular no inferior al valor límite inferior, se puede mejorar más la resistencia cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado se conforma en un producto vulcanizado. Con un peso molecular no mayor que el valor límite superior, se puede mejorar la procesabilidad. Desde el punto de vista de las propiedades físicas del producto vulcanizado, la relación (Mw/Mn) de peso molecular medio ponderado (Mw) a peso molecular medio numérico (Mn) preferiblemente es de 1,00 a 3,50, y más preferiblemente de 1,10 a 3,00.

En particular, en el polímero basado en dieno conjugado modificado, si la relación (Mw/Mn) de peso molecular medio ponderado (Mw) equivalente de poliestireno a peso molecular medio numérico (Mn) equivalente de poliestireno por medición por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) no es menor que 1,00 y es menor que 1,80, la velocidad de tensión-relajación de Mooney (MSR) del polímero basado en dieno conjugado modificado medido a 100°C preferiblemente no es mayor que 0,7. Si la relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderado (Mw) equivalente de poliestireno a peso molecular medio numérico (Mn) equivalente de poliestireno por medición por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) no es menor que 1,80 y no es mayor que 3,50, la velocidad de tensión-relajación de Mooney (MSR) del polímero basado en dieno conjugado modificado medida a 110°C, preferiblemente no es mayor que 0,35.

En el caso donde el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, se produce por un procedimiento discontinuo, la relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderado (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn) preferiblemente no es menor que 1,00 y es menor que 1,80, más preferiblemente es de 1,00 a 1,60, y todavía más preferiblemente de 1,05 a 1,50. Desde el punto de vista de las propiedades físicas del producto vulcanizado tal como la pérdida por histéresis y la resistencia, la relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderado al peso molecular medio numérico preferiblemente es menor de 1,80. La velocidad de tensión-relajación Mooney (MSR) a 100°C del polímero basado en dieno conjugado modificado producido por el procedimiento discontinuo preferiblemente no es mayor que 0,7, y más preferiblemente no mayor que 0,65. Una velocidad de tensión-relajación de Mooney no mayor que 0,7 indica un grado de ramificación alto del polímero basado en dieno conjugado modificado, que se prefiere desde el punto de vista de la procesabilidad. La velocidad de tensión-relajación de Mooney se obtiene como sigue de acuerdo con el método especificado en la norma ISO 289-4: 2003: después de medir la viscosidad de Mooney, se para el rotor; se representa gráficamente en escala log-log el momento de fuerza (T) de 1,6 segundos a 5 segundos después de detener el rotor (t (segundos)). La velocidad de tensión-relajación de Mooney es el valor absoluto de la pendiente de la gráfica. Cuando la viscosidad Mooney es la misma, el valor es menor al aumentar la ramificación. Por esto, la velocidad de tensión-relajación de Mooney se puede usar como un índice que indica un grado de ramificación. Específicamente, la velocidad de tensión-relajación de Mooney se puede determinar por el método descrito en los ejemplos más adelante.

En el caso donde el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, se produce por un procedimiento continuo, la relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderado (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn) preferiblemente es de 1,80 a 3,50, más preferiblemente de 1,90 a 3,00, y todavía más preferiblemente de 2,00 a 2,80. La relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderado (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn) preferiblemente es el valor del límite superior o menor, desde el punto de vista de propiedades físicas del producto vulcanizado tales como la pérdida por histéresis y la resistencia, y preferiblemente el valor del límite inferior o más desde el punto de vista de la procesabilidad. En el caso donde el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización se produce por el procedimiento continuo, la

velocidad de tensión-relajación de Mooney (MSR) del polímero basado en dieno conjugado modificado a 110°C preferiblemente no es mayor que 0,35, más preferiblemente no mayor que 0,3, y todavía más preferiblemente no mayor que 0,25. Desde el punto de vista de la procesabilidad, la velocidad de tensión-relajación de Mooney preferiblemente está dentro del intervalo. Aquí, en el caso donde el polímero basado en dieno conjugado modificado se produce por el procedimiento continuo, se produce un polímero que tiene un peso molecular medio ponderado mayor que aquel en el caso donde un polímero que tiene el mismo peso molecular medio numérico se produce por un procedimiento discontinuo. Por consiguiente, el polímero no está suficientemente plastificado a 100°C, y no se pueden medir una viscosidad Mooney y velocidad de tensión-relajación de Mooney precisas. Por esto, la temperatura de medición que se usa es 110°C.

En el método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, después de llevar a cabo la reacción de modificación, se pueden añadir un agente desactivante, un neutralizador y similares a la disolución de copolímero, cuando sea necesario. Los ejemplos del agente desactivante no están particularmente limitados, y pueden incluir agua; y alcoholes tales como metanol, etanol, e isopropanol. Los ejemplos del neutralizador no están particularmente limitados, y pueden incluir ácidos carboxílicos tales como ácido esteárico, ácido oleico y ácido versático (mezcla de ácidos carboxílicos que tienen de 9 a 11 átomos de carbono y principalmente 10 átomos de carbono, y que tienen muchas ramificaciones); y disoluciones acuosas de ácidos inorgánicos y dióxido de carbono gaseoso.

Desde los puntos de vista de prevenir la formación de gel después de la polimerización, y mejorar la estabilidad durante el procedimiento, preferiblemente se añade un estabilizante para caucho al polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización. El estabilizante para caucho no está particularmente limitado, y se puede usar uno conocido. Los ejemplos preferidos son agentes antioxidantes tales como 2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno (BHT), 3-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenol)propionato de n-octadecilo, 2-metil-4,6-bis[(octiltio)metil]fenol, y similares.

Con el fin de mejorar más la procesabilidad del polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, se puede añadir un aceite extendedor al polímero basado en dieno conjugado modificado, cuando sea necesario. El método para añadir un aceite extendedor a un polímero basado en dieno conjugado modificado no está particularmente limitado. Preferiblemente, es un método en el que se añade un aceite extendedor a una disolución de polímero y se mezcla para preparar una disolución de copolímero con extendedor, y se separa el disolvente de la disolución de copolímero con aceite extendedor. Los ejemplos del aceite extendedor pueden incluir aceites aromáticos, aceites nafténicos y aceites parafínicos. Entre estos, se prefieren los aceites aromáticos alternativos que contienen un componente aromático policíclico (PCA) cuyo contenido determinado de acuerdo con el método IP 346 no es mayor que 3% en masa, desde el punto de vista de la seguridad ambiental, prevención de descarga de aceite y propiedades de adherencia en superficie mojada. Los ejemplos de aceites aromáticos alternativos pueden incluir TDAE (extractos aromáticos destilados y tratados) y MES (solvato de extracción suave) mostrado en *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 52(12) 799 (1999), y RAE (extractos aromáticos residuales). La cantidad del aceite extendedor a añadir no está particularmente limitada. Normalmente, la cantidad es de 10 a 60 partes en masa, y preferiblemente de 20 a 37,5 partes en masa basado en 100 partes en masa del polímero basado en dieno conjugado modificado.

Como método para obtener el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, a partir de la disolución de polímero, se puede usar un método conocido. Los ejemplos del método pueden incluir un método en el que se separa un disolvente por arrastre por vapor o similar, y el polímero se separa por filtración, se extrae el agua y se seca para obtener un polímero; un método en el que se condensa una disolución de polímero usando un tanque de lavado por barrido, y se volatiliza usando una extrusora con ventilación o similar; y un método en el que una disolución de polímero se volatiliza directamente por un secador de tambor o similar.

El polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, se usa adecuadamente como un producto vulcanizado. Por ejemplo, el producto vulcanizado se puede obtener como sigue: el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización se mezcla con una carga inorgánica tal como una carga inorgánica basada en sílice y negro de carbón, un polímero de tipo caucho distinto del polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, un agente de acoplamiento de silano, un ablandador de caucho, un agente vulcanizante, un acelerador y ayudante de la vulcanización, y similares cuando sea necesario para preparar una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado, y la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado se calienta y vulcaniza. Entre estos, se prefiere una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado que comprende un componente de caucho que contiene el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, y una carga inorgánica basada en sílice. La composición de polímero basado en dieno conjugado modificado más preferiblemente contiene 100 partes en masa del componente de caucho que contiene no menos de 20 partes en masa del polímero basado en dieno conjugado modificado y de 0,5 a 300 partes en masa de la carga inorgánica basada en sílice.

Se dispersa una carga inorgánica basada en sílice en el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización. De este modo, el polímero basado en dieno conjugado modificado puede tener

un buen equilibrio entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado y esencialmente suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura, y obtener una procesabilidad alta cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado se conforma en un producto vulcanizado. Preferiblemente, también contiene una carga inorgánica basada en sílice en el caso donde la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, se usa para piezas de automóvil tales como neumáticos y cauchos a prueba de vibraciones, y para cauchos vulcanizados tales como zapatos.

En la composición de polímero basado en dieno conjugado, se puede usar un polímero de tipo caucho distinto del polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización, en combinación con el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización. Los ejemplos de dichos polímeros de tipo caucho no están particularmente limitados, y pueden incluir polímeros basados en dieno conjugado o sus productos de hidrogenación, copolímeros aleatorios de un compuesto diénico conjugado y un compuesto aromático vinílico o productos hidrogenados de los mismos, copolímeros de bloques de un compuesto diénico conjugado y un compuesto vinílico aromático o sus productos hidrogenados, polímeros no basados en dienos, y cauchos naturales.

Específicamente, los ejemplos de polímero tipo caucho pueden incluir cauchos de butadieno y sus productos hidrogenados; cauchos de isopreno y sus productos hidrogenados; cauchos de estireno-butadieno y sus productos hidrogenados; elastómeros basados en estireno tales como copolímeros de bloques de estireno-butadieno y sus productos hidrogenados, y copolímeros de bloques de estireno-isopreno y sus productos hidrogenados; y cauchos de acrilonitrilo-butadieno y sus productos hidrogenados.

Además, los ejemplos de polímeros no basados en dieno pueden incluir elastómeros basados en olefina, tales como cauchos de etileno-propileno, cauchos de etileno-propileno-dieno, cauchos de etileno-buteno-dieno, cauchos de etileno-buteno, cauchos de etileno-hexeno, cauchos de etileno-octeno; cauchos de butilo; cauchos de butilo bromado; cauchos acrílicos; cauchos de flúor; cauchos de silicona; cauchos de polietileno clorado; cauchos de epiclorhidrina; cauchos de copolimerización de nitrilo α,β -insaturado-éster de ácido acrílico-dieno conjugado; cauchos de uretano; y cauchos de polisulfuro.

La variedad de polímeros de tipo caucho anteriores pueden ser un caucho modificado que tenga un grupo funcional polar tal como un grupo hidroxilo y un grupo amino. Desde el punto de vista de un equilibrio entre el rendimiento y las propiedades de procesamiento, el peso molecular medio ponderado preferiblemente es de 2.000 a 2.000.000, y más preferiblemente de 5.000 a 1.500.000. Alternativamente, se puede usar un llamado caucho líquido de bajo peso molecular. Se puede usar uno de estos polímeros de tipo caucho solo, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

En el caso de la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado que comprende el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización y el polímero de tipo caucho, la relación de mezcla (relación en masa) del polímero basado en dieno conjugado modificado/polímero de tipo caucho preferiblemente es de 20/80 a 100/0, y más preferiblemente de 30/70 a 90/10, y todavía más preferiblemente de 50/50 a 80/20. Por consiguiente, la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado contiene preferiblemente de 20 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 30 a 90 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 50 a 80 partes en masa del polímero basado en dieno conjugado modificado, basado en 100 partes en masa del componente de caucho. Con una relación de mezcla de polímero basado en dieno conjugado modificado/polímero de tipo caucho dentro del intervalo, se puede obtener un producto vulcanizado en el que el equilibrio entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado es mejor, y la resistencia a la abrasión y la resistencia a la rotura son más satisfactorias.

La carga inorgánica basada en sílice no está particularmente limitada, y se puede usar una conocida. Preferiblemente, son partículas sólidas que contienen SiO_2 o Si_3Al como unidad estructural. Más preferiblemente, SiO_2 o Si_3Al es el componente principal de la unidad estructural. Aquí, el componente principal se refiere a un componente que está contenido en no menos de 50% en masa, preferiblemente no menos de 70% en masa, y más preferiblemente no menos de 80% en masa en la carga inorgánica basada en sílice.

Específicamente, los ejemplos de carga inorgánica basada en sílice pueden incluir sílice, arcilla, talco, mica, diatomita, wollastonita, montmorillonita, zeolita, y sustancias fibrosas inorgánicas tales como fibras de vidrio. Alternativamente, se puede usar una carga inorgánica basada en sílice que tenga una superficie hidrofobizada, o una mezcla de la carga inorgánica basada en sílice y una carga inorgánica distinta de la carga inorgánica basada en sílice. Entre estas, se prefieren la sílice y fibras de vidrio, y es más preferida la sílice desde el punto de vista de la resistencia y resistencia a la abrasión. Los ejemplos de sílice pueden incluir sílice anhidra, sílice precipitada y sílice de sal de ácido silícico sintético. Entre estos, se prefiere la sílice precipitada desde el punto de vista de un buen equilibrio entre el efecto de mejora de las propiedades de rotura y la resistencia al deslizamiento en mojado.

En la composición del polímero basado en dieno conjugado modificado, desde el punto de vista de obtener unas propiedades esencialmente suficientes de resistencia a la abrasión y rotura, la superficie específica por adsorción de nitrógeno de la carga inorgánica basada en sílice, determinada por el método de absorción BET, preferiblemente es de 100 a 300 m^2/g , y más preferiblemente de 170 a 250 m^2/g . Cuando sea necesario, se pueden usar en

combinación una carga inorgánica basada en sílice que tenga una superficie específica relativamente pequeña (por ejemplo, una carga inorgánica basada en sílice que tenga una superficie específica de 200 m²/g o menor) y una carga inorgánica basada en sílice que tenga una superficie específica relativamente grande (por ejemplo, carga inorgánica basada en sílice que tenga una superficie específica no menor de 200 m²/g). De este modo, las propiedades de alta resistencia a la abrasión y rotura y las propiedades de pérdida por histéresis se pueden obtener de una forma muy equilibrada.

Como se ha descrito antes, la cantidad de la carga inorgánica basada en sílice que se mezcla en la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado preferiblemente es de 0,5 a 300 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 200 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 20 a 100 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho que contiene el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización. La cantidad de carga inorgánica basada en sílice que se mezcla preferiblemente no es menor de 0,5 partes en masa desde el punto de vista de demostrar el efecto de la carga inorgánica añadida, y la cantidad preferiblemente no es mayor que 300 partes en masa, desde el punto de vista de dispersar suficientemente la carga inorgánica para obtener una composición que tiene procesabilidad y resistencia mecánica esencialmente suficientes.

La composición de polímero basado en dieno conjugado modificado puede contener negro de carbono. El negro de carbono no está particularmente limitado, y por ejemplo, se puede usar negro de carbono de todas las clases tales como SRF, FEF, HAF, ISAF y SAF. Entre estos, es preferible el negro de carbono en el que la superficie específica por adsorción de nitrógeno no es menor que 50 m²/g, y el número de absorción de ftalato de dibutilo (DBP) es 80 ml/100 g.

La cantidad de negro de carbono que se mezcla preferiblemente es de 0,5 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 3 a 100 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 5 a 50 partes en masa basado en 100 partes en masa de un componente de caucho que contiene el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización. La cantidad de negro de carbono que se mezcla preferiblemente no es inferior a 0,5 partes en masa desde el punto de vista de demostrar características de adherencia en seco y características tales como conductividad necesaria en la aplicación a neumáticos y similares, y preferiblemente no más de 100 partes en masa desde el punto de vista de la dispersabilidad.

La composición de polímero basado en dieno conjugado modificado puede contener un óxido metálico y un hidróxido metálico además de la carga inorgánica basada en sílice y negro de carbono. El óxido metálico es una partícula sólida que contiene un compuesto representado por la fórmula M_xO_y (M representa un átomo metálico, y x e y representa cada uno un número entero de 1 a 6) como un componente principal de la unidad estructural. Por ejemplo, se puede usar alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio y óxido de cinc. Alternativamente, se puede usar una mezcla del óxido metálico y una carga inorgánica distinta del óxido metálico. El hidróxido metálico no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo pueden incluir hidróxido de aluminio, hidróxido magnésico e hidróxido de circonio.

La composición de polímero basado en dieno conjugado modificado puede contener un agente de acoplamiento de silano. El agente de acoplamiento de silano tiene la función de hacer cercana la interacción entre el componente de caucho y la carga inorgánica basada en sílice, y tiene un grupo afín a o que se puede unir al componente de caucho y un grupo afín a o que se puede unir a la carga inorgánica basada en sílice. Normalmente, se puede usar un compuesto que tiene una parte de enlace de azufre, un grupo alcoxisililo, una parte de grupo silanol en una molécula. Específicamente, los ejemplos del agente de acoplamiento de silano pueden incluir bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfuro, bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-disulfuro, y bis-[2-(trietoxisilil)-etil]-tetrasulfuro.

La cantidad de agente de acoplamiento de silano que se mezcla preferiblemente es de 0,1 a 30 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 20 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 1 a 15 partes en masa basado en 100 partes en masa de la carga inorgánica basada en sílice. Con una cantidad del agente de acoplamiento de silano que se mezcla dentro del intervalo, el efecto del agente de acoplamiento de silano añadido puede ser más notable.

Con el fin de mejorar la procesabilidad, la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado puede contener un ablandador de caucho. Como ablandador de caucho son adecuados aceite mineral, ablandadores sintéticos líquidos o de bajo peso molecular. El ablandador de caucho de aceite mineral denominado aceite de procesado o aceite extendedor, que se usa con el fin de ablandar el caucho, aumentar el volumen, y mejorar la procesabilidad, es una mezcla de un anillo aromático, un anillo de naftaleno, y cadenas de parafina. Si los átomos de carbono de las cadenas de parafina son como mínimo 50% de los carbonos totales, el ablandador de caucho se denomina un ablandador de caucho parafínico. Si los átomos de carbono del anillo de naftaleno son de 30 a 45% de los carbonos totales, se denomina un ablandador de caucho nafténico. Si los átomos de carbono aromáticos son más de 30% de los carbonos totales, se denomina un ablandador de caucho aromático. Como ablandador de caucho usado con el copolímero de dieno conjugado-vinilo aromático modificado de acuerdo con la presente realización, se prefieren los que contienen una cantidad adecuada de aromáticos porque un ablandador de caucho tiene tendencia a tener afinidad con el copolímero.

La cantidad del ablandador de caucho que se mezcla preferiblemente es de 0 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 10 a 90 partes en masa, y todavía más preferiblemente de 30 a 90 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho que contiene el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente realización. Si la cantidad de ablandador de caucho que se mezcla es mayor de 100 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho, se puede producir fácilmente la exudación y pegajosidad de la superficie de la composición.

El método para mezclar el polímero basado en dieno conjugado modificado de la presente realización con el otro polímero de tipo caucho y los aditivos, tales como la carga inorgánica basada en sílice, negro de carbono, otra carga, el agente de acoplamiento basado en silano, y el ablandador de caucho, no está particularmente limitado. Los ejemplos del método pueden incluir un método de amasado en fundido usando un mezclador habitual tal como molino de cilindros abierto, un mezclador Banbury, una amasadora, una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, y una extrusora de tornillo múltiple, y un método de disolución y mezcla de los componentes, y calentamiento y separación de un disolvente. Entre estos, se prefieren el método de amasamiento en fundido usando un rodillo, un mezclador Banbury, una amasadora o una extrusora, desde el punto de vista de la productividad y buenas propiedades de amasamiento. Además, se puede usar un método de amasamiento del polímero basado en dieno conjugado modificado y una variedad de aditivos de una vez, o un método que divide el polímero basado en dieno conjugado modificado y una variedad de aditivos en varias porciones para realizar el mezclamiento.

La composición de polímero basado en dieno conjugado modificado puede ser una composición vulcanizada obtenida por vulcanización por un agente de vulcanización. Como el agente de vulcanización, se pueden usar un generador de radicales tal como peróxidos orgánicos y compuestos azo, compuestos oxima, compuestos nitroso, compuestos poliamina, azufre y compuestos de azufre, por ejemplo. Los compuestos de azufre pueden incluir monocloruro de azufre, dicloruro de azufre, compuestos de disulfuro, compuestos de polisulfuro poliméricos, y similares. La cantidad de agente de vulcanización que se usa normalmente es de 0,01 a 20 partes en masa, y preferiblemente de 0,1 a 15 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho que contiene el polímero basado en dieno conjugado modificado de la presente realización. Como método para la vulcanización, se puede usar un método conocido convencionalmente. La temperatura de vulcanización normalmente es de 120 a 200°C, y preferiblemente de 140 a 180°C.

En la vulcanización, se puede usar un acelerador de la vulcanización cuando sea necesario. Como acelerador de la vulcanización, se puede usar un material conocido convencionalmente. Los ejemplos de acelerador de vulcanización pueden incluir aceleradores de vulcanización tales como aceleradores de vulcanización basados en sulfenamida, aceleradores de vulcanización basados en guanidina, aceleradores de vulcanización basados en tiuram, aceleradores de vulcanización basados en aldehído-amina, aceleradores de vulcanización basados en aldehído-amoniaco, aceleradores de vulcanización basados en tiazol, aceleradores de vulcanización basados en tiourea y aceleradores de vulcanización basados en ditiocarbamato. Como adyuvante de vulcanización, se puede usar óxido de cinc, ácido esteárico y similares. La cantidad del acelerador de vulcanización que se usa normalmente es de 0,01 a 20 partes en masa, y preferiblemente de 0,1 a 15 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho que contiene el polímero basado en dieno conjugado modificado de la presente realización.

En la composición del polímero basado en dieno conjugado modificado, se pueden usar un ablandador y carga distintos de los descritos antes, y una variedad de aditivos tales como un estabilizador térmico, un agente antiestático, un estabilizador para intemperie, un antioxidante, un agente colorante y un lubricante, dentro del intervalo, en donde no se afecta el propósito de la presente realización. Como el otro ablandador, se puede usar un ablandador conocido. Los ejemplos de la otra carga pueden incluir específicamente carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sulfato de aluminio y sulfato de bario. Como el estabilizador térmico, agente antiestático, estabilizador para intemperie, antioxidante, agente colorante y lubricante descritos antes, se pueden usar materiales conocidos.

Ejemplos

De acuerdo con los siguientes ejemplos, la presente invención se describirá con más detalle, pero la presente invención no se limitará a los siguientes ejemplos. Las muestras se analizaron de acuerdo con los métodos mostrados a continuación.

(1) Contenido de estireno unido

Se completaron 100 mg de la muestra hasta 100 ml con cloroformo y se disolvió en el mismo para preparar una muestra para la medición. Basándose en la absorción de UV a 254 nm por un grupo fenilo en el estireno, se midió el contenido de estireno unido (% en masa) (espectrofotómetro "UV-2450" fabricado por Shimadzu Corporation).

(2) Microestructura de la parte de butadieno (contenido de enlace 1,2)

Se disolvieron 50 mg de la muestra en 10 ml de disulfuro de carbono para obtener una muestra para la medición. Usando una celda de disolución, se midió un espectro de infrarrojo en el intervalo de 600 a 1000 cm^{-1} , y se determinó la microestructura de una parte de butadieno basándose en la absorbancia a un número de onda

predeterminado por la expresión de acuerdo con el método de Hampton (espectrofotómetro de infrarrojo de Fourier "FT-IR230" fabricado por JASCO Corporation).

(3) Viscosidad Mooney y velocidad de tensión-relajación de Mooney

5 Usando un viscosímetro Mooney ("VR1132" fabricado por Ueshima Seisakusho Co., Ltd.), se midieron la viscosidad Mooney y la velocidad de tensión-relajación de Mooney de acuerdo con la norma JIS K6300 (ISO 289-1) e ISO 289-4. La temperatura de medición era 100°C en el caso de la polimerización discontinua y 110°C en el caso de la polimerización continua. Primero, la muestra se precalentó durante 1 minuto, y se rotó a 2 rpm mediante un rotor. 4 minutos después, se midió el momento de fuerza y se definió como la viscosidad Mooney (ML₁₊₄). Posteriormente, se detuvo inmediatamente la rotación del rotor. De 1,6 a 5 segundos después de detener el rotor, se registró el momento de fuerza cada 0,1 segundos en unidades Mooney, y se determinó la pendiente de la recta cuando se representaba la gráfica en escala log-log de momento de fuerza y tiempo (s). El valor absoluto de la pendiente se definió como la velocidad de tensión-relajación de Mooney (MSR).

(4) Temperatura de transición vítrea (T_g)

15 De acuerdo con la norma ISO 22768: 2006, usando un calorímetro diferencial de barrido "DSC3200S" fabricado por Mac Science Co., Ltd., se registró la curva de DSC mientras la temperatura se elevaba de -100°C a 20°C/min bajo un flujo de helio de 50 ml/min. El pico superior de la curva diferencial de DSC (punto de inflexión) se definió como la temperatura de transición vítrea.

(5) Peso molecular

20 Se obtuvo un cromatograma por medición usando un dispositivo de medición por GPC usando una serie de tres columnas en las que se usó un gel basado en poliestireno como relleno. El peso molecular medio ponderado (M_w) y el peso molecular medio numérico (M_n) se determinaron de acuerdo con una curva de calibración usando patrón de poliestireno. Se usó tetrahidrofurano (THF) como un eluyente. Las columnas usadas eran una precolumna: fabricada por Tosoh Corporation TSKguardcolumn HHR-H, y columnas: fabricadas por Tosoh Corporation TSKgel G6000 HHR, TSKgel G5000 HHR, y TSKgel G4000 HHR. En las condiciones de una temperatura del horno de 40°C y un caudal de THF de 1,0 ml/min, se usó un detector RI ("HLC8020" fabricado por Tosoh Corporation). Se disolvieron 10 mg de la muestra a medir en 20 ml de THF para preparar una disolución de medición, y se inyectaron 200 µl de la disolución de medición en el aparato de medición por GPC, y se midió.

(6) Grado de modificación

30 El grado de modificación se midió aplicando las propiedades de que el componente modificado se adsorbe en una columna de GPC usando un gel basado en sílice como relleno. Usando una disolución de muestra que contenía una muestra y patrón interno de poliestireno de bajo peso molecular, se midió la cantidad de la disolución de muestra que se adsorbe en la columna basada en sílice, a partir de la diferencia entre el cromatograma obtenido por la medición usando una columna de gel basada en poliestireno y el cromatograma obtenido por la medición usando una columna de sílice, y se determinó el grado de modificación.

35 Preparación de la disolución de muestra:

Se disolvieron 10 mg de la muestra y 5 mg de patrón de poliestireno en 20 ml de THF para preparar una disolución de muestra.

Condiciones de la medición por GPC usando columna basada en poliestireno:

40 Usando THF como un eluyente, se inyectaron 200 µl de la disolución de muestra en el aparato, y se midió. Las columnas usadas eran una precolumna: TSKguardcolumn HHR-H fabricada por Tosoh Corporation, y columnas: Tosoh Corporation TSKgel G6000 HHR, TSKgel G5000 HHR, y TSKgel G4000 HHR. En las condiciones de temperatura del horno de la columna de 40°C y el caudal de THF de 1,0 ml/min, la disolución de muestra se midió usando un detector RI (HLC8020 fabricado por Tosoh Corporation) para obtener un cromatograma.

· Condiciones de medición por GPC usando columna basada en sílice:

45 Usando THF como un eluyente, se inyectaron 200 µl de la muestra en el aparato, y se midió. Las columnas usadas eran una precolumna: DIOL 4,6 x 12,5 mm, 5 micrómetros, y columnas: Zorbax PSM-1000S, PSM-300S, y PSM-60S. A una temperatura del horno de la columna de 40°C y el caudal de THF de 0,5 ml/min, la medición se realizó usando un detector RI en un sistema de GPC de tipo montaje de series CCP8020 fabricado por Tosoh Corporation: AS-8020, SD-8022, CCP8020, CO-8020, y RI-8021 para obtener un cromatograma.

50 Método para calcular el grado de modificación:

El grado de modificación (%) se determinó a partir de la siguiente ecuación en donde el área total de los picos en el cromatograma obtenido usando la columna basada en poliestireno era 100, el área del pico de la muestra era P1, el

área del pico del patrón de poliestireno era P2, el área total de los picos en el cromatograma obtenido usando la columna de sílice era 100, el área del pico de la muestra era P3 y el área del pico del patrón de poliestireno era P4:

$$\text{grado de modificación (\%)} = [1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$$

(en donde $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$)

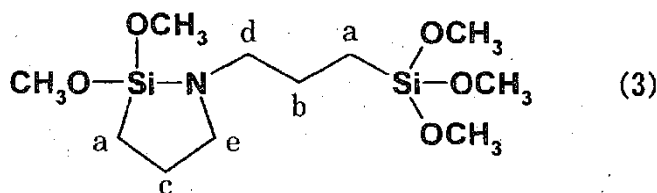
5 Ejemplo 1

Se usó un autoclave que tenía un volumen interior de 5 litros, equipado con un agitador y una camisa exterior y capaz de controlar la temperatura, como reactor. Se pusieron en el reactor 100 g de 1,3-butadieno, 1900 g de hexano normal, y 1,84 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como sustancia polar de los cuales se separaron las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 60°C. Como iniciador de la polimerización, se alimentó al reactor una disolución en ciclohexano que contenía 83,4 mmol de n-butil-litio. La polimerización avanzó sustancialmente a la misma temperatura, y la temperatura interior máxima del reactor era 64°C. 2 minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadieron al reactor 20,9 mmol de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, y se llevó a cabo una reacción de modificación a 63°C durante 5 minutos. En este momento, la relación molar de la cantidad total de un grupo metoxi unido al grupo sililo en el modificador añadido a la cantidad total de n-butil-litio a añadir era 1,25.

La disolución de polímero obtenida se vertió en una cantidad grande de metanol y se separó un precipitado. Para el refinado, el precipitado se disolvió en hexano normal de nuevo, se vertió en una cantidad grande de metanol y se separó un precipitado. Esta operación se repitió dos veces. Posteriormente, el precipitado se secó mediante un secador a vacío durante 6 horas para obtener un polímero de butadieno modificado.

Con el fin de analizar la estructura modificada en el polímero de butadieno modificado obtenido, se analizaron las estructuras del polímero de butadieno modificado y el modificador (2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano) por RMN ¹H. Usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear "JNM ECA500" fabricado por JEOL Ltd., la medición se llevó a cabo a 500 MHz y temperatura ambiente, en condiciones en las que el disolvente era cloroformo deuterado (CDCl₃) y tetrametilsilano (TMS) era el patrón de desplazamiento químico a 0 ppm.

Primero, se midió el 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano por RMN ¹H. Se observó una señal correspondiente a un protón a en la siguiente fórmula (3) en la proximidad de 0,62 ppm. Se observó una señal correspondiente a un protón b en la siguiente fórmula (3) en la proximidad de 1,58 ppm. Se observó una señal correspondiente a un protón c en la siguiente fórmula (3) en la proximidad de 1,82 ppm. Se observó una señal correspondiente a un protón d en la siguiente fórmula (3) en la proximidad de 2,58 ppm. Se observó una señal correspondiente a un protón e en la siguiente fórmula (3) en la proximidad de 2,79 ppm y 2,83 ppm. Además, se observó una señal que corresponde a un protón en el grupo metoxi en la proximidad de 3,54 ppm. La relación del valor integrado de la señal del protón a, la suma de los valores integrados de las señales de los protones b y c, y la suma de los valores integrados de las señales de los protones d y e era 1:1:1.



Después se midió el polímero de butadieno modificado por RMN ¹H. Las señales de los protones b y c en la fórmula (3) se superponen con la señal del protón en la unidad de enlace de butadieno. Por esto, los protones b y c no se podían reconocer claramente. La señal del protón e desapareció. Como resultado, la relación de áreas de la señal del protón d a la señal del protón a era 1:1. A partir de esto, se encontró que el enlace Si-N en la fórmula (3) se había escindido, y se había introducido un grupo modificador como se muestra en la fórmula 2 anterior. Además, en el resto del n-butil-litio como iniciador en la proximidad de 0,87 ppm, la relación del valor integrado de la señal del grupo metilo unido al extremo iniciador del polímero al valor integrado de la señal del protón era aproximadamente 3:1. A partir de esto, se encontró que se habían unido las cuatro cadenas moleculares al modificador.

Ejemplo 2

Se usó un autoclave que tenía un volumen interior de 10 litros, equipado con un agitador y una camisa exterior y capaz de controlar la temperatura, como reactor. Se pusieron en el reactor 777 g de 1,3-butadieno, 273 g de estireno, 4800 g de ciclohexano y 1,45 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como la sustancia polar, de los cuales se separaron las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C. Como iniciador de la

polimerización, se alimentó al reactor una disolución en ciclohexano que contenía 15,1 mmol de n-butil-litio. Después de que empezara la polimerización, la temperatura en el reactor empezó a subir por el calor generado por la polimerización, y finalmente llegó a 80°C. 2 minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadieron al reactor 2,72 mmol de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, y se llevó a cabo la reacción de modificación a 75°C durante 5 minutos. En este momento, la relación molar de la cantidad total del grupo metoxi unido al grupo sililo en el modificador añadido a la cantidad total de n-butil-litio añadida era 0,9.

Se añadieron 2,1 g de un agente antioxidante (2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno; BHT) a la disolución de polímero, y el disolvente se separó por arrastre por vapor, y el polímero resultante se secó mediante un secador para obtener un copolímero de estireno-butadieno que tenía un componente modificado (polímero basado en dieno conjugado modificado; muestra A).

Como resultado de analizar la muestra A, el contenido de estireno unido era 26% en masa y el contenido de butadieno unido era 74%. La viscosidad Mooney a 100°C era 62. El contenido de enlaces vinilo (contenido de enlaces 1,2) de la microestructura de la parte de butadieno determinado a partir del resultado de la medición usando un espectrofotómetro de infrarrojo mediante el cálculo de acuerdo con el método de Hampton era 56%. El grado de modificación era 95%. El resultado del análisis de la muestra A se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se usó un autoclave que tenía un volumen interior de 10 litros, equipado con un agitador y una camisa exterior y capaz de controlar la temperatura, como reactor. Se pusieron en el reactor 777 g de 1,3-butadieno, 273 de estireno, 4800 g de ciclohexano y 1,48 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como la sustancia polar, de los cuales se separaron las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C. Como iniciador de la polimerización, en lugar de n-butil-litio se alimentaron al reactor 15,4 mmol de pirrolidida de litio obtenida previamente haciendo reaccionar el n-butil-litio con una cantidad equimolar de pirrolidina, como una disolución en ciclohexano. Después de que empezara la polimerización, la temperatura en el reactor empezó a subir por el calor generado por la polimerización, y finalmente llegó a 78°C. 2 minutos después de que la temperatura de reacción alcanzara el máximo, se añadieron al reactor 2,77 mmol de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, y se llevó a cabo la reacción de modificación a 75°C durante 5 minutos. En este momento, la relación molar de la cantidad total del grupo metoxi unido al grupo sililo en el modificador añadido a la cantidad total de pirrolidida de litio añadida era 0,9.

Se añadieron 2,1 g del agente antioxidante (BHT) a la disolución de polímero, y el disolvente se separó por arrastre por vapor, y el polímero resultante se secó mediante un secador para obtener un copolímero de estireno-butadieno que tenía un componente modificado (polímero basado en dieno conjugado modificado; muestra B). El resultado del análisis de la muestra B se muestra en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se usó un autoclave que tenía un volumen interior de 10 litros, equipado con un agitador y una camisa exterior y capaz de controlar la temperatura, como reactor. Se pusieron en el reactor 777 g de 1,3-butadieno, 273 de estireno, 4800 g de ciclohexano y 1,45 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como la sustancia polar, de los cuales se separaron las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C. Como iniciador de la polimerización, se alimentó al reactor una disolución en ciclohexano que contenía 15,1 mmol de n-butil-litio. Después de que empezara la polimerización, la temperatura en el reactor empezó a subir por el calor generado por la polimerización, y finalmente llegó a 81°C. 2 minutos después desde que la temperatura de la reacción alcanzara el máximo, en lugar de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, se añadieron al reactor 2,77 mmol de bis(3-trimetoxisililpropil)-N-metilamina, y la reacción de modificación se llevó a cabo a 75°C durante 5 minutos. En este momento, la relación molar de la cantidad total del grupo metoxi unido al grupo sililo en el modificador añadido a la cantidad total de n-butil-litio añadida era 0,9.

Se añadieron 2,1 g del agente antioxidante (BHT) a la disolución de polímero, y el disolvente se separó por arrastre por vapor, y el polímero resultante se secó mediante un secador para obtener un copolímero de estireno-butadieno que tenía un componente modificado (polímero basado en dieno conjugado modificado; muestra C). El resultado del análisis de la muestra C se muestra en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se usó un autoclave que tenía un volumen interior de 10 litros, equipado con un agitador y una camisa exterior y capaz de controlar la temperatura, como reactor. Se pusieron en el reactor 777 g de 1,3-butadieno, 273 de estireno, 4800 g de ciclohexano y 0,63 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como la sustancia polar de los cuales se separaron las impurezas previamente, y la temperatura interior del reactor se mantuvo a 42°C. Como iniciador de la polimerización, se alimentó al reactor una disolución en ciclohexano que contenía 6,52 mmol de n-butil-litio. Después de que empezara la polimerización, la temperatura en el reactor empezó a subir por el calor generado por la polimerización, y finalmente llegó a 77°C. 2 minutos después de que la temperatura de la reacción alcanzara el máximo, en lugar de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, se añadieron al reactor 3,91 mmol de 1-[3-

(triethoxysilyl)propyl]-4-methylpiperazine, and the modification reaction was carried out at 75°C for 5 minutes. At this moment, the molar ratio of the total amount of the ethoxy group united to the sililo group in the modifier added to the total amount of n-butyl-lithium added was 1,8.

- 5 Se añadieron 2,1 g del agente antioxidante (BHT) a la disolución de polímero, y el disolvente se separó por arrastre por vapor, y el polímero resultante se secó mediante un secador para obtener un copolímero de estireno-butadieno que tenía un componente modificado (polímero basado en dieno conjugado modificado; muestra D). El resultado del análisis de la muestra D se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

Polímero basado en dieno conjugado modificado (N° de muestra)	Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo comparativo 1		Ejemplo comparativo 2	
	A	B	C	D	A	B	C	D
Butadieno	777	777	777	777	777	777	777	777
Estireno	273	273	273	273	273	273	273	273
Ciclohexano	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800	4800
Temperatura de inicio de polimerización	42	42	42	42	42	42	42	42
Temperatura máxima de polimerización	80	78	81	77	81	77	81	77
Iniciador de polimerización	NBL	Pr-Li	NBL	NBL	NBL	NBL	NBL	NBL
Cantidad a añadir	15,10	15,40	15,10	15,10	15,10	15,10	15,10	15,10
Sustancia polar ²	1,45	1,48	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
Tipo ³	AS-1	AS-1	BTMSA	BTMSA	BTMSA	BTMSA	BTMSA	BTMSA
Modificador	2,72	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77
Cantidad a añadir	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Relación equivalente de litio ⁴	62	59	60	58	60	58	60	58
Viscosidad Mooney (100°C)	0,59	0,60	0,63	0,59	0,60	0,63	0,63	0,59
MSR (100°C)	389000	372000	374000	374000	372000	374000	374000	374000
Peso molecular medio ponderado (Mw)	328000	295000	312000	312000	295000	312000	312000	312000
Peso molecular medio numérico (Mn)	1,19	1,26	1,20	1,28	1,26	1,20	1,20	1,28
Mw/Mn	28	26	28	26	26	28	28	26
Contenido de estireno unido	56	55	55	56	55	55	55	56
Contenido de enlace vinilo (contenido de enlace 1,2)	95	98	94	89	98	94	94	89
Grado de modificación								

*¹NBL: normal-butil-litio, Pr-Li: pirrolidida de litio

*²2,2-bis(2-oxolanilpropano)

*³AS-1: 2,2-dimethoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano

BTMSA: bis(3-trimethoxisililpropil)-N-metilamina

5 TESMP: 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina

*⁴relación molar de la cantidad total del grupo alcoxi unido al grupo sililo contenido en el modificador añadido a la cantidad total del compuesto de litio a añadir

Ejemplos 4 y 5, ejemplos comparativos 3 y 4

10 Todas las muestras mostradas en la tabla 1 (muestras A a D) se usaron como materia prima de caucho para obtener una composición de caucho que contenía la materia prima de caucho de acuerdo con la mezcla mostrada más adelante.

Polímero basado en dieno conjugado modificado (muestras A a D): 100,0 partes en masa

Sílice (Ultrasil VN3, fabricada por Evonik Industries AG, superficie específica por adsorción de nitrógeno 175 m²/g): 30,0 partes en masa

15 Negro de carbono ("SEAST KH (N339)", fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.): 30,0 partes en masa

Agente de acoplamiento de silano ("Si75", bis(trietoxisililpropil)disulfuro, fabricado por Evonik Industries AG): 2,4 partes en masa

Aceite S-RAE ("JOMO Process NC140", fabricado por JX Nippon Oil & Energy Corporation): 20,0 partes en masa

Óxido de cinc: 2,5 partes en masa

20 Ácido esteárico: 2,0 partes en masa

Antioxidante (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina): 2,0 partes en masa

Azufre: 1,4 partes en masa

Acelerador de vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfinaida): 1,5 partes en masa

Acelerador de vulcanización (difetilguanidina): 1,1 partes en masa

25 Total: 192,9 partes en masa

Los materiales anteriores se amasaron por el siguiente método para obtener una composición de caucho.

30 Se usó una amasadora cerrada (volumen interior de 0,3 litros) que incluía un aparato de control de la temperatura. Como primera etapa de amasamiento, la materia prima de caucho (muestras A a D), las cargas (sílice, negro de carbono), el agente de acoplamiento de silano orgánico, el aceite de procesamiento, óxido de cinc y ácido esteárico, se amasaron en condiciones de un factor de llenado de 65%, número de rotaciones del rotor de 50/57 rpm. En este momento, la temperatura de la amasadora cerrada se controló para obtener una composición de caucho (compuesto de caucho) a una temperatura de descarga de 155 a 160°C.

35 Después, como una segunda etapa de amasamiento, el compuesto de caucho obtenido se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió el antioxidante, y el producto se amasó de nuevo con el fin de mejorar la dispersión de la sílice. En este caso, la temperatura del mezclador se controló para ajustar la temperatura de descarga del compuesto de caucho de 155 a 160°C. Después de enfriar, como una tercera etapa de amasamiento, se añadieron azufre y el acelerador de la vulcanización al compuesto de caucho, y el producto se amasó con un molino de cilindros abierto ajustado a 70°C. Posteriormente, el producto obtenido se moldeó, y se vulcanizó a 160°C durante 20 minutos mediante una prensa de vulcanización. Después de la vulcanización, se midieron las propiedades físicas de la 40 composición de caucho. El resultado de la medición de las propiedades físicas se muestra en la tabla 2.

Las propiedades físicas de la composición de caucho se midieron por el siguiente método.

(1) Viscosidad Mooney del compuesto

45 Usando un viscosímetro Mooney, de acuerdo con la norma JIS K6300-1, se precalentó una muestra a 130°C durante 1 minuto; y el rotor se rotó a 2 revoluciones por minuto durante 4 minutos y se midió la viscosidad. La viscosidad Mooney indica que la procesabilidad es más alta cuando el valor es menor.

(2) Módulo de tensión al 300%, resistencia a la tracción, alargamiento

La resistencia a la tracción se midió por el método de ensayo de tracción de acuerdo con la norma JIS K6251, y se indexó en donde el resultado del ejemplo comparativo 3 era 100.

(3) Parámetro de viscoelasticidad

- 5 Usando un aparato de prueba de la viscoelasticidad "ARES" fabricado por Rheometric Scientific, Inc., se midió el parámetro de viscoelasticidad en el modo de deformación. Se indexó cada uno de valores medidos en donde el ejemplo comparativo 3 era 100. $\tan\delta$ medido a 0°C, una frecuencia de 10 Hz, y una tensión de 1% se definió como un índice de las propiedades de adherencia en superficie mojada. Indica que la propiedad de adherencia en superficie mojada es mayor cuando el valor es mayor. Además, $\tan\delta$ medido a 50°C, una frecuencia de 10 Hz, y una tensión de 3% se definió como un índice de las propiedades de eficacia de combustible. Indica que las propiedades de eficacia de combustible son mayores cuando el valor es menor.

(4) Resistencia a la abrasión

- 10 Usando un aparato de ensayo de abrasión AKRON (fabricado por YASUDA SEIKI SEISAKUSHO, LTD.), de acuerdo con la norma JIS K6264-2, se midió la cantidad de desgaste con una carga de 44,1 N y el número de rotaciones de 1000, y se indexó en donde el ejemplo comparativo era 100. La resistencia a la abrasión es mejor cuando el índice es mayor.

Tabla 2

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
Polímero basado en dieno conjugado modificado (Nº de muestra)	A	B	C	D
Viscosidad Mooney del caucho de dieno conjugado modificado (100°C)	62	59	60	58
Viscosidad Mooney del compuesto (130°C)	60	62	59	72
Propiedades físicas del producto vulcanizado	Módulo de tensión al 300%	Índice	Índice	Índice
	Resistencia a la tracción	Índice	Índice	Índice
	Alargamiento	Índice	Índice	Índice
	Resistencia a la abrasión	Índice	Índice	Índice
	tanδ a 0°C (tensión 1%)	Índice	Índice	Índice
	tanδ a 50°C (tensión 3%)	Índice	Índice	Índice
	99	101	100	101
	101	103	100	103
	99	102	100	100
	102	104	100	109
	104	108	100	103
	95	91	100	96

Como se muestra en la tabla 2, se encontró que en las composiciones de polímero basado en dieno conjugado modificado en los ejemplos 4 y 5, tanδ a 50°C es menor, la pérdida por histéresis es menor, se obtiene menor resistencia a la rodadura del neumático, tanδ a 0°C es mayor, y la resistencia al deslizamiento en mojado es mayor que en el ejemplo comparativo 3. Además, comparado con las composiciones del ejemplo comparativo 4, se encontró que la viscosidad Mooney del compuesto es menor, y el equilibrio entre la procesabilidad y las propiedades físicas del producto vulcanizado es mejor. Además, se encontró que la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado en los ejemplos 4 y 5 tenía esencialmente suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura.

Como antes, se encontró que el polímero basado en dieno conjugado modificado y la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con el presente ejemplo, tiene un buen equilibrio entre las propiedades de pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado, esencialmente suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura, y alta procesabilidad cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado y la composición de polímero basado en dieno conjugado modificado se conforman en un producto vulcanizado.

Ejemplo 6

Se conectaron dos autoclaves entre sí en serie, teniendo el autoclave un volumen interior de 10 litros y la relación (L/D) de la altura interior al diámetro de 4, y teniendo una entrada en el fondo del autoclave y una salida en la parte superior del mismo, y un agitador y una camisa exterior para el ajuste de temperatura. De los autoclaves, un primer autoclave se usó como un reactor de polimerización y un segundo autoclave se usó como un reactor de modificación.

El mezclado se llevó a cabo en las condiciones de 16,0 g/min de 1,3-butadieno, 8,0 g/min de estireno, y 125,6 g/min de n-hexano, de los cuales se habían eliminado previamente impurezas tales como la humedad. Para el tratamiento de desactivación de las impurezas, se mezcló la mezcla de n-butil-litio a 0,075 mmol/min mediante un mezclador estático inmediatamente antes de alimentar la disolución de mezcla al primer reactor, y se alimentó continuamente al fondo del primer reactor. Después, se alimentó 2,2-bis(2-oxolanil)propano como la sustancia polar a una velocidad de 0,020 g/min, y se alimentó n-butil-litio como iniciador de la polimerización a una velocidad de 0,150 mmol/min al fondo del primer reactor. La reacción de polimerización se continuó de modo que la temperatura interior a la salida del reactor era 90°C.

Se extrajo una pequeña cantidad de la disolución de polímero antes de añadir el modificador, de la salida del primer reactor, y se añadió un agente antioxidante (BHT) a la disolución de polímero, de modo que el caudal era 0,2 g por 100 g del polímero. Después, se separó el disolvente, y se midió la viscosidad Mooney a 110°C. La viscosidad Mooney a 110°C era 89.

La temperatura del segundo reactor se mantuvo a 85°C, y se añadió 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano como modificador a una velocidad de 0,045 mmol/min desde el fondo del segundo reactor para llevar a cabo una reacción de modificación (acoplamiento). Se añadió continuamente un agente antioxidante (BHT) a una disolución de polímero que fluía desde la parte superior del segundo reactor a 0,048 g/min (disolución de n-hexano) de modo que el caudal era 0,2 g por 100 g del polímero, y se completó la reacción de modificación. Después, se separó el disolvente para obtener el polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra E).

Como resultado de analizar la muestra E, la viscosidad Mooney a 110°C era 152. El contenido de estireno unido era 33% en masa, el contenido de enlace vinilo (contenido de enlace 1,2) en las unidades unidas de butadieno era 38% en moles, la temperatura de transición vítrea medida por DSC era -25°C, y el grado de modificación era 66%. El resultado del análisis de la muestra E se muestra en la tabla 3.

Ejemplo 7

Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra F) de la misma forma que en el ejemplo 6, excepto que la cantidad de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano a añadir como modificador era 0,0675 mmol/min. El resultado del análisis de la muestra F se muestra en la tabla 3.

Ejemplo 8

Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra G) de la misma forma que en el ejemplo 6 excepto que el modificador se cambió del 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano al 2-metoxi-2-metil-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano, y la cantidad de modificador añadida era 0,0563 mmol/min. El resultado del análisis de la muestra G se muestra en la tabla 3.

Ejemplo 9

Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra H) de la misma forma que en el ejemplo 6 excepto que el modificador se cambió del 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano al 2,2-

dimetoxi-1-(4-trimetoxisililbutil)-1-aza-2-silaciclohexano. El resultado del análisis de la muestra H se muestra en la tabla 3.

Ejemplo 10

5 Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra I) de la misma forma que en el ejemplo 6, excepto que la cantidad de 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano a añadir como modificador era 0,0225 mmol/min. El resultado del análisis de la muestra F se muestra en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 5

10 Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra J) de la misma forma que en el ejemplo 6 excepto que el modificador se cambió del 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano al hexaclorodisilano, y la cantidad del modificador a añadir era 0,0375 mmol/min. El resultado del análisis de la muestra J se muestra en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 6

15 Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra K) de la misma forma que en el ejemplo 6 excepto que el modificador se cambió del 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano al 1,2-bis(3-trietoxisilil)etano, y la cantidad del modificador a añadir era 0,0375 mmol/min. El resultado del análisis de la muestra K se muestra en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 7

20 Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra L) de la misma forma que en el ejemplo 6 excepto que el modificador se cambió del 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano al 1,2-bis(3-trietoxisilil)octano, y la cantidad del modificador a añadir era 0,0375 mmol/min. El resultado del análisis de la muestra L se muestra en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 8

25 Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra G) de la misma forma que en el ejemplo 6 excepto que el modificador se cambió del 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano a la bis(3-trimetoxisililpropil)-N-metilamina, y la cantidad del modificador a añadir era 0,0375 mmol/min. El resultado del análisis de la muestra M se muestra en la tabla 5.

Ejemplo comparativo 9

30 Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra N) de la misma forma que en el ejemplo 6 excepto que la cantidad de n-butil-litio a añadir como iniciador de la polimerización era 0,120 mmol/min, la cantidad de 2,2-bis(2-oxolanil)propano a añadir era 0,018 g/min, el modificador se cambió del 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano a la 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina, y la cantidad del modificador a añadida era 0,130 mmol/min. El resultado del análisis de la muestra N se muestra en la tabla 5.

Ejemplo comparativo 10

35 Se obtuvo un polímero basado en dieno conjugado modificado (muestra O) de la misma forma que en el ejemplo comparativo 9 excepto que el modificador se cambió de la 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina al N-metil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano. El resultado del análisis de la muestra O se muestra en la tabla 5.

Tabla 3

		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	
Condiciones de Polimerización	Polímero basado en dieno conjugado modificado (Nº de muestra)					
	Butadieno	16,0 (g/min)	16,0	16,0	16,0	
	Estireno	8,0 (g/min)	8,0	8,0	8,0	
	n-hexano	125,6 (g/min)	125,6	125,6	125,6	
	Temperatura de polimerización	90 (°C)	90	90	90	
	n-Butil-litio para el tratamiento	0,075 (mmol/min)	0,075	0,075	0,075	
	n-Butil-litio para iniciador de polimerización	0,150 (mmol/min)	0,150	0,150	0,150	
	Cantidad de sustancia polar ¹ a añadir	0,020 (g/min)	0,020	0,020	0,020	
	Modificador	Tipo de modificador ² Cantidad a añadir Relación equivalente de litio ^{3,4}	AS-1 0,0450 1,0	AS-1 0,0675 1,5	AS-2 0,0563 1,0	AS-3 0,0450 1,0
	Viscosidad Mooney antes de añadir el modificador (110°C)		89	89	89	
	Viscosidad Mooney después de modificación (110°C)		152	145	141	
	MSR (110°C)		0,174	0,192	0,265	
	Peso molecular medio ponderado		938000	912000	842000	
	Peso molecular medio numérico		425000	419000	374000	
	Mw/Mn		2,21	2,18	2,25	
Contenido de estireno unido		33	33	33		
Contenido de enlace vinilo (contenido de enlace 1,2)		38	38	38		
Temperatura de transición vítrea		-25	-25	-25		
Grado de modificación ⁴		66	65	64		
Valores analizados					63	

Tabla 4

		Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	
		I	J	K	L	
Polímero basado en dieno conjugado modificado (Nº de muestra)	Butadieno	16,0	16,0	16,0	16,0	
	Estireno	8,0	8,0	8,0	8,0	
	n-hexano	125,6	125,6	125,6	125,6	
	Temperatura de polimerización	90	90	90	90	
	n-Butil-litio para el tratamiento	0,075	0,075	0,075	0,075	
	n-Butil-litio para iniciador de polimerización	0,150	0,150	0,150	0,150	
	Cantidad de sustancia polar* a añadir	0,020	0,020	0,020	0,020	
	Tipo de modificador*2	AS-1	HCDS	BTESE	BTESE	
	Modificador	Cantidad a añadir	0,0225	0,0375	0,0375	0,0375
		Relación equivalente de litio*3	0,5	1,0	1,0	1,0
		Viscosidad Mooney antes de añadir el modificador (110°C)	89	86	86	86
		Viscosidad Mooney después de modificación (110°C)	131	180	152	131
	Condiciones de ensayos	MSR (110°C)	0,362	0,167	0,188	0,369
Peso molecular medio ponderado		786000	951000	929000	772000	
Peso molecular medio numérico		340000	438000	418000	332000	
Mw/Mn		2,31	2,17	2,22	2,33	
Contenido de estireno unido		33	33	33	33	
Contenido de enlace vinilo (contenido de enlace 1,2)		38	38	38	38	
Temperatura de transición vítrea		-25	-25	-25	-25	
Grado de modificación*4		58	-	-	-	

Tabla 5

Polímero basado en dieno conjugado modificado (N° de muestra)		Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
Condiciones de Polimerización	Butadieno	M	N	O
		16,0	16,0	16,0
	Estireno	8,0	8,0	8,0
	n-hexano	125,6	125,6	125,6
	Temperatura de polimerización	90	90	90
	n-Butil-litio para el tratamiento	0,075	0,075	0,075
	n-Butil-litio para iniciador de polimerización	0,150	0,120	0,120
	Cantidad de sustancia polar ¹ a añadir	0,020	0,018	0,018
	Modificador	BTMSA	TESMP	MADMSP
		0,0375	0,1300	0,1300
Valores analizados	Tipo de modificador ²			
	Cantidad a añadir	1,0	2,0	1,33
	Relación equivalente de litio ³	86	115	115
	Viscosidad Mooney antes de añadir el modificador (110°C)	156	122	125
	Viscosidad Mooney después de modificación (110°C)	0,171	0,467	0,455
	MSR (110°C)	944000	717000	728000
	Peso molecular medio ponderado	431000	372000	378000
	Peso molecular medio numérico	2,19	1,93	1,93
	Mw/Mn	33	33	33
	Contenido de estireno unido	38	39	39
Contenido de enlace vinilo (contenido de enlace 1,2)	-25	-25	-25	
Temperatura de transición vítrea	58	50	50	
Grado de modificación ⁴				

- *¹2,2-bis(2-oxolanil)propano
 *²AS-1: 2,2-dimetoxi-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano
 AS-2: 2-metoxi-2-metil-1-(3-trimetoxisililpropil)-1-aza-2-silaciclopentano
 AS-3: 2,2-dimetoxi-1-(4-trimetoxisililbutil)-1-aza-2-silaciclohexano
- 5 HCDS: hexaclorodisilano
 BTESE: 1,2-bis(3-trietoxisilil)etano
 BTESO: 1,2-bis(3-trietoxisilil)octano
 BTMSA: bis(3-trimetoxisililpropil)-N-metilamina
 TESMP: 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina
- 10 MADMSP: N-metil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano
 *³relación molar de la cantidad total del grupo alcoxi o grupo cloro unido al grupo sililo contenido en el modificador añadido a la cantidad total de n-butil-litio a añadir
 *⁴El caucho modificado con HCDS, BTESE, o BTESO no era adsorbido por la columna de sílice y no se podía medir el grado de modificación
- 15 Ejemplos 11 a 15, ejemplos comparativos 11 a 16
- Los materiales se amasaron de la misma forma que en el ejemplo 3, excepto que cada una de las muestras mostradas en las tablas 3 a 5 (muestras E a O) se usó como una materia prima de caucho y se mezcló en las condiciones mostradas a continuación. Por lo tanto, se obtuvieron composiciones de caucho que contenían las respectivas materias primas de caucho.
- 20 Polímero basado en dieno conjugado modificado (muestras E a O): 100,0 partes en masa
 Sílice (Ultrasil VN3, fabricada por Evonik Industries AG): 75,0 partes en masa
 Negro de carbono ("SEAST KH (N339)", fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.): 5,0 partes en masa
 Agente de acoplamiento de silano (Si75, fabricado por Evonik Industries AG): 6,0 partes en masa
 Aceite S-RAE ("JOMO Process NC140", fabricado por JX Nippon Oil & Energy Corporation): 42,0 partes en masa
- 25 Óxido de cinc: 2,5 partes en masa
 Ácido esteárico: 1,5 partes en masa
 Antioxidante (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina): 2,0 partes en masa
 Azufre: 2,2 partes en masa
 Acelerador de vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfinaida): 1,7 partes en masa
- 30 Acelerador de vulcanización (difenilguanidina): 2,0 partes en masa
 Total: 239,9 partes en masa
- Los resultados de las mediciones de estos se muestran en las tablas 6 a 8. En las propiedades físicas cuyos resultados se expresan por un valor de índice, el valor en el ejemplo comparativo 14 se definió como "100".

Tabla 6

	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Polímero basado en dieno conjugado modificado (Nº de muestra)	E	F	G	H
Viscosidad Mooney del caucho de dieno conjugado modificado (110°C)	152	145	141	149
Viscosidad Mooney del compuesto (130°C)	54	51	52	52
Módulo de tensión al 300%	98	85	99	98
Resistencia a la tracción	99	100	105	98
Alargamiento	105	103	100	104
Resistencia a la abrasión	115	112	108	112
tan δ a 0°C (tensión 1%)	112	110	109	109
tan δ a 50°C (tensión 3%)	93	89	92	93

Tabla 7

Polímero basado en dieno conjugado modificado (Nº de muestra)		Ejemplo 15	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13
Propiedades físicas del producto vulcanizado	Viscosidad Mooney del caucho de dieno conjugado modificado (110°C)	I	J	K	L
	Viscosidad Mooney del compuesto (130°C)	131	160	152	131
	Módulo de tensión al 300%	48	61	58	53
	Resistencia a la tracción	100	104	104	101
	Alargamiento	101	105	103	109
	Resistencia a la abrasión	105	99	95	101
	tanδ a 0°C (tensión 1%)	104	101	97	91
tanδ a 50°C (tensión 3%)	96	119	117	120	

Tabla 8

	Ejemplo comparativo 14	Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 16
Polímero basado en dieno conjugado modificado (Nº de muestra)	M	N	O
Viscosidad Mooney del caucho de dieno conjugado modificado (110°C)	156	122	125
Viscosidad Mooney del compuesto (130°C)	51	63	66
Propiedades físicas del producto vulcanizado	Módulo de tensión al 300%	100	103
	Resistencia a la tracción	100	101
	Alargamiento	100	102
	Resistencia a la abrasión	100	102
	tan δ a 0°C (tensión 1%)	100	100
	tan δ a 50°C (tensión 3%)	100	97

5 Como se muestra en las tablas 6 a 8, se encontró que en las composiciones de polímero basado en dieno conjugado modificado en los ejemplos 11 a 15, tanδ a 50°C es menor, la pérdida por histéresis es menor, se obtiene menor resistencia a la rodadura del neumático, tanδ a 0°C es mayor, y la resistencia al deslizamiento en mojado es mayor que en los ejemplos comparativos 11 a 16. También se encontró que aunque el caucho de dieno conjugado modificado tiene una viscosidad Mooney mayor, la viscosidad Mooney del compuesto es menor, y el equilibrio entre la procesabilidad y las propiedades físicas del producto vulcanizado es mejor que en las composiciones de los ejemplos comparativos 15 y 16. Además, se encontró que las composiciones de polímero basado en dieno conjugado modificado en los ejemplos 11 a 15 tenían esencialmente suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura.

10 Aplicabilidad industrial

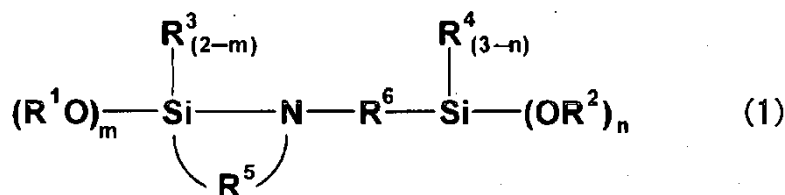
15 De acuerdo con el método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la presente invención, se puede obtener un polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene un buen equilibrio entre propiedades de pérdida por histéresis y resistencia al deslizamiento en mojado, esencialmente suficiente resistencia a la abrasión y resistencia a la rotura, y alta procesabilidad cuando se conforma en un producto vulcanizado, y el polímero basado en dieno conjugado modificado se puede usar adecuadamente como material para una variedad de elementos tales como rodaduras de neumáticos, calzado y productos industriales.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un polímero basado en dieno conjugado modificado, que comprende:

5 una etapa de polimerización, de polimerización de un compuesto diénico conjugado, copolimerización de compuestos diénicos conjugados, o copolimerización de un compuesto diénico conjugado con un compuesto vinílico aromático, usando un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo como un iniciador de la polimerización, para obtener un polímero basado en dieno conjugado que tiene un extremo activo y

una etapa de modificación, de hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1) con el extremo activo del copolímero basado en dieno conjugado:



10 (en donde de R¹ a R⁴ representa cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁵ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R⁶ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; m es un número entero 1 o 2; y n es un número entero 2 o 3).

15 2. El método para producir el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la fórmula (1), m es 2, y n es 3.

3. El método para producir el polímero basado en dieno conjugado modificado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde en la etapa de modificación, el compuesto representado por la fórmula (1) se añade en un intervalo en el que el número total de moles del grupo alcoxi unido al grupo sililo en el compuesto representado por la fórmula (1) es de 0,6 a 3 veces el número de moles del iniciador de polimerización.

20 4. Una composición de polímero basado en dieno conjugado modificado que comprende:

100 partes en masa de un componente de caucho que contiene como mínimo 20 partes en masa de un polímero basado en dieno conjugado modificado obtenido por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y

de 0,5 a 300 partes en masa de una carga inorgánica basada en sílice.

25