

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 177**

51 Int. Cl.:

C08K 5/053 (2006.01)

C08K 5/1575 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08J 3/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2008 E 08254181 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2075282**

54 Título: **Método para mejorar la resistencia a la fluencia en frío de los polímeros**

30 Prioridad:

31.12.2007 US 17913 P

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

20.04.2016

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**MCCAULEY, KEVIN M.;
HOGAN, TERRENCE E.;
ROBERTSON, CHRISTOPHER y
RANDALL, AMY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 567 177 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 mejorar la resistencia a la fluencia en frío de los polímeros

Campo de la invención

- 5 Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a métodos para mejorar la resistencia a la fluencia en frío de los polímeros empleando determinados acetales y cetales de alditoles.

Antecedentes de la invención

- 10 Determinados polímeros, como los elastómeros de polidieno, presentan fluencia en frío en condiciones estándar. En otras palabras, los polímeros fluyen debido a su propio peso, lo que ocasiona problemas cuando se trata de transportar o almacenar los polímeros. Por lo tanto, es deseable evitar que tenga lugar a la fluencia en frío mejorando la resistencia a la fluencia en frío del polímero.

Una solución empleada en la técnica incluye acoplar los polímeros. Por ejemplo, se han acoplado con compuestos polidienos lineales, tales como los polidienos producidos por polimerización aniónica o catálisis de coordinación. Aunque los agentes de acoplamiento pueden servir para mejorar la resistencia a la fluencia en frío, no siempre sirven para proporcionar propiedades deseadas de los neumáticos.

- 15 Por lo tanto, en la técnica de la fabricación de neumáticos, especialmente bandas de rodadura de neumáticos, se emplean de forma ventajosa polímeros funcionalizados para mejorar propiedades tales como la pérdida de histéresis. Dichos polímeros funcionalizados se preparan a menudo terminando las cadenas poliméricas crecientes con agentes funcionalizantes que proporcionan un grupo funcional en el extremo de la cadena de polímero.

- 20 Lamentablemente, los agentes funcionalizantes empleados para terminar el polímero y proporcionar propiedades ventajosas al neumático no siempre sirven para proporcionar resistencia a la fluencia en frío del polímero. Además, los agentes acopladores, que mejoran la resistencia a la fluencia en frío, a menudo son incompatibles con los agentes funcionalizantes cuando reaccionan con la cadena de polímero. Por lo tanto, no siempre es posible combinar agentes funcionalizantes y agentes acopladores para lograr tanto una buena resistencia a la fluencia en frío como las propiedades deseadas de los neumáticos.

- 25 Puesto que subsiste una necesidad de disponer de polímeros funcionalizados y, de hecho, son deseables polímeros funcionalizados con un alto grado de funcionalidad, el uso de agentes acopladores que compiten con el agente funcionalizante puede ser contraproducente para este objetivo. Existe por lo tanto la necesidad de mejorar la resistencia a la fluencia en frío por medios diferentes de las reacciones de acoplamiento.

Sumario de la invención

- 30 La presente invención proporciona un método de preparación de una composición polimérica, comprendiendo el método:

i.) proporcionar un cemento de polímero que incluye un polímero de polidieno o un copolímero de polidieno y un disolvente;

ii.) introducir un acetal o cetal de un alditol con el cemento de polímero; y

- 35 iii.) aislar al menos una parte del polímero o copolímero y el acetal o cetal de un alditol del disolvente para proporcionar una composición polimérica que incluye el polímero o copolímero y el acetal o cetal de un alditol.

La presente invención proporciona además una composición polimérica que comprende:

i.) un elastómero sintético que incluye un polímero de polidieno o un copolímero de polidieno, que incluye un grupo funcional unido a la cadena elastomérica, siendo el elastómero:

- 40 a) obtenible utilizando técnicas de polimerización aniónica que utilizan un iniciador que tiene un grupo funcional para producir un polímero que tiene un grupo funcional situado en la cabeza de la cadena polimérica, o

b) elastómero aniónicamente polimerizado terminado con un agente acoplador o un agente terminador que proporciona funcionalidad terminal a la cola del polímero, o

- 45 c) elastómero producido por catálisis de coordinación terminado con un agente acoplador o agente terminador para proporcionar funcionalidad de extremo al polímero; y

ii.) un acetal o cetal de un alditol.

Descripción detallada de los dibujos

La Figura 1 es una comparación de la Viscosidad Dinámica (η) de SBR y SBR que contiene DBS al 1% y al 3% en peso utilizando barrido de frecuencia para una deformación del 2% y a 25°C.

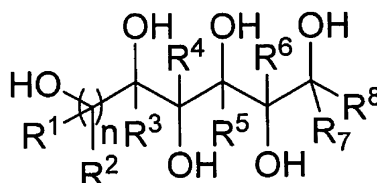
5 La Figura 2 es una gráfica de datos de relajación de la tensión RPA (50°C para una deformación del 100%) para SBR y al 0%, 1% y 3% en peso de SBR tratado con DBS.

Se ha descubierto, ventajosamente, que los acetales o los cetales de alditoles son útiles para mejorar las características de fluencia en frío de los elastómeros funcionalizados. En una o más realizaciones, los acetales o cetales de alditoles han logrado de forma sorprendente una mejora en la resistencia a la fluencia en frío de los polímeros sin influir negativamente en la capacidad de mezclar o procesar el polímero. En otras palabras, se ha descubierto de forma sorprendente que los acetales o cetales de alditoles, o su reacción o producto de interacción dentro del polímero, es dependiente de la temperatura y/o del cizallamiento, lo cual es muy ventajoso para el transporte, almacenamiento y la elaboración de determinados polímeros que presentan una baja resistencia a la fluencia en frío. Además, las composiciones poliméricas preparadas a partir de composiciones elastoméricas de una o más realizaciones de la presente invención presentan características de curado similares, viscosidades Mooney similares y propiedades dinámicas comparables a las de las composiciones que se preparan de forma similar pero no incluyen los acetales o los cetales de alditoles.

II. Acetales o cetales de alditoles

En una o más realizaciones, los acetales o cetales de alditoles incluyen mono-, di- y tri-acetales o cetales de alditoles. En estas o en otras realizaciones, los acetales o cetales de alditoles incluyen el producto de reacción de un aldito y un aldehído, una cetona, o tanto de un aldehído como de una cetona. Dichas reacciones se conocen en la técnica. Por ejemplo, los alditoles y aldehídos se pueden hacer reaccionar en presencia de un catalizador ácido como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 4.429.140 y 5.106.999, las publicaciones de EE.UU. Nos. 2007/0299256 y 2007/0249850 y la solicitud internacional No. WO/1992/000301, las cuales se incorporan todas en la presente memoria a modo de referencia. Y, por ejemplo, los cetales de alditoles se pueden preparar haciendo reaccionar alditoles con dimetoxi alcanos como se describe en Smith, Michael B.; March, Jerry; *March's Advanced Organic Chemistry*, 5ª Edición; John Wiley & Sons, Inc: New York, 2001.

En una o más realizaciones, los alditoles, que se pueden denominar alditoles sustituidos o no sustituidos, incluyen compuestos definidos por la fórmula:



30 donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o grupo orgánico monovalente y n es 0, 1 o 2.

En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos como, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo o grupos alquino. Los grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen grupos hidrocarbilo en los que se ha sustituido uno o más átomos de hidrógeno por un sustituyente tal como un grupo alquilo. En una o más realizaciones, dichos grupos pueden incluir de uno, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

40 En realizaciones particulares, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente que tiene 2 o menos átomos de carbono, y R^1 y R^7 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente. En realizaciones particulares, R^1 y R^7 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alqueno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo hidroxil alquilo o un grupo haluro de alquilo.

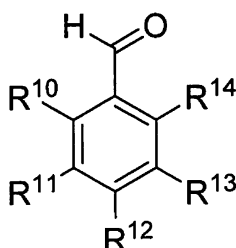
45 Ejemplos específicos de alditoles incluyen, aunque no de forma limitativa, sorbitol, xilitol, alil-sorbitol, propil-sorbitol, 1-metil-2-propenilsorbitol, alil-xilitol y propil-xilitol.

En una o más realizaciones, los aldehídos incluyen compuestos representados por la fórmula $R^9-C(O)H$, donde R^9 es un grupo orgánico monovalente. En realizaciones particulares, R^9 es un grupo hidrocarbilo acíclico o hidrocarbilo sustituido que tiene al menos tres átomos de carbono, en otras realizaciones al menos seis átomos de carbono y en otras realizaciones al menos nueve átomos de carbono y hasta 20 átomos de carbono, en donde el término

sustituido se refiere a la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno que están unidos a un átomo de carbono con un grupo orgánico monovalente. En otras realizaciones, R^9 es un grupo hidrocarbilo cíclico o hidrocarbilo cíclico sustituido que incluye seis átomos de carbono, en otras realizaciones al menos ocho átomos de carbono y en otras realizaciones al menos 10 átomos de carbono en el anillo. En determinadas realizaciones, R^9 es un grupo heterocíclico o heterocíclico sustituido. En aún otras realizaciones, R^9 es un grupo aromático o aromático sustituido. En todavía otras realizaciones, R^9 es un grupo heteroaromático o heteroaromático sustituido.

Ejemplos de aldehídos incluyen, aunque no de forma limitativa, formaldehído, acetaldehído, propanal, butanal, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, dodecanal, ciclohexanocarboxaldehído, cicloheptanocarboxaldehído, ciclooctanocarboxaldehído, ciclodecanocarboxaldehído, ciclododecanocarboxaldehído, benzaldehído, 2-metoxibenzaldehído, 4-dietilaminobenzaldehído, *trans*-cinnamaldehído y mezclas de los mismos.

En realizaciones particulares, el aldehído es un benzaldehído o un benzaldehído sustituido, que se puede representar por la fórmula:



donde R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o en donde dos o más de R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} se unen para formar un grupo orgánico divalente.

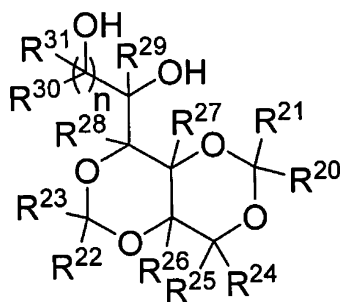
En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos como, aunque no de forma limitativa, alquileo, cicloalquileo, alquileo sustituido, cicloalquileo sustituido, alquienilo, cicloalquienilo, alquienilo sustituido, cicloalquienilo sustituido, arileno y arileno sustituido. Los grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen grupos hidrocarbilo en los que se ha sustituido uno o más átomos de hidrógeno por un sustituyente tal como un grupo alquilo. En una o más realizaciones, dichos grupos pueden incluir de dos, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a 20 átomos de carbono. Los grupos orgánicos divalentes pueden también contener uno o más heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo.

Ejemplos de benzaldehídos sustituidos incluyen, aunque no de forma limitativa, 4-etilbenzaldehído, 4-isobutilbenzaldehído, 4-fluoro-3-metilbenzaldehído, 3-metilbenzaldehído, 4-propilbenzaldehído, 4-butilbenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 3-clorobenzaldehído, 3,4-dimetilbenzaldehído, 3,5-difluorobenzaldehído, 3-fluorobenzaldehído, 4-fluorobenzaldehído, 3-bromo-4-fluorobenzaldehído, 3-metil-4-metoxibenzaldehído, 2,4,5-trimetilbenzaldehído, 4-cloro-3-fluorobenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, 3-bromobenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 3,4-diclorobenzaldehído, 4-fluoro-3,5-dimetilbenzaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído, 4-bromobenzaldehído, 3-etoxibenzaldehído, 4-aliloxibenzaldehído, 3,5-dimetilbenzaldehído, 4-clorobenzaldehído, 3-metoxibenzaldehído, 4-(trifluorometil)benzaldehído, 2-naftaldehído, 4-isopropilbenzaldehído, 3,4-dietoxibenzaldehído, 3-bromo-4-etoxibenzaldehído, piperonal, 3,4-dimetoxi-benzaldehído, 4-carboxibenzaldehído, 3-hex-1-inilbenzaldehído y 2-clorobenzaldehído.

En una o más realizaciones, las cetonas incluyen compuestos representados por la fórmula $R^9-C(O)-R^{15}$, donde R^{15} y R^9 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente, o donde R^{15} y R^9 se unen para formar un grupo orgánico divalente. En realizaciones particulares, al menos uno de R^{15} y R^9 es un grupo hidrocarbilo acíclico o hidrocarbilo sustituido que tiene al menos tres átomos de carbono, en otras realizaciones al menos seis átomos de carbono y en otras realizaciones al menos nueve átomos de carbono y hasta 20 átomos de carbono, en donde el término sustituido se refiere a la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno que están unidos a un átomo de carbono con un grupo orgánico monovalente. En otras realizaciones, al menos uno de R^{15} y R^9 es un grupo hidrocarbilo cíclico o hidrocarbilo cíclico sustituido que incluye seis átomos de carbono, en otras realizaciones al menos ocho átomos de carbono y en otras realizaciones al menos 10 átomos de carbono en el anillo. En determinadas realizaciones, al menos uno de R^{15} y R^9 es un grupo heterocíclico o heterocíclico sustituido. En aún otras realizaciones, al menos uno de R^{15} y R^9 es un grupo aromático o aromático sustituido. En todavía otras realizaciones, al menos uno de R^{15} y R^9 es un grupo heteroaromático o heteroaromático sustituido.

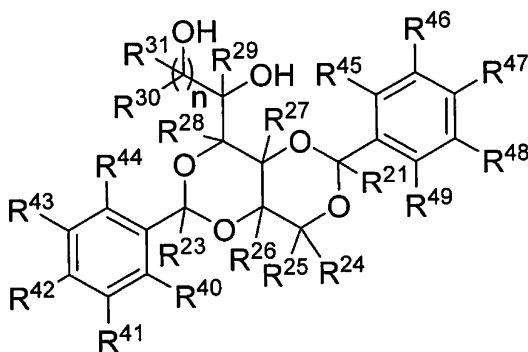
Ejemplos de cetonas incluyen, aunque no de forma limitativa, acetona, propanona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona, 2-heptanona, 4-heptanona, 2-octanona, 4-octanona, 2-nonanona, 3-nonanona, 5-nonanona, 2-decanona, 5-decanona, acetofenona, benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, ciclobutanona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona, ciclododecanona y mezclas de los mismos.

En una o más realizaciones, los acetales o cetales de alditos se pueden definir por la fórmula:



donde R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o donde R^{20} y R^{21} y/o R^{22} y R^{23} se unen para formar un grupo orgánico divalente, y donde n es 0, 1 o 2. En realizaciones particulares, R^{20} y R^{22} son grupo orgánico monovalente y R^{21} y R^{23} son átomos de hidrógeno. En estas o en otras realizaciones, R^{25} es un grupo orgánico monovalente y R^{24} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} son átomos de hidrógeno.

En una o más realizaciones, R^{20} y R^{22} son grupos aromáticos y realizaciones particulares se pueden definir mediante la fórmula:



donde, R^{21} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} , R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{47} , R^{48} y R^{49} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o donde dos o más de R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{47} , R^{48} y R^{49} se unen para formar un grupo orgánico divalente y donde n es 0, 1 o 2.

En una o más realizaciones, ejemplos de acetales de alditos incluyen sorbitol de dimetilideno, sorbitol de dibencilideno (DBS), sorbitoles de di(alquilbencilideno), sorbitol de 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetilbencilideno), 1,3,2,4-bis(4-etilbenciliden)-1-alil-sorbitol, 1,3,2,4-bis(3'-metil-4'-fluoro-benciliden)-1-propil-sorbitol, 1,3,2,4-bis(5',6',7',8'-tetrahidro-2-naftaldehidobenciliden)-1-alil-xilitol, bis-1,3,2,4-(3',4'-dimetilbenciliden)-1"-metil-2"-propil-sorbitol y 1,3,2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)-1-propil-xilitol.

III. Polímeros para tratar

En una o más realizaciones, los polímeros que se introducen con los acetales o cetales de alditos según la presente invención incluyen los polímeros que presentan una baja resistencia a la fluencia en frío y por lo tanto presentan dificultades tecnológicas durante el almacenamiento y transporte.

En una o más realizaciones, dichos polímeros se pueden caracterizar por una fluencia en frío desventajosa como se determina empleando mediciones de fluencia en frío estándares ASTM o derivadas de los mismos. Dichos ensayos son bien conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, la fluencia en frío gravitacional se puede determinar generalmente según el siguiente método, que se puede denominar ensayo estándar. Se confiere a una muestra del polímero a ensayar una forma cilíndrica de un diámetro de aproximadamente 10 mm y una altura de aproximadamente 13 mm. El cilindro se coloca sobre una de sus bases circulares y se mantiene en esa posición durante 28 días, tras lo cual se mide la altura del cilindro. De forma alternativa, dichas muestras se pueden colocar bajo un peso para simular la fuerza que sería ejercida sobre el polímero bajo el peso de balas adicionales de caucho que podrían apilarse en la parte superior de una bala inferior.

En otras realizaciones, se pueden llevar a cabo ensayos similares de forma acelerada utilizando un analizador Scott. Esto se puede determinar mediante el siguiente método, que puede denominarse ensayo acelerado. Se puede colocar un cilindro de 40 mm x 13 sobre una de sus bases cilíndricas y se puede colocar un peso, por ejemplo de una masa de 5000 gramos, en la parte superior del cilindro durante 30 minutos; tras lo cual se mide la altura del cilindro.

En una o más realizaciones, los polímeros que se pueden tratar de forma ventajosa según una o más de las realizaciones de la presente invención incluyen los polímeros que se caracterizan por presentar fluencia en frío, antes del tratamiento según la presente invención, indicado por una altura de muestra inferior a 7 mm, en otras realizaciones inferior a 6 mm, en otras realizaciones inferior a 5 mm, en otras realizaciones inferior a 4 mm, y en otras realizaciones inferior a 3 mm después de someter una muestra cilíndrica de 13 mm del polímero al ensayo en frío estándar (es decir, análisis de fluencia en frío gravitacional) durante 28 días a temperatura ambiente.

En estas otras realizaciones, los polímeros que se pueden tratar de forma ventajosa según una o más de las realizaciones de la presente invención incluyen los polímeros que se caracterizan por presentar una fluencia en frío, antes del tratamiento según la presente invención, indicado por una altura de muestra inferior a 7 mm, en otras realizaciones inferior a 6 mm, en otras realizaciones inferior a 5 mm, en otras realizaciones inferior a 4 mm, y en otras realizaciones inferior a 3 mm después de someter muestras cilíndricas de 13 mm del polímero al ensayo de fluencia en frío acelerada (es decir, análisis de fluencia en frío gravitacional acelerada utilizando un analizador Scott).

En una o más realizaciones, los polímeros que se introducen con los acetales o cetales de alditoles según la presente invención incluyen elastómeros, que son polímeros capaces de ser vulcanizados para formar vulcanizados que presentan propiedades elastoméricas. En una o más realizaciones, los elastómeros son insaturados. En una o más realizaciones, los elastómeros tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a 20°C, en otras realizaciones inferior a 10°C, en otras realizaciones inferior a 0°C, en otras realizaciones inferior a -10°C, en otras realizaciones inferior a -20°C y en otras realizaciones inferior a -30°C.

En una o más realizaciones, los polímeros que se introducen con los acetales o cetales de alditoles según la presente invención incluyen moléculas lineales. En otras realizaciones, los polímeros son esencialmente lineales o incluyen solo una ramificación limitada.

En una o más realizaciones, los polímeros que se introducen con los acetales o cetales de alditoles según la presente invención incluyen elastómeros naturales y/o sintéticos. En una o más realizaciones, los elastómeros incluyen polímeros que son capaces de ser reticulados o vulcanizados para formar compuestos curados (también conocidos como vulcanizados) que presentan propiedades elastoméricas. Los elastómeros sintéticos se pueden obtener a partir de la polimerización de monómeros de dieno conjugados. Dichos monómeros de dieno conjugados se pueden copolimerizar con otros monómeros tales como monómeros aromáticos de vinilo. En una o más realizaciones, los monómeros de dieno conjugados incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. En una o más realizaciones, el monómero aromático de vinilo incluye estireno, α -metilestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, *p*-butilestireno y *t*-butilestireno. Otros elastómeros de tipo caucho se pueden obtener mediante la polimerización de etileno junto con una o más α -olefinas y, de forma opcional, con uno o más monómeros de dieno.

Elastómeros de tipo caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epíclorhidrina y mezclas de los mismos. Dichos elastómeros pueden tener innumerables estructuras macromoleculares, incluidas forma lineal, ramificada y de estrella.

En una o más realizaciones, los elastómeros útiles pueden tener un peso molecular medio en número (M_n) inferior a 500 kg/mol, en otras realizaciones inferior a 400 kg/mol, en otras realizaciones inferior a 300 kg/mol, en otras realizaciones inferior a 250 kg/mol, en otras realizaciones inferior a 200 kg/mol, en otras realizaciones inferior a 150 kg/mol y en otras realizaciones inferior a 125 kg/mol. En estas o en otras realizaciones, los elastómeros pueden tener un peso molecular medio en número de al menos 25 kg/mol, en otras realizaciones de al menos 50 kg/mol, en otras realizaciones de al menos 75 kg/mol, en otras realizaciones de al menos 100 kg/mol. En estas o en otras realizaciones, la distribución de pesos moleculares de los elastómeros (M_n/M_w) es inferior a 5,5, en otras realizaciones inferior a 4,5, en otras realizaciones inferior a 4,0, en otras realizaciones inferior a 3,5, en otras realizaciones inferior a 2,5 y en otras realizaciones inferior a 2,0. Como se conoce en la técnica, el M_n (peso molecular medio en número) y el M_w (peso molecular medio en peso) se pueden determinar utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y ajustada según las constantes de Mark-Houwink del polímero en cuestión.

En una o más realizaciones, el elastómero es un homopolímero, y en otras realizaciones el elastómero es un copolímero, que se refiere a un polímero que tiene dos o más unidades de polimerización químicamente distintas, que se pueden denominar unidades méricas. En una o más realizaciones, las unidades méricas del polímero pueden ser *cis*, *trans* o vinilo.

En realizaciones particulares, los elastómeros son polidienos que tienen un contenido en enlaces *cis*-1,4 que es superior a aproximadamente el 60%, en otras realizaciones superior a aproximadamente el 75%, en otras realizaciones superior a aproximadamente el 90% y, en otras realizaciones, superior a aproximadamente el 95%.

Asimismo, dichos elastómeros pueden tener un contenido de enlaces 1,2 (es decir, contenido vinílico) que es inferior a aproximadamente el 7%, en otras realizaciones inferior al 5%, en otras realizaciones inferior al 2% y, en otras realizaciones, inferior al 1%. Los contenidos de enlaces *cis*-1,4 y 1,2 se puede determinar mediante espectroscopía infrarroja. El peso molecular medio en número (M_n) de dichos polidienos puede ser de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 200.000, en otras realizaciones de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 150.000 y en otras realizaciones de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 120.000, como se determina utilizando cromatografía de permeación en gel (CPG) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersidad de dichos polidienos puede ser de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,0 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0. Los polidienos con alto grado *cis* ilustrativos incluyen *cis*-1,4-polibutadieno, *cis*-1,4-poliisopreno y *cis*-1,4-poli(butadieno-co-isopreno).

En una o más realizaciones, los elastómeros incluyen un *cis*-polidieno (o copolímero de polidieno) medio o inferior incluidos los preparados mediante técnicas de polimerización aniónica. Dichos elastómeros pueden tener un contenido *cis* de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 70%, en otras realizaciones de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 60% y en otras realizaciones de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 50%, donde los porcentajes se basan en el número de unidades méricas de dieno en la configuración *cis* con respecto al número total de unidades méricas de dieno. Dichos elastómeros pueden tener un contenido de enlace 1,2 (es decir, contenido vinílico) de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 60%, en otras realizaciones de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 50% y en otras realizaciones de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 45%, donde los porcentajes se basan en el número de unidades méricas de dieno en la configuración de vinilo con respecto al número total de unidades méricas de dieno. El resto de las unidades dieno puede estar en la configuración de enlace *trans*-1,4.

En realizaciones particulares, los elastómeros incluyen un copolímero aleatorio de butadieno, estireno y, de forma opcional, isopreno. En otras realizaciones, el elastómero es un copolímero de bloque de polibutadieno, poliestireno y, de forma opcional, poliisopreno. En realizaciones particulares, el elastómero es hidrogenado o parcialmente hidrogenado.

En una o más realizaciones, los elastómeros incluyen polímero aniónicamente polimerizado seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) funcionalizado, poli(isopreno-co-estireno) funcionalizado y poli(butadieno-co-isopreno) funcionalizado. El peso molecular medio en número (M_n) de dichos polímeros puede ser de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 1.000.000, en otras realizaciones de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 500.000 y en otras realizaciones de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000, determinado utilizando cromatografía de permeación en gel (CPG) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersidad de dichos polímeros puede ser de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,0.

En una o más realizaciones, los elastómeros sintéticos pueden incluir elastómeros funcionalizados. En una o más realizaciones, los elastómeros funcionalizados incluyen al menos un grupo funcional. En una o más realizaciones, un grupo funcional es un grupo o sustituyente que es distinto de la parte principal de la cadena de polímero. En realizaciones particulares, el grupo funcional incluye un heteroátomo. En determinadas realizaciones, el grupo funcional puede ser reactivo o interactivo con otras cadenas de polímero (que se propagan y/o que no se propagan) o con otros constituyentes que se pueden combinar con el polímero tal como cargas de refuerzo (*por ejemplo*, negro de carbono). En realizaciones particulares, los grupos funcionales incluyen los grupos unidos a la cadena de polímero y reducen la pérdida de histéresis a 50°C de un vulcanizado cargado con negro de carbono preparado a partir del polímero funcionalizado en comparación con vulcanizados cargados con negro de carbono similares preparados a partir de polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción en la pérdida de histéresis es de al menos el 5%, en otras realizaciones de al menos el 10% y, en otras realizaciones, de al menos el 15%.

En una o más realizaciones, los elastómeros funcionalizados incluyen un grupo funcional situado en el extremo de la cadena de polímero. En realizaciones particulares, el grupo funcional puede estar situado en la cabeza del polímero, que es el extremo del polímero en el que comienza la iniciación o la polimerización del polímero. En otras realizaciones, el grupo funcional puede estar situado en la cola del polímero, que es el extremo del polímero en el que se termina su polimerización. En realizaciones particulares, el elastómero funcionalizado incluye funcionalización tanto en la cabeza como en la cola; es decir, el polímero incluye al menos un grupo funcional situado en la cabeza de la cadena de polímero y al menos un grupo funcional situado en la cola de la cadena de polímero.

Técnicas útiles de preparación de elastómeros funcionalizados son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, dichos grupos funcionales se pueden añadir al polímero durante la síntesis del elastómero o injertándolos en el elastómero.

En una realización, los elastómeros se sintetizan utilizando técnicas de polimerización aniónica. Como se conoce en la técnica, se puede emplear un iniciador que incluye un grupo funcional para producir polímeros que tienen un grupo funcional situado en la cabeza de la cadena de polímero. Por ejemplo, iniciadores que incluyen grupos amino

cíclicos, que proporcionan una funcionalidad amina cíclica a los polímeros resultantes. Un ejemplo de dichos iniciadores incluye litio hexametenilimina, que se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 6.080.835, 5.786.441, 6.025.450 y 6.046.288. En otra realización, los elastómeros se sintetizan utilizando iniciadores de polimerización aniónica que incluyen al menos un átomo de estaño. Se cree que dichos compuestos, tales como los iniciadores de estaño-litio, incorporan un átomo de estaño en la cabeza de la cadena de polímero. Un ejemplo incluye tributilestaño litio, que se describe en la patente de EE.UU. No. 5.268.439. En aún otra realización, los iniciadores que son ditioacetales se pueden emplear para incorporar un grupo heterocíclico en la cabeza de la cadena de polímero como se describe en la patente de EE.UU. No. 7.153.919 y en las publicaciones de EE.UU. Nos. 2006/0264590 y 2006/0264589. Aún otras se describen además en la patente de EE.UU. No. 7.335.712.

En otra realización más, elastómeros aniónicamente polimerizados, con cabeza funcionalizada o no, están terminados con un agente acoplador o un agente terminador que proporcionará una funcionalidad terminal a la cola del polímero. Compuestos útiles que se pueden utilizar para acoplar o funcionalizar el extremo de cola de polímeros vivientes incluyen, aunque no de forma limitativa, los compuestos que se pueden definir por la fórmula R_nMX_{4-n} , donde R es un grupo orgánico, M es silicona o estaño, X es un átomo de halógeno y n es un número de 0 a 3. Preferiblemente, R es un grupo alquilo simple que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Compuestos ilustrativos incluyen $SnCl_4$, R_2SnCl_2 , y $RSnCl_3$, que se describen en la patente de EE.UU. No. 5.332.810. Otros compuestos que se pueden utilizar solos o en combinación con los compuestos de estaño o silicio anteriores incluyen haluros de metal, haluros de metaloide, alcoxisilanos, compuestos que contienen imina, ésteres, complejos de éster-carboxilato de metal, complejos de alquil éster carboxilato de metal, aldehídos o cetonas, amidas, isocianatos, isotiocianatos, iminas y epóxidos.

En aún otra realización, elastómeros sintetizados con sistemas de catalizador de coordinación, tales como sistemas de catalizador basados en lantánido, están terminados con un agente acoplador o agente terminador que proporcionará al polímero una funcionalidad terminal. Agentes acopladores o funcionalizantes útiles incluyen los descritos anteriormente, que se describen en los documentos de solicitud internacional núm. PCT/US00/30743 y PCT/US00/30875. En una o más realizaciones, agentes de funcionalización adecuados incluyen los compuestos que pueden contener grupos tales como grupos cetona, aldehído, amida, éster, imidazolidinona, isocianato e isotiocianato. Se describen ejemplos de dichos compuestos en las publicaciones de patentes de EE.UU. No.s 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 y 2004/0147694 A1. Otros ejemplos de agentes funcionalizantes incluyen compuestos de azina como se describe en el documento de EE.UU. con núm. de serie 11/640.711, compuestos de hidrobencamida como se describe en el documento de EE.UU. con núm. de serie 11/710.845 y compuestos de oxima protegidos como se describe en el documento de EE.UU. con núm. de serie 60/875.484. Aún otros ejemplos se describen en las patentes de EE.UU. 4.906.706, 4.990.573, 5.064.910, 5.567.784 y 5.844.050, 6.992.147, 6.977.281; el documento de publicación de EE.UU. No. 2006/0004131A1; los documentos de solicitud de patente japonesa núm. 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A. Agentes funcionalizantes útiles que se pueden usar para acoplar cadenas de polímero reactivas, compuestos que también pueden denominarse agentes acopladores, incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica, incluidos, aunque no de forma limitativa, haluros de metal, tales como tetracloruro de estaño, haluros de metaloide, tales como tetracloruro de silicio, complejos de éster carboxilato de metal, tales como bis(octilmaleato) de dioctilestaño, alcoxisilanos tales como ortosilicato de tetraetilo y alcoxiestanatos tales como tetraetoxiestaño. Los agentes acopladores se pueden emplear solos o en combinación con otros agentes funcionalizantes. La combinación de agentes funcionalizantes se puede utilizar en cualquier relación molar.

IV. Cemento de polímero

A. Disolvente

En una o más realizaciones, los acetales o cetales de alditoles se introducen en el polímero a tratar dentro de un cemento polimérico. En una o más realizaciones, el cemento polimérico incluye un disolvente y el polímero. En la preparación de los cementos de polímero, el disolvente puede incluir un disolvente polar, un disolvente no polar, o una mezcla de los mismos. En una o más realizaciones, el disolvente orgánico polar es no prótico. Un ejemplo de un disolvente orgánico polar no prótico útil es el tetrahidrofurano (THF). Tipos adecuados de disolventes orgánicos no polares incluyen, aunque no de forma limitativa, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Algunos ejemplos representativos de dichos disolventes incluyen *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano, *n*-decano, isopentano, isohexano, isoheptano, isooctano, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno, fracciones ligeras del petróleo e isómeros de los mismos. Algunos ejemplos representativos de disolventes cicloalifáticos adecuados incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano y similares. Algunos ejemplos representativos de disolventes aromáticos adecuados incluyen benceno, piridina, tolueno, xileno, etil benceno, dietil benceno, mesitileno y mezclas de compuestos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Se pueden utilizar también mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores, tales como hexanos.

B. Preparación

El cemento de polímero se puede preparar utilizando varias técnicas. En una realización, el cemento se prepara sintetizando elastómeros dentro de un disolvente orgánico. En otra realización, el cemento se prepara disolviendo o

suspendiendo los elastómeros dentro de un disolvente orgánico. En una o más realizaciones, el elastómero se prepara en un disolvente no polar y el disolvente polar se añade posteriormente a la solución de elastómero dentro del disolvente no polar.

- 5 En una o más realizaciones, los elastómeros de caucho se pueden sintetizar mediante técnicas bien conocidas y la práctica de esta invención no queda limitada por el proceso utilizado para preparar el polímero.

C. Concentración

- 10 En cualquier caso, el cemento de polímero al que se añaden los acetales o cetales de alditoles puede variar en la concentración de polímero. En una o más realizaciones, el cemento de polímero puede incluir al menos el 10% en peso, en otras realizaciones al menos el 15% en peso, en otras realizaciones al menos el 20% en peso y en otras realizaciones al menos el 25% en peso de polímero basado en el peso total del cemento. En estas o en otras realizaciones, el cemento de polímero incluye menos del 60% en peso, en otras realizaciones menos del 55% en peso, en otras realizaciones menos del 50% en peso, en otras realizaciones menos del 45% en peso y, en otras realizaciones, menos del 40% en peso de polímero basado en el peso total del cemento.

V. Introducción de acetales o cetales de alditoles

15 A. General

En una o más realizaciones, los acetales o cetales de alditoles se añaden directamente al cemento de polímero. En otras realizaciones, los acetales o cetales de alditoles se premezclan con otros compuestos o disolventes y se añaden al cemento de polímero como una premezcla, que puede denominarse también mezcla madre.

- 20 En una o más realizaciones, la premezcla o mezcla madre se forma introduciendo los acetales o cetales de alditoles con un disolvente en el que el compuesto de bajo peso molecular es soluble. Por ejemplo, se puede introducir DBS y disolverlo en THF para formar una premezcla, que también se puede denominar solución de mezcla madre. A esta premezcla se le pueden añadir otros constituyentes tales como aceites y/o compatibilizadores.

B. Condiciones

- 25 En una o más realizaciones, los acetales o cetales de alditoles se pueden añadir al cemento de polímero mientras el cemento de polímero se ve sometido a mezclado o agitación, y este mezclado o agitación puede continuar después de la introducción de los acetales o cetales de alditoles.

- 30 En una o más realizaciones, la introducción de acetales o cetales de alditoles puede tener lugar a presión atmosférica. En otras realizaciones, la introducción de los acetales o cetales de alditoles se puede llevar a cabo con un exceso de presión de 0,15 MPa (1,5 atm), en otras realizaciones en exceso de 0,20 MPa (2,0 atm) y, en otras realizaciones, en exceso de 0,30 MPa (3,0 atm), y en otras realizaciones de entre 0,1 y 0,4 MPa (1 y 4 atm). En estas o en otras realizaciones, la introducción puede tener lugar mientras el cemento está a una temperatura de 30 a aproximadamente 130°C, en otras realizaciones de aproximadamente 40 a 120°C y, en otras realizaciones de aproximadamente 50 a aproximadamente 100°C. En una o más realizaciones, el cemento se mantiene en dichos intervalos de temperatura durante el proceso de adición y, de forma opcional, durante el mezclado o agitación.

35 C. Cantidad

- 40 En una o más realizaciones, la cantidad de acetales o cetales de alditoles añadidos al cemento de polímero puede ser de al menos 0,5 partes en peso (pep), en otras realizaciones al menos 1,0 pep, en otras realizaciones al menos 1,5 pep y, en otras realizaciones, al menos 2,0 pep por 100 partes en peso del polímero (pcc). En estas o en otras realizaciones, la cantidad de acetales o cetales de alditoles añadida al cemento de polímero puede ser inferior a 5,0 pep, en otras realizaciones inferior a 4,5 pep y, en otras realizaciones, inferior a 4,0 pep pcc.

VI. Aislamiento del polímero

- 45 En una o más realizaciones, tras la introducción de los acetales o cetales de alditoles al cemento, el polímero y al menos una parte de los acetales o cetales de alditoles se aíslan, o se aíslan sustancialmente, del disolvente. En realizaciones particulares, el producto aislado se seca de forma adicional. Se pueden emplear procedimientos convencionales de desolventización y secado. En una realización, el polímero y los acetales o cetales de alditoles se pueden aislar del disolvente mediante desolventización a vapor. El agua residual se puede eliminar mediante secado en horno. De forma alternativa, el disolvente se puede eliminar utilizando técnicas de secado convencionales, tales como mediante una secadora de tambor. De forma alternativa, el disolvente se puede eliminar mediante evaporación.

50 VII. Características del producto

El producto de polímero producido mediante una o más de las realizaciones de la presente invención se puede caracterizar mediante una resistencia ventajosa a la fluencia en frío. Esta resistencia ventajosa a la fluencia en frío puede representar al menos un aumento del 10%, en otras realizaciones al menos un aumento del 20%, en otras

realizaciones al menos un aumento del 30%, en otras realizaciones al menos un aumento del 40%, en otras realizaciones al menos un aumento del 80% y, en otras realizaciones, al menos un aumento del 100%, y en otras realizaciones al menos un aumento del 500%, y en otras realizaciones al menos un aumento del 1000% en la fluencia en frío gravitacional en comparación con composiciones poliméricas similares que no incluyen acetales o cetales de alditoles, donde la resistencia a la fluencia en frío se determina utilizando el análisis gravitacional anteriormente descrito.

El producto de polímero producido mediante una o más de las realizaciones de la presente invención se puede caracterizar mediante una resistencia ventajosa a la fluencia en frío. Esta resistencia ventajosa frente a la fluencia en frío puede representar al menos un aumento del 10%, en otras realizaciones al menos un aumento del 20%, en otras realizaciones al menos un aumento del 30%, en otras realizaciones al menos un aumento del 40%, en otras realizaciones al menos un aumento del 80% y, en otras realizaciones, al menos un aumento del 100%, y en otras realizaciones al menos un aumento del 200%, y en otras realizaciones al menos un aumento del 300% en la fluencia en frío gravitacional en comparación con composiciones poliméricas similares que no incluyen acetales o cetales de alditoles, donde la resistencia a la fluencia en frío acelerada se determina utilizando el análisis y el analizador Scott descrito anteriormente.

VIII. Uso de polímero

En una o más realizaciones, las composiciones poliméricas producidas según la presente invención se pueden emplear para preparar composiciones vulcanizables. Al preparar las composiciones vulcanizables de materia, el polímero se puede combinar con otros ingredientes tales como cargas y similares, que son bien conocidos en la técnica de la formación de composiciones de caucho.

Las composiciones de caucho pueden incluir cargas, tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Las cargas orgánicas incluyen negro de carbono. Las cargas inorgánicas pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y mezclas de los mismos.

Se puede emplear una multitud de agentes de curado de caucho. Por ejemplo, se pueden emplear sistemas de curado basados en azufre o en peróxido. Ver también Kirk-Othmer, *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, 3ª Edición, Wiley Interscience, Nueva York 1982, Vol. 20, páginas 365-468, en particular VULCANIZATION AGENTS AND AUXILIARY MATERIALS págs. 390-402, o Vulcanization por A.Y. Coran, *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, 2ª Edición, John Wiley & Sons, Inc., 1989. Los agentes vulcanizantes pueden usarse solos o en combinación.

Otros ingredientes que se pueden utilizar incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de la vulcanización prematura, coadyuvantes de procesamiento, óxido de cinc, resinas para aumentar la capacidad adhesiva, resinas reforzantes, ácidos grasos tales como ácido esteárico, peptizadores y uno o más cauchos adicionales.

Las cargas se emplean de forma típica en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 pcc y, preferiblemente, de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 pcc y, más preferiblemente, de aproximadamente 35 a aproximadamente 80 pcc, donde pcc significa partes en peso de ingrediente por cada 100 partes en peso de caucho dentro del compuesto, que puede incluir el caucho dentro de la premezcla así como cualquier caucho adicional que se pueda añadir durante la formación del compuesto.

La composición de caucho vulcanizable se puede preparar formando una mezcla madre inicial que incluye la premezcla y carga. Esta mezcla madre inicial se puede mezclar a una temperatura inicial de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C con una temperatura de descarga de aproximadamente 135°C a aproximadamente 180°C. Para evitar la vulcanización prematura (también conocida como *scorch*), esta mezcla madre inicial puede excluir los agentes vulcanizantes. Una vez procesada la mezcla madre inicial, los agentes vulcanizantes se pueden introducir y mezclar en la mezcla madre inicial a temperaturas bajas en una etapa de mezclado final, que no inicia el proceso de vulcanización. De forma opcional, las etapas de mezclado adicionales, a veces conocidas como remoliendas, pueden emplearse entre la etapa de mezclado de la mezcla madre y la etapa de mezclado final. Las técnicas de formación de la composición de caucho y los aditivos utilizados en dichas técnicas se conocen generalmente como se describe en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, de Stevens, RUBBER TECHNOLOGY SECOND EDITION (1973 Van Nostrand Reinhold Company). Las condiciones de mezclado y los procedimientos aplicables a las formulaciones para neumáticos con cargas de sílice también son bien conocidos como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022, así como en el documento EP-0890606.

Si se emplean las composiciones de caucho vulcanizable en la fabricación de neumáticos, dichas composiciones se pueden transformar en componentes de neumáticos de acuerdo con técnicas ordinarias de fabricación de neumáticos, incluidas técnicas estándar de conformación, moldeado y curado de caucho. De forma típica, la vulcanización se lleva a cabo calentando la composición vulcanizable en un molde; por ejemplo, se calienta a aproximadamente 170°C. Las composiciones de caucho curado o reticulado se pueden denominar vulcanizados, que generalmente contienen redes poliméricas tridimensionales que son termoendurecidas. El resto de ingredientes,

tal como los coadyuvantes de procesamiento y las cargas se dispersan generalmente de manera uniforme por toda la red vulcanizada. Los componentes de neumáticos de la presente invención preferiblemente incluyen bandas de rodadura de neumáticos. Las composiciones de caucho, sin embargo, también se pueden usar para formar otros componentes de neumático elastoméricos, tales como sub-bandas de rodaduras, paredes laterales, espumas de la cubierta del cuerpo, rellenos del talón y similares. Los neumáticos se pueden fabricar como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y 5.971.046.

Las composiciones de caucho vulcanizable preparadas según la presente invención se pueden emplear en la fabricación de otros artículos de caucho. Por ejemplo, se pueden emplear en la fabricación de resortes neumáticos de caucho, que son dispositivos amortiguadores de vibraciones que se emplean de forma típica en camiones. También se pueden emplear en la fabricación de laminados de caucho y otros artículos que se emplean en la preparación de materiales para techos. También pueden usarse en la fabricación de mangueras.

IX. Realizaciones alternativas

En otra realización, se pueden utilizar compuestos conocidos como gelificantes orgánicos para mejorar las características de fluencia en frío sin afectar negativamente a las propiedades o el uso de los elastómeros. Dichas composiciones poliméricas demuestran de forma ventajosa características de curado similares, viscosidades Mooney similares, y propiedades dinámicas comparables a las de las composiciones que se preparan de forma similar pero no incluyen gelificante orgánico. Como se sabe en la técnica, los gelificantes orgánicos incluyen los compuestos que alteran la naturaleza líquida de los disolventes orgánicos y forman gelatinas a través de diversas interacciones químicas y físicas, ya sea entre sí y/o con el disolvente orgánico. En realizaciones particulares, se cree que determinados gelificantes orgánicos interaccionan para formar una red o dominio con el elastómero que se trata con el gelificante orgánico. Dichas redes pueden ser redes autoensambladas y pueden ser discontinuas, continuas o semicontinuas. En realizaciones particulares, se cree que dichas redes se forman mediante puentes de hidrógeno o mediante apilamiento π de determinados sustituyentes sobre los compuestos.

La práctica de esta realización no está necesariamente limitada por el uso de los gelificantes orgánicos. Por lo tanto, los elastómeros que se tratan con los gelificantes orgánicos incluyen los mismos polímeros que presentan una baja resistencia a la fluencia en frío y, por lo tanto, presentan dificultades tecnológicas durante el almacenamiento y transporte, como se describe con respecto a las realizaciones anteriores. Asimismo, los métodos de introducción del gelificante orgánico en el elastómero pueden ser similares a los descritos con respecto a las realizaciones anteriores. Por ejemplo, los gelificantes orgánicos se pueden añadir a un cemento de polímero que incluye el elastómero, y el elastómero junto con el gelificante orgánico se puede aislar del disolvente. Igualmente, se pueden emplear cantidades similares de gelificante orgánico. Por ejemplo, la cantidad de gelificante orgánico añadido al cemento de polímero puede ser de al menos 0,5 partes en peso (pep), en otras realizaciones al menos 1,0 pep, en otras realizaciones al menos 1,5 pep y, en otras realizaciones, al menos 2,0 pep por 100 partes en peso del polímero (pcc). En estas o en otras realizaciones, la cantidad de gelificante orgánico añadido al cemento de polímero puede ser inferior a 5,0 pep, en otras realizaciones inferior a 4,5 pep y, en otras realizaciones, inferior a 4,0 pep pcc. Dichas composiciones poliméricas que demuestran una fluencia en frío mejorada se pueden emplear de forma ventajosa en la fabricación de neumáticos, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria con respecto a la primera realización.

Los siguientes ejemplos fueron preparados y probados para demostrar la práctica de la presente invención.

Ejemplos

Muestras 1-3

Se prepararon cementos de polímero que incluían el 18% en peso de caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR) en THF. El SBR se preparó mediante técnicas de polimerización aniónica que emplean iniciador de *n*-butil litio e isopropanol (IPA) como terminador, proporcionando con ello SBR no funcionalizado. El análisis mediante GPC del SBR indicó un Mn de 88 kg/mol y un valor Mn/Mw inferior a 1,1.

Al cemento de polímero se añadió de forma opcional dibenciliden sorbitol (DBS) en las cantidades mostradas en la Tabla 1. El SBR se aisló a continuación y se sometió a barridos de frecuencia y temperatura utilizando un reómetro. Los datos de barrido de frecuencia (2% de deformación) mostraron un aumento en la viscosidad dinámica del SBR que contenía 1,5 y 3 por ciento de DBS, lo que indicó una mejora en la resistencia a la fluencia en frío tal y como se muestra en la Figura 1. El barrido de temperatura de las mismas muestras indicó un aumento en la temperatura de flujo ($G'' \geq G'$) del SBR que contenía DBS. Al someterse los polímeros a experimentos de relajación de tensión de RPA en los que la deformación fue de 100% no se mostró ninguna mejora en la resistencia a la fluencia en frío del SBR que contenía DBS (Figura 2). Estos datos indican que la resistencia a la fluencia en frío de los polímeros que contienen DBS es dependiente de la deformación. La Tabla 1 también muestra la temperatura de flujo, que era la temperatura a la que G' era igual a G'' .

Tabla 1. Composición y microestructura de polímeros preparados para experimentos de barrido de temperatura, barrido de frecuencia y RPA. Todos los polímeros tienen un Mn de 88 kg/mol y Mn/Mw $\leq$ 1,1.

Muestra	1	2	3
Terminador de la Muestra	IPA	IPA	IPA
Mn (kg/mol)	88	88	88
Mn/Mw	1,1	1,1	1,1
DBS (pcc)	0	1,5	3
% 1,2	38,1	38,1	38,1
% 1,2 (butadieno = 100)	49,4	49,4	49,4
% 1,4	39,2	39,2	39,2
% estireno (total)	22,4	22,4	22,4
Temperatura de flujo ($G'=G''$, °C)	80	85	105

Muestras 4-13

Se prepararon diez cementos de polímero adicionales empleando procedimientos similares a los empleados para las Muestras 1-3. Los polímeros se polimerizaron aniónicamente utilizando n-butil litio como iniciador y se terminaron con varios terminadores de los proporcionados en la Tabla 2. Concretamente, tres polímeros se terminaron con IPA, tres muestras se terminaron con 2-(metiltio)-2-tiazolina (tiazolina) y tres muestras se terminaron con N,N-dimetilimidazolidinona (DMI). Como en el caso de las Muestras 1-3, se prepararon soluciones de polímero al 18% en THF y se añadió DBS en las cantidades proporcionadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición y microestructura de los polímeros preparados por experimentos de evaluación de formación de compuestos y fluencia en frío. Todos los polímeros tienen un Mn de 110 kg/mol y Mn/Mw de 1,1.

Muestras	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Terminador de la muestra	IPA	IPA	IPA	tiazolina	tiazolina	tiazolina	DMI	DMI	DMI
% en peso DBS	0	1,5	3	0	1,5	3	0	1,5	3
% 1,2	46,1	46,1	46,1	45,5	45,5	45,5	45,7	45,7	45,7
% 1,2 (butadieno = 100)	57,2	57,2	57,2	56,5	56,5	56,5	56,8	56,8	56,8
%1,4	34,4	34,4	34,4	35,0	35,0	35,0	34,7	34,7	34,7
% estireno (total)	19,5	19,5	19,5	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5
% estireno (bloque)	1,8	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5	1,7	1,7	1,7
IPA = isopropanol; tiazolina = 2-(metiltio)-2-tiazolina; DMI = N,N-dimetilimidazolidinona									

Después de la adición opcional del DBS, el polímero se aisló evaporando el disolvente y se llevó a cabo el ensayo. Se midió la resistencia a la fluencia en frío de cada muestra de polímero utilizando un analizador Scott. En este experimento, se presó en estado fundida cada muestra de polímero (15,5 gramos) en un molde de compresión Instron utilizando una prensa Carver a 100°C durante 20 minutos. Tras el enfriamiento, se retiraron las muestras de la prensa como formas de cilindros con un diámetro y altura de espesor uniforme de 40,0 mm X 13,0 mm, respectivamente. El analizador Scott utilizó un peso (5000 gramos) para prensar las muestras durante 30 minutos, momento en el cual se midió el espesor de la muestra de polímero.

Como se ve a partir de los datos de la Tabla 3, la adición de DBS a cualquiera de los polímeros dio lugar a una mejora en la fluencia en frío en comparación con los polímeros que no contenían DBS. Los SBR que estaban funcionalizados en el extremo de la cadena con tiazolina o DMI muestran una resistencia a la fluencia en frío ligeramente superior a la de los polímeros no funcionalizados.

Las muestras de polímero se sometieron también a mediciones de fluencia en frío gravitacional. En este experimento, se presó en estado fundido cada muestra de polímero (2,5 gramos) en un molde de compresión Instron utilizando una prensa Carver a 100°C durante 20 minutos. Tras el enfriamiento, las muestras se retiraron de la prensa como formas de cilindros con un diámetro y altura de espesor uniforme de 13,0 mm. En el ensayo de fluencia en frío gravitacional se utilizó un peso de 11,4 g, lo que se usó para simular el peso de una pila de seis balas de polímero para comprimir cada muestra durante 28 días a temperatura ambiente. Este ensayo, similar al del

analizador Scott, reveló que los polímeros funcionalizados y no funcionalizados tienen una resistencia a la fluencia en frío mejorada superior en comparación con los polímeros que no contienen DBS.

Tabla 3. Resultados de la resistencia a la fluencia en frío para los polímeros preparados en la Tabla 2.

Muestras	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Terminador de la muestra	IPA	IPA	IPA	tiazolina	tiazolina	tiazolina	DMI	DMI	DMI
% en peso DBS	0	1,5	3	0	1,5	3	0	1,5	3
Analizador Scott (3 min; mm)	5,1	9,2	11,1	8,6	10,5	11,3	7,6	10,5	11,3
Fluencia en frío gravitacional (28 días; mm)	1,6	9,9	11,1	2,4	12,0	11,9	2,3	8,6	11,2
IPA = isopropanol; tiazolina = 2-(metilitio)-2-tiazolina; DMI = N,N-dimetilimidazolidinona									

Compuestos 4-13

- 5 Se emplearon los polímeros preparados y opcionalmente tratados con DBS en las Muestras 4-13 para preparar formulaciones de caucho rellenas con negro de carbono similares a las empleadas convencionalmente en la elaboración de bandas de rodadura. La receta de las formulaciones de caucho se expone en la Tabla 4.

Tabla 4. Formulación de negro de carbón utilizada para la mezcla de polímeros de la Tabla 2.

Mezcla madre		pcc
Polímero		100
Negro de carbono (N343)		50
Ácido esteárico		2
Mezcla de cera		2
Antioxidante		0,95
Lote final		pcc
Mezcla madre		164,95
Azufre y aceleradores		1,5
Óxido de cinc		2,5

- 10 Se dio forma de láminas a las formulaciones de caucho y se curaron siguiendo técnicas convencionales. Se determinó la viscosidad Mooney (ML_{1+4}) del compuesto no curado a 130°C utilizando un viscosímetro de Alpha Technologies Mooney con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. La tracción en la rotura (T_b) y el alargamiento en la rotura (E_b) se determinaron según el método ASTM D₄₁₂. Los datos correspondientes al efecto Payne ($\Delta G'$) y los datos de histéresis ($\tan \delta$) de los vulcanizados se obtuvieron a partir de un experimento de barrido de esfuerzo dinámico, que se llevó a cabo a 50°C y 15 Hz con un barrido de deformación del 0,1% al 14,25%. $\Delta G'$ es la diferencia entre G' para una deformación del 0,1% y G' para una deformación del 14,25%. Las propiedades físicas de los vulcanizados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Comparación de resultados de formación de compuestos para SBR no funcionalizados y funcionalizados que contienen DBS.

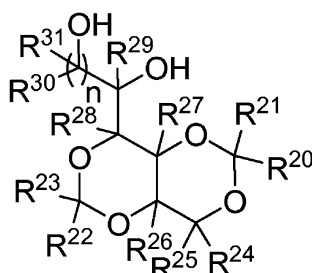
Muestras	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Terminador de la muestra	IPA	IPA	IPA	tiazolina	tiazolina	tiazolina	DMI	DMI	DMI
% en peso DBS	0	1,5	3	0	1,5	3	0	1,5	3
ML_{1+4} a 100°C	35,6	37,8	40,6	52,3	55	56,9	55,3	60,4	60,7
Módulo 50% a 23°C (MPa)	1,71	1,86	1,93	1,61	1,75	1,83	1,52	1,71	1,74

Muestras	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Módulo 300% a 23°C (MPa)	12,08	13,07	13,26	15,32	16,20	16,10	16,35	17,54	17,3
Resistencia a la rotura por tracción a 23°C (MPa)	18	15,5	17,5	19,7	21,2	18,17	19,85	20,53	20
Alargamiento en la rotura a 23°C (%)	415	344	380	363	372	329	347	339	336
Módulo 50% a 100°C (MPa)	1,32	1,41	1,4	1,34	1,43	1,43	1,27	1,28	1,39
Módulo 200% a 100°C (MPa)	6,03	6,57	6,67	7,24	7,83	8,00	7,74	8,04	8,22
Resistencia a la rotura por tracción a 100°C (MPa)	7,87	7,4	7,27	9,01	9,3	9,3	8,4	8,53	8,7
Alargamiento en la rotura a 100°C (%)	247	220	215	234	227	222	212	209	218
tanδ [TS; 0°C; 10 Hz, 2%]	0,451	0,422	0,442	0,486	0,458	0,527	0,513	0,465	0,509
G' (MPa) [TS; 0°C; 10 Hz, 2%]	18,5	22,9	25	13,6	17,2	15,2	11,1	14,3	14,5
tanδ [TS; 30°C; 10 Hz, 2%]	0,253	0,252	0,273	0,211	0,221	0,163	0,188	0,189	0,209
G' (MPa) [TS; 30°C; 10 Hz, 2%]	8,75	11	11,5	6,48	8,21	6,69	5,34	6,98	6,67
tanδ [TS; 60°C; 10 Hz, 2%]	0,227	0,233	0,241	0,168	0,183	0,118	0,143	0,148	0,158
G' (MPa) [TS; 60°C; 10 Hz, 2%]	5,95	7,53	7,5	4,57	5,78	4,68	3,84	5,03	4,56
tanδ [Dynastat; 0°C; 10 Hz]	0,379	0,316	0,337	0,524	0,446	0,469	0,500	0,432	0,499
tanδ [Dynastat; 30°C; 10 Hz]	0,252	0,252	0,264	0,179	0,199	0,204	0,148	0,163	0,170
tanδ [Dynastat; 60°C; 10 Hz]	0,219	0,236	0,229	0,136	0,155	0,151	0,112	0,105	0,125
G'(MPa) [SS; 60°C; 10 Hz, 5%]	2,86	3,29	3,03	2,11	2,45	2,39	1,91	2,37	2,15
tanδ [TS; 60°C; 10 Hz, 5%]	0,244	0,258	0,253	0,148	0,159	0,158	0,117	0,126	0,128
ΔG'(MPa) [SS; 60°C; 10 Hz, 0,25%-14,25%]	3,87	5,28	4,54	0,93	1,52	1,41	0,47	0,98	0,75

Puede observarse que la adición de DBS al SBR no altera las propiedades del vulcanizado. Los datos de las viscosidades Mooney del compuesto y de curado del reómetro sugieren capacidades de procesamiento similares entre las muestras que contienen DBS y la Muestra acoplada 13. Asimismo, los datos alargamiento a la rotura y de módulo son también similares a los de la Muestra 13. Como puede observarse a partir de los datos de la Tabla 5, los SBR funcionalizados que contenían DBS tienen valores de histéresis y de G' a 0, 30 y 60°C similares a los del polímero acoplado de la Muestra 13. La adición de DBS no parece influir en la interacción entre el grupo de extremo funcional y el negro de carbono.

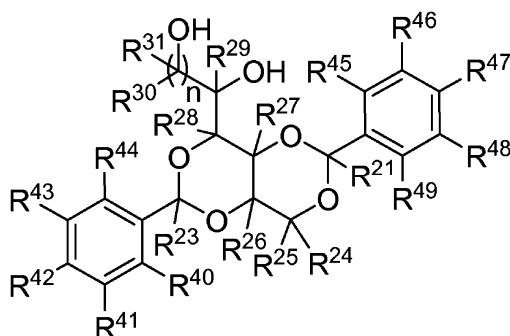
REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una composición polimérica, comprendiendo el método:
 - i.) proporcionar un cemento de polímero que incluye un polímero de polidieno o copolímero de polidieno y un disolvente;
 - 5 ii.) introducir un acetal o cetal de un alditol con el cemento de polímero; y
 - iii.) aislar al menos una parte del polímero o copolímero y el acetal o cetal de un alditol del disolvente para proporcionar una composición polimérica que incluye el polímero o copolímero y el acetal o cetal de un alditol.
2. El método de la reivindicación 1, donde el polímero de polidieno o un copolímero de polidieno es un polímero o copolímero aniónicamente polimerizado y se selecciona del grupo que consiste en polibutadieno, polisisopreno funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) funcionalizado, poli(isopreno-co-estireno) funcionalizado y poli(butadieno-co-isopreno) funcionalizado.
3. El método de las reivindicaciones 1-2, donde el polidieno es polibutadieno que tiene un contenido *cis*-1,4 de al menos el 90%.
4. El método de las reivindicaciones 1-3, donde dicha etapa de introducción incluye introducir al menos 0,5 partes en peso del acetal de un alditol y menos de 4,5 partes en peso de acetal de un alditol por 100 partes en peso de polímero.
5. El método de las reivindicaciones 1-4, donde dicha etapa de introducción introduce un acetal de un alditol con el cemento de polímero.
6. El método de las reivindicaciones 1-5, donde el acetal de un alditol es el producto de reacción de un aldehído y un alditol o un alditol sustituido.
7. El método de las realizaciones 1-6, donde el acetal o cetal de un alditol se representa mediante la fórmula:



25 donde R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o donde R^{20} y R^{21} y/o R^{22} y R^{23} se unen para formar un grupo orgánico divalente, y donde n es 0, 1 o 2.

8. El método de las realizaciones 1-7, donde el acetal o cetal de un alditol es un acetal de un alditol definido por la fórmula:



30 donde, R^{21} y R^{23} son hidrógeno, y donde R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} , R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{47} , R^{48} , y R^{49} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o donde dos o más de R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{47} , R^{48} y R^{49} se unen para formar un grupo orgánico divalente y donde n es 0, 1 o 2.

9. El método de las reivindicaciones 1-8, donde el acetal de un alditol se selecciona del grupo que consiste en dimetiliden sorbitol, dibenciliden sorbitol (DBS), sorbitoles de di(alquilbencilideno), sorbitol de 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetilbencilideno), 1,3,2,4-bis(4-etilbenciliden)-1-alil-sorbitol, 1,3,2,4-bis(3'-metil-4'-fluoro-benciliden)-1-propil-sorbitol, 1,3,2,4-bis(5',6',7',8'-tetrahidro-2-naftaldehidobenciliden)-1-alil-xilitol, bis-1,3,2,4-(3',4'-dimetilbenciliden)-1"-metil-2"-propil-sorbitol y 1,3,2,4-bis(3',4'- dimetilbenciliden)-1-propil-xilitol.
10. El método de las realizaciones 1-9, donde el acetal de un alditol es dibenciliden sorbitol.
11. El método de las reivindicaciones 1-10, en donde el polímero de polidieno o copolímero de polidieno incluye elastómero sintético, siendo el elastómero:
 - a) obtenible utilizando técnicas de polimerización aniónica que utilizan un iniciador que tiene un grupo funcional para producir un polímero que tiene un grupo funcional situado en la cabeza de la cadena polimérica, o
 - b) elastómero aniónicamente polimerizado terminado con un agente acoplador o un agente terminador que proporciona funcionalidad terminal a la cola del polímero, o
 - c) elastómero producido por catálisis de coordinación terminado con un agente acoplador o agente terminador para proporcionar funcionalidad terminal al polímero.
12. Un método de preparación de una composición polimérica según la reivindicación 1, en donde dicha etapa (ii) comprende
 - a) proporcionar una premezcla combinando dibenciliden sorbitol con THF; e
 - b) introducir la premezcla en el cemento de polímero.
13. Una composición polimérica que comprende:
 - i.) un elastómero sintético que incluye un polímero de polidieno o un copolímero de polidieno, que incluye un grupo funcional unido a la cadena elastomérica, siendo el elastómero:
 - a) obtenible utilizando técnicas de polimerización aniónica que utilizan un iniciador que tiene un grupo funcional para producir un polímero que tiene un grupo funcional situado en la cabeza de la cadena polimérica, o
 - b) elastómero aniónicamente polimerizado terminado con un agente acoplador o un agente terminador que proporciona funcionalidad terminal a la cola del polímero, o
 - c) elastómero producido por catálisis de coordinación terminado con un agente acoplador o agente terminador para proporcionar funcionalidad terminal al polímero; y
 - ii.) un acetal o cetal de un alditol.
14. La composición de la realización 13, donde el acetal o cetal de un alditol es dibenciliden sorbitol.

Figura 1. Comparación de la Viscosidad Dinámica (η) de SBR y SBR que contiene DBS al 1% y 3% en peso utilizando barrido de frecuencia para una deformación del 2% y a 25°C

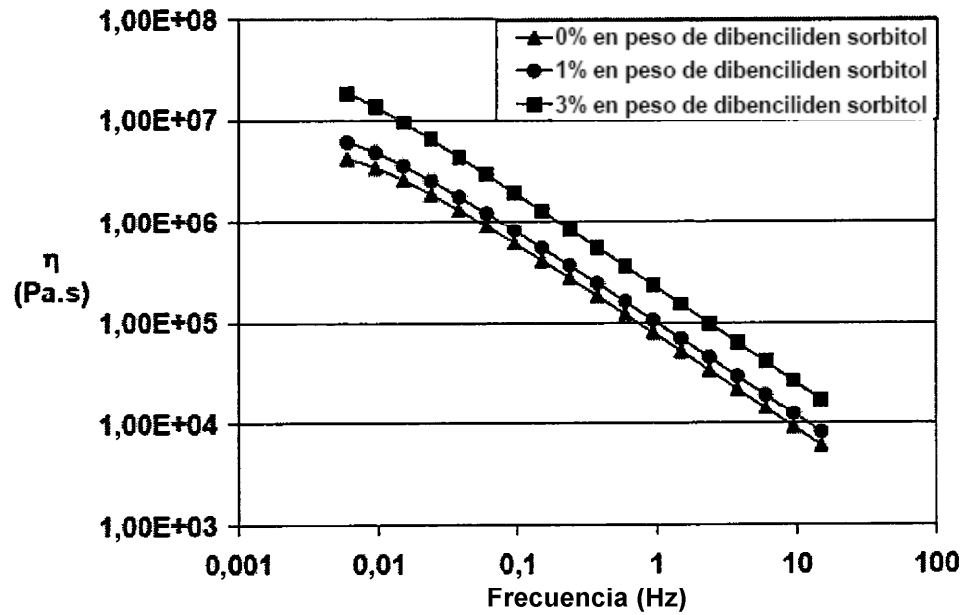


Fig. 1

Figura 2. Datos de relajación de tensión RPA (50°C para una deformación del 100%) para SBR no tratado y el 1% y el 3% en peso de SBR tratado con DBS

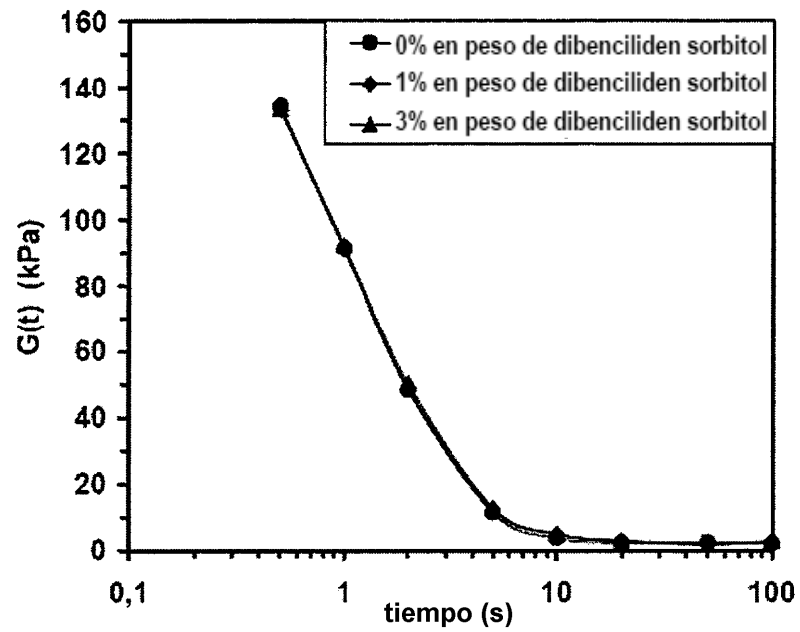


Fig. 2