

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 892**

51 Int. Cl.:

C08F 8/42 (2006.01)
C08F 4/48 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2009 E 09820430 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2338919**

54 Título: **Polímero a base de dieno conjugado modificado, procedimiento para producirlo, composición de polímero a base de dieno conjugado modificado y neumático para vehículos**

30 Prioridad:

14.10.2008 JP 2008265434
11.08.2009 JP 2009186603

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YOSHIDA, JUNICHI;
SEKIKAWA, SHINICHI y
FUKUOKA, RYOKO

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 568 892 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímero a base de dieno conjugado modificado, procedimiento para producirlo, composición de polímero a base de dieno conjugado modificado y neumático para vehículos

5 Sector técnico

10 La presente invención se refiere a un polímero a base de dieno conjugado modificado, un procedimiento para producirlo, una composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, y un neumático para vehículos que contiene la composición.

Antecedentes técnicos

15 La demanda social de protección del medio ambiente, tal como reducción de las emisiones de dióxido de carbono, ha incrementado una demanda de eficiencia del combustible en los automóviles.

20 En dicha situación actual, se ha demandado el desarrollo de materiales que muestren baja resistencia a la rodadura para neumáticos de automóviles, particularmente para la banda de rodadura del neumático que está en contacto directo con el suelo.

Por otro lado, desde el punto de vista de la seguridad, se requieren materiales que tengan una excelente resistencia al deslizamiento en mojado y que también tengan resistencia a la abrasión y resistencia mecánica suficientes para utilización práctica.

25 Convencionalmente se han utilizado negro de humo, sílice y similares como cargas de refuerzo para bandas de rodadura de neumáticos.

30 La utilización de sílice como carga de refuerzo presenta una ventaja de conseguir pérdida por histéresis baja y mejora en la resistencia al deslizamiento en mojado.

35 Por otro lado, en contraste con la naturaleza hidrófoba de la superficie de negro de humo, la superficie de sílice es hidrófila y tiene baja afinidad por gomas a base de dieno conjugado, lo que causa una peor dispersabilidad de sílice en compuestos de goma a base de dieno conjugado que el negro de humo. Para mejorar la dispersabilidad e impartir unión entre la sílice y las gomas, es necesario añadir un agente de acoplamiento de silano.

40 Considerando dichos problemas con la sílice, se han realizado intentos de introducir grupos funcionales que tienen afinidad y/o reactividad a la sílice al extremo de la cadena de polímero. Introduciendo grupos funcionales en los extremos de la cadena que tienen elevada movilidad, la pérdida por histéresis puede reducirse mejorando la dispersabilidad de sílice en compuestos de goma a base de dieno conjugado y, además, reduciendo el número de extremos libres de la cadena de polímero mediante interacción con las partículas de carga.

45 Por ejemplo, se han propuesto: una goma a base de dieno modificado obtenido haciendo reaccionar un modificador que tiene un grupo glicidilamino con un extremo de la cadena de polímero (por ejemplo, véase el documento de patente 1), una goma a base de dieno modificado obtenido haciendo reaccionar glicidoxialcoxisilano con un extremo de la cadena de polímero (por ejemplo, véase el documento de patente 2), además una goma a base de dieno modificado obtenido haciendo reaccionar un alcoxisilano que contiene un grupo amino con un extremo de la cadena de polímero (por ejemplo, véase los documentos de patente 3 y 4), y composiciones de los mismos con sílice.

50 También se propone una tecnología en la que una goma a base de dieno se polimeriza utilizando un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional, y seguidamente se modifica con un modificador tal como un grupo glicidilamino para incrementar el número de extremos de la cadena de polímero funcionalizados, mejorando de este modo el rendimiento de una composición constituida por la goma a base de dieno y sílice, es decir, la dispersabilidad de sílice, y reduciendo la pérdida por histéresis (por ejemplo, véase el documento de patente 5).

55 Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

60 Documento de patente 1: publicación internacional WO 01/23467
 Documento de patente 2: patente japonesa abierta a inspección pública No. 07-233217
 Documento de patente 3: patente japonesa abierta a inspección pública No. 2001-158834
 Documento de patente 4: patente japonesa abierta a inspección pública No. 2003-171418
 Documento de patente 5: patente japonesa abierta a inspección pública No. 2006-306962

65 El documento EP 1 942 120 A1 da a conocer un polímero a base de dieno conjugado modificado obtenido mediante una reacción de polimerización de un polímero a base de dieno conjugado polimerizado aniómicamente, seguida por

la modificación con un compuesto de alcoxisilano que contiene nitrógeno que tiene una estructura específica.

El documento EP 1 865 023 A1 da a conocer una composición que comprende un polímero que tiene un peso molecular promedio en número de 500.000 a 700.000 y modificado con un grupo funcional que comprende un grupo que se adsorberá a la sílice; y un aceite extendedor.

Características de la invención

Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, en los últimos años, se ha requerido una eficiencia de combustible adicional y se ha demandado el desarrollo de composiciones de goma con pérdida por histéresis más reducida.

Son objetivos de la presente invención dar a conocer un polímero a base de dieno conjugado modificado que, cuando se transforma en un vulcanizado que contiene una carga inorgánica a base de sílice, muestra excelentes propiedades equilibradas entre la pérdida por histéresis baja y propiedades respecto a la seguridad tales como resistencia al deslizamiento en mojado y características a baja temperatura, tiene resistencia a la abrasión y resistencia mecánica suficientes para utilización práctica, y facilita una buena procesabilidad; un procedimiento para producirlo; una composición de polímero a base de dieno conjugado modificado; y un neumático que contiene la composición.

Medios para resolver los problemas

Como resultado de estudios exhaustivos para resolver los problemas mencionados anteriormente con tecnologías convencionales, los inventores de la presente invención han descubierto que cuando un polímero a base de dieno conjugado modificado obtenido polimerizando un compuesto de dieno conjugado opcionalmente junto con un compuesto vinílico aromático utilizando un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional específico, y modificando un extremo de polímero vivo con un compuesto que tiene grupos funcionales específicos mezclados con cargas inorgánicas, particularmente una carga inorgánica a base de sílice, y además es vulcanizado, el vulcanizado tiene un excelente equilibrio entre la pérdida por histéresis baja y propiedades relacionadas con la seguridad tales como la resistencia al deslizamiento en mojado y las características a baja temperatura, tiene resistencia a la abrasión y resistencia mecánica suficientes para utilización práctica, y facilita una buena procesabilidad. Estos descubrimientos han conducido a completar la presente invención.

Es decir, la presente invención comprende lo siguiente:

[1] Un polímero a base de dieno conjugado modificado que tiene un grupo sililo sustituido con uno o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno en los extremos de la cadena del polímero a base de dieno conjugado,

obteniéndose el polímero a base de dieno conjugado modificado polimerizando un compuesto de dieno conjugado, o copolimerizando un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático,

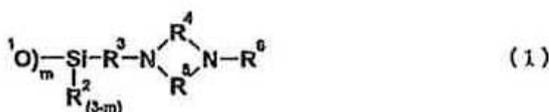
utilizando un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional preparado a partir de un compuesto polivinílico aromático y un compuesto de organolitio en un intervalo de proporción molar (compuesto polivinílico aromático/ compuesto de organolitio) de 0,05 a 1,0, para obtener el polímero a base de dieno conjugado, y

haciendo reaccionar un extremo de polímero vivo del polímero a base de dieno conjugado con un compuesto que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno.

[2] El polímero a base de dieno conjugado modificado, según el punto [1] descrito anteriormente, en el que la proporción de modificación determinada por la cantidad adsorbida sobre una columna de medición por cromatografía de permeación en gel utilizando una columna rellena de partículas de sílice es del 78% en masa o más.

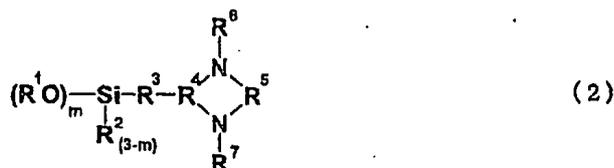
[3] El polímero a base de dieno conjugado modificado, según el punto [1] o [2] descrito anteriormente, en el que la proporción molar del compuesto polivinílico aromático con respecto al compuesto de organolitio está en un intervalo de 0,1 a 0,45.

[4] El polímero a base de dieno conjugado modificado, según uno cualquiera de los puntos [1] a [3] descritos anteriormente, en el que el compuesto que tiene el grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno se representa mediante la siguiente fórmula (1):



en la que cada uno de R¹ y R² representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo; R³ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁴ y R⁵, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y forman una estructura de anillo de 5 o más miembros junto con dos N adyacentes; R⁶ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo sustituido con un heteroátomo que no tiene ningún hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido; y m es un número entero de 2 o 3,

o, mediante la siguiente fórmula (2):



en la que las definiciones de R¹ a R⁶ y m son las mismas que en la fórmula (1) descrita anteriormente; y R⁷ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que puede estar sustituido con un heteroátomo que no tiene ningún hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido.

[5] El polímero a base de dieno conjugado modificado, según el punto [1], en el que en medición por cromatografía de permeación en gel utilizando una columna rellena de gel poliestirénico,

el área del pico en el lado del peso molecular más bajo supone del 20 al 50% de un área de un cromatograma completo; y una proporción de modificación determinada por una cantidad adsorbida sobre una columna utilizada en medición por cromatografía de permeación en gel utilizando una columna rellena de partículas de sílice es del 78% en masa o más.

[6] Un procedimiento para producir un polímero a base de dieno conjugado modificado, que comprende las etapas de:

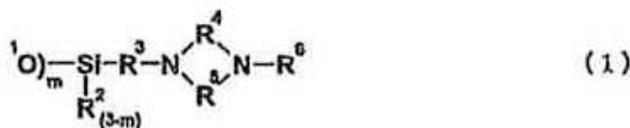
hacer reaccionar un compuesto polivinílico aromático con un compuesto de organolitio para preparar un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional en un intervalo de una proporción molar del compuesto polivinílico aromático con respecto al compuesto de organolitio de 0,05 a 1,0;

polimerizar un compuesto de dieno conjugado, o copolimerizar un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático utilizando el iniciador de la polimerización aniónico polifuncional, para obtener un polímero a base de dieno conjugado; y

hacer reaccionar un extremo de polímero vivo del polímero a base de dieno conjugado con un compuesto que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno.

[7] El procedimiento para producir el polímero a base de dieno conjugado modificado, según el punto [6] descrito anteriormente, en el que una proporción molar del compuesto polivinílico aromático con respecto al compuesto de organolitio está en un intervalo de 0,1 a 0,45.

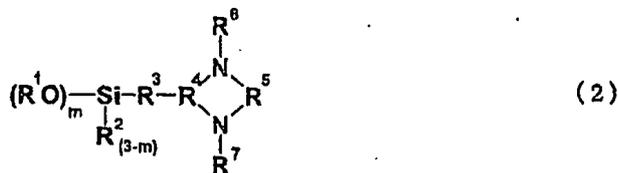
[8] El procedimiento para producir el polímero a base de dieno conjugado modificado, según el punto [6] o [7] descrito anteriormente, en el que el compuesto que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno se representa mediante la siguiente fórmula (1):



en la que cada uno de R¹ y R² representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo; R³ representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁴ y R⁵, pueden ser iguales o diferentes entre sí, representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y forman una estructura de anillo de 5 o más miembros junto con dos N adyacentes; R⁶ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo sustituido con un heteroátomo que no tiene ningún

hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido; y m es un número entero de 2 o 3,

o, mediante la siguiente fórmula (2):



en la que las definiciones de R¹ a R⁶ y m son las mismas que en la fórmula (1) descrita anteriormente; y R⁷ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que puede estar sustituido con un heteroátomo que no tiene ningún hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido.

[9] Una composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, que comprende de 0,5 a 300 partes en masa de una carga inorgánica a base de sílice con respecto a 100 partes en masa de un componente de goma que comprende 20 partes en masa o más del polímero a base de dieno conjugado modificado, según uno cualquiera de los puntos [1] a [5] descritos anteriormente.

[10] La composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según el punto [9] descrito anteriormente, que comprende, además, de 0,5 a 100 partes en masa de negro de humo con respecto a 100 partes en masa del componente de goma que comprende 20 partes en masa o más del polímero a base de dieno conjugado modificado.

[11] La composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según el punto [9] o [10] descritos anteriormente, en la que la carga inorgánica a base de sílice tiene un área superficial específica de adsorción de nitrógeno de 170 m²/g o más.

[12] Un neumático que comprende la composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según cualquiera de los puntos [9] a [11] descritos anteriormente.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención da a conocer un polímero a base de dieno conjugado modificado que, cuando se transforma en un vulcanizado que contiene una carga inorgánica a base de sílice, tiene un excelente equilibrio entre la pérdida por histéresis baja y propiedades relacionadas con la seguridad tales como la resistencia al deslizamiento en mojado y las características a baja temperatura, tiene una resistencia a la abrasión y una resistencia mecánica suficientes para utilizaciones prácticas, y facilita una buena procesabilidad; un procedimiento para producirlo; una composición de polímero a base de dieno conjugado modificado; y un neumático.

Modo de llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, se describirá en detalle una realización (denominada en lo sucesivo "la presente realización") para llevar a cabo la presente invención. La presente invención no está limitada a la siguiente realización, y pueden realizarse diversos cambios y modificaciones dentro del espíritu para llevar a cabo la presente invención.

A continuación, se describirá un polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, junto con un procedimiento para producirlo.

[Polímero a base de dieno conjugado modificado]

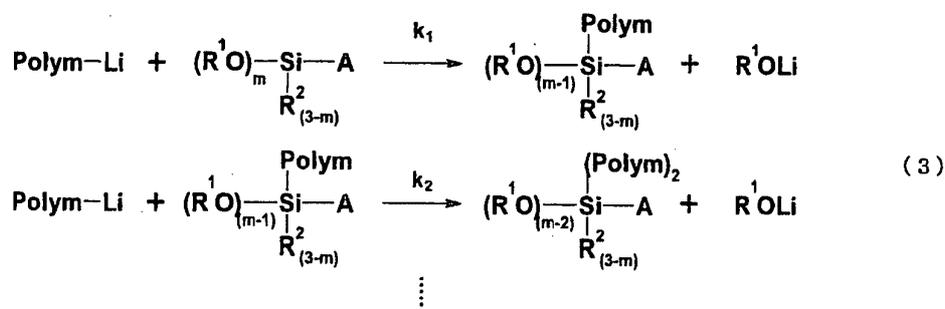
Un polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, es un polímero que se obtiene polimerizando un compuesto de dieno conjugado, o copolimerizando un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático utilizando un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional preparado a partir de un compuesto polivinílico aromático y un compuesto de organolitio en un intervalo de una proporción molar (compuesto polivinílico aromático/compuesto de organolitio) de 0,05 a 1,0, para obtener un polímero a base de dieno conjugado, y hacer reaccionar extremos de polímero vivo del polímero a base de dieno conjugado con un compuesto que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno, y que tiene un grupo sililo sustituido con uno o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno en los extremos de la cadena del polímero a base de dieno conjugado.

[Procedimiento para producir un polímero a base de dieno conjugado modificado]

Un procedimiento para producir un polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, comprende las etapas siguientes:

- 5 hacer reaccionar un compuesto polivinílico aromático con un compuesto de organolitio para preparar un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional en un intervalo de una proporción molar del compuesto polivinílico aromático con respecto al compuesto de organolitio de 0,05 a 1,0;
 10 hacer reaccionar un compuesto de dieno conjugado con un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático utilizando el iniciador de la polimerización aniónico polifuncional, para obtener un polímero a base de dieno conjugado; y
 15 hacer reaccionar extremos de polímero vivo del polímero de dieno conjugado con un compuesto que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno.

Haciendo reaccionar un extremo de polímero vivo del polímero a base de dieno conjugado con un compuesto (modificador) que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno, puede obtenerse un polímero a base de dieno conjugado modificado en una forma en la que uno o más grupos alcoxi se han reducido desde la estructura del modificador original tal como se muestra en la siguiente fórmula (3) como ejemplo.



20 En la fórmula (3) mostrada anteriormente, Polym representa una cadena de polímero a base de dieno conjugado; y R¹ y R² representan, cada uno independientemente, un grupo alquilo o un grupo arilo.

25 A representa un grupo orgánico que contiene un átomo de nitrógeno; y m es un número entero de 2 o 3.

En el presente documento, k₁ representa una constante de velocidad de reacción cuando se hace reaccionar una primera cadena de polímero con un grupo alcoxi unido a un grupo sililo, y k₂ representa una constante de velocidad de reacción cuando una segunda cadena de polímero se hace reaccionar con éste. Un efecto estérico alrededor del modificador, y similares hacen k₁ > k₂ > ..., y dependiendo de los tipos de A y R², la diferencia de la velocidad de reacción se vuelve además grande. Por lo tanto, realmente es difícil que todos los grupos alcoxi en el mismo modificador reaccionen con extremos de polímero vivo.

30 Por lo tanto, añadiendo una cantidad suficiente de un modificador de modo que el número molar del grupo alcoxi resulte suficiente con respecto al número molar de los extremos de polímero vivo, puede obtenerse un polímero a base de dieno conjugado modificado que tiene un grupo sililo sustituido con uno o más grupos alcoxi en un extremo del polímero.

35 Con respecto al polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, se describirán materiales a utilizar y condiciones para producir el polímero junto con el proceso de producción del mismo.

40 (Iniciador de la polimerización aniónico polifuncional)

En primer lugar, se describirá un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional a utilizar en una etapa de polimerización de un polímero a base de dieno conjugado como configuración previa en la que los extremos de polímero vivo mencionados anteriormente del polímero a base de dieno conjugado están modificados con un compuesto (modificador) que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno.

45 Puede prepararse un iniciador aniónico polifuncional de la polimerización haciendo reaccionar un compuesto polivinílico aromático con un compuesto de organolitio.

50 Los ejemplos de los procedimientos de preparación en un disolvente de hidrocarburo pueden incluir un procedimiento en el que se hacen reaccionar un compuesto de organolitio y un compuesto polivinílico aromático, un procedimiento en el que se hacen reaccionar un compuesto de organolitio y un compuesto de dieno conjugado, y

seguidamente, se hace reaccionar con ellos un compuesto polivinílico aromático, un procedimiento en el que se hacen reaccionar un compuesto de organolitio y un compuesto monovinílico aromático, y seguidamente, se hace reaccionar con ellos un compuesto polivinílico aromático, y un procedimiento en el que se hace reaccionar un compuesto de organolitio en presencia de dos o tres de un compuesto de dieno conjugado y/o un compuesto monovinílico aromático y un compuesto polivinílico aromático.

Es particularmente preferente un iniciador aniónico polifuncional de la polimerización que se prepara mediante el procedimiento en un disolvente de hidrocarburo en el que se hacen reaccionar un compuesto de organolitio y un compuesto polivinílico aromático, el procedimiento indicado en el que se hacen reaccionar un compuesto de organolitio y un compuesto de dieno conjugado, y seguidamente se hace reaccionar con ellos, un compuesto polivinílico aromático, y el procedimiento indicado en el que se hace reaccionar un compuesto de mono-organolitio en presencia de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto polivinílico aromático.

Para conseguir la aceleración y estabilización de la producción de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional, en la preparación, una base de Lewis se añade preferentemente al sistema.

<Compuesto polivinílico aromático>

Los ejemplos de los compuestos polivinílicos aromáticos utilizados en la preparación de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional pueden incluir o-, m- y p-divinilbenceno, o-, m- y p-diisopropenilbenceno, 1,2,4-trivinilbenceno, 1,2-vinil-3,4-dimetilbenceno, 1,3-divinilnaftaleno, 1,3,5-trivinilnaftaleno, 2,4-divinilbifenilo, 3,5,4'-trivinilbifenilo, 1,2-divinil-3,4-dimetilbenceno y 1,5,6-trivinil-3,7-dietilnaftaleno. Estos pueden utilizarse individualmente o de forma concurrente en dos o más.

En particular, divinilbenceno y diisopropenilbenceno son preferentes, y el compuesto polivinílico aromático puede ser una mezcla de isómeros o, m y p de los mismos. En el caso de utilización industrial, la utilización de la mezcla de isómeros es económicamente más ventajosa.

<Compuesto de dieno conjugado y compuesto monovinílico aromático>

Para la preparación de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional, puede utilizarse un compuesto de dieno conjugado y/o un compuesto monovinílico aromático junto con el compuesto polivinílico aromático mencionado anteriormente.

Los ejemplos de los compuestos de dieno conjugado 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, y en particular 1,3-butadieno e isopreno son preferentes.

Los ejemplos de los compuestos monovinílicos aromáticos pueden incluir estireno, p-metilestireno, α -metilestireno, viniletilbenceno, vinilxileno y vinilnaftaleno, y en particular el estireno es preferente.

El compuesto de dieno conjugado y/o el compuesto monovinílico aromático se añaden preferentemente, de modo que el peso equivalente de poliestireno-peso molecular promedio de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional según lo medido mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) está en un intervalo de 500 a 20.000, y más preferentemente en un intervalo de 1.000 a 10.000.

<Compuesto de organolitio>

Los ejemplos de los compuestos de organolitio utilizados en la preparación de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional pueden incluir compuestos de mono-organolitio tales como n-butillitio, sec-butillitio, terc-butillitio, n-propillitio, iso-propillitio y bencillitio; y compuestos de organolitio polifuncionales tales como 1,4-dilitiobutano, 1,5-dilitiopentano, 1,6-dilitiohexano, 1,10-dilitiodecano, 1,1-dilitiofenileno, dilitiopolibutadieno, dilitiopoliisopreno, 1,4-dilitiobenceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,4-dilitio-2-etilciclohexano, 1,3,5-trilitiobenceno y 1,3,5-trilitio-2,4,6-trietilbenceno.

Compuestos de mono-organolitio de n-butillitio, sec-butillitio y terc-butillitio, son particularmente preferentes.

<Disolvente de hidrocarburo>

Los ejemplos del disolvente de hidrocarburo utilizados en la preparación de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional pueden incluir hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano y heptano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano y ciclohexano, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

<Base de Lewis>

En la preparación de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional, la adición de una base de Lewis en el

sistema puede conseguir la aceleración y la estabilización de la producción.

La base de Lewis puede incluir monoaminas terciarias, diaminas terciarias y éteres lineales o cíclicos.

5 Los ejemplos de las monoaminas terciarias pueden incluir compuestos tales como trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, 1,1-dimetoxitrimetilamina, 1,1-dietoxitrimetilamina, 1,1-dietoxitrietilamina, N,N-dimetilformamida diisopropilacetil y N,N-dimetilformamida dicitlohexilacetil.

10 Los ejemplos de las diaminas terciarias pueden incluir compuestos tales como N,N,N',N'-tetrametildiaminometano, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropanodiamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminobutano, N,N,N',N'-tetrametildiaminopentano, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, dipiperidinopentano y dipiperidinoetano.

15 Los ejemplos de los éteres lineales pueden incluir éter dimetílico, éter dietílico, éter dimetílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de trietilenglicol y éter dimetílico de tetraetileno.

Los ejemplos de los éteres cíclicos incluyen compuestos tales como tetrahidrofurano, bis(2-oxolanil)etano, 2,2-bis(2-oxolanil)propano, 1,1-bis(2-oxolanil)etano, 2,2-bis(2-oxolanil)butano, 2,2-bis(5-metil-2-oxolanil)propano y 2,2-bis(3,4,5-trimetil-2-oxolanil)propano.

20 Entre las bases de Lewis descritas anteriormente, son preferentes trimetilamina y trietilamina, que son monoaminas terciarias, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, que es una diamina terciaria, y tetrahidrofurano y 2,2-bis(2-oxolanil)propano, que son éteres cíclicos.

25 La base de Lewis descrita anteriormente puede utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

La cantidad de un compuesto polivinílico aromático utilizada en la preparación de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional se ajusta en un intervalo de 0,05 a 1,0 mol con respecto a 1 mol de un compuesto de organolitio.

30 De este modo, puede obtenerse un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional que tiene una proporción molar de un compuesto polivinílico aromático/un compuesto de organolitio en un intervalo de 0,05 a 1,0.

35 Una mayor cantidad de utilización de un compuesto polivinílico aromático con respecto a un compuesto de organolitio incrementa la proporción de un extremo de la cadena molecular al que se le imparte un grupo funcional mediante una reacción de modificación de un polímero a base de dieno conjugado, tal como se describe más adelante, consigue mejoras en la afinidad por y la reactividad con una partícula a base de sílice, tal como se describe más adelante, establece un buen equilibrio entre una baja pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado en una composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, y también consigue mejoras en la resistencia a la abrasión y la resistencia mecánica. En contraste, una menor cantidad de
40 utilización del compuesto polivinílico aromático con respecto al compuesto de organolitio establece una buena procesabilidad en el amasado de una composición de los mismos o de otro modo. La viscosidad de Mooney del compuesto de goma mixto puede usarse como índice de procesabilidad. Una viscosidad de Mooney demasiado alta de un compuesto de goma mixto causa efectos adversos tales como un incremento del consumo de energía debido a un aumento del par de torsión en amasado, y también hace que la fabricación de láminas uniformes se vuelva
45 difícil en un proceso de fabricación de láminas después del amasado. Un intento de rebajar la pérdida por histéresis generalmente incrementa la viscosidad de Mooney de un compuesto de goma mixto, lo que causa procesabilidad inferior. Es importante mantener la viscosidad de Mooney no demasiado elevada. A partir de estos equilibrios, la cantidad del compuesto polivinílico aromático está preferentemente en un intervalo de 0,1 a 0,5 mol, más preferentemente en un intervalo de 0,1 a 0,45, y aún más preferentemente en un intervalo de 0,1 a 0,4, con respecto
50 a 1 mol del compuesto de organolitio.

55 En el caso de añadir una base de Lewis cuando se prepara un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional, la base de Lewis se añade preferentemente en un intervalo de 30 a 50.000 ppm, y preferentemente en un intervalo de 200 a 20.000 ppm, con respecto al disolvente mencionado anteriormente utilizado en la preparación del iniciador de la polimerización aniónico polifuncional.

60 Para desarrollar suficientemente efectos de la aceleración y estabilización de la reacción, la adición de 30 ppm o más es preferible, y teniendo en cuenta el aseguramiento de la flexibilidad en el ajuste de la microestructura en un proceso de polimerización posterior, y la separación de la base de Lewis de un disolvente de polimerización en un proceso en el que el disolvente se recupera después de la polimerización y se purifica, la adición de 50.000 ppm o menos es preferente.

65 La temperatura en la preparación de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional está, preferentemente, en un intervalo de 10°C a 140°C y, más preferentemente, en un intervalo de 35°C a 110°C.

La temperatura es, preferentemente, de 10°C o superior desde el punto de vista de la productividad y,

preferentemente, 140°C o inferior para suprimir reacciones secundarias debidas a una temperatura elevada.

El tiempo de reacción para preparar un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional depende de la temperatura de reacción, pero está en un intervalo de 5 minutos a 24 horas.

5 (Polímero a base de dieno conjugado)

10 Un polímero a base de dieno conjugado en el estado antes de la modificación del polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente invención, se obtiene polimerizando un compuesto de dieno conjugado, o copolimerizando un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático utilizando el iniciador de la polimerización aniónico polifuncional mencionado anteriormente.

15 En un proceso de polimerización de un polímero a base de dieno conjugado, el iniciador de la polimerización aniónico polifuncional mencionado anteriormente puede prepararse por adelantado en un reactor predeterminado, y alimentarse a un reactor, en el que se lleva a cabo la polimerización de un compuesto de dieno conjugado, o la copolimerización de un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático, para llevar a cabo la reacción de polimerización; o el iniciador de la polimerización aniónico polifuncional puede prepararse por adelantado en un reactor en el que se lleva a cabo la polimerización o la copolimerización, tal como se describe más adelante, y monómeros predeterminados pueden alimentarse al reactor para llevar a cabo la reacción de polimerización.

20 Es preferente, desde el punto de vista de la productividad y la estabilidad de la calidad en la producción en masa de un polímero, que un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional se prepare por adelantado en un reactor predeterminado, y se alimente, según se requiera, a un reactor utilizado para la polimerización de un compuesto de dieno conjugado, o la copolimerización de un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático.

25 La polimerización de un polímero a base de dieno conjugado puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo o como un proceso continuo con un reactor, o dos o más series de reactores. La polimerización en un reactor discontinuo se lleva a cabo, preferentemente, desde el punto de vista de obtener un polímero que tenga una proporción de modificación más elevada en una reacción de modificación descrita más adelante.

<Compuesto polar>

35 En la producción de un polímero a base de dieno conjugado, para los fines de copolimerizar aleatoriamente un compuesto vinílico aromático con un compuesto de dieno conjugado, para los fines de controlar la microestructura de la fracción de dieno conjugado, y además para los fines de mejorar la velocidad de polimerización, y similares, puede añadirse una pequeña cantidad del siguiente compuesto polar.

40 Los ejemplos del compuesto polar pueden incluir éteres tales como tetrahidrofurano, éter dietílico, dioxano, éter dimetílico de etilenglicol, éter dibutílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dibutílico de dietilenglicol, dimetoxibenceno, 2,2-bis(2-oxolanil)propano; compuestos de amina terciaria tales como tetrametiletildiamina, dipiperidinoetano, trimetilamina, trietilamina, piridina y quinuclidina; compuestos de alcóxido de metal alcalino tales como t-amilato de potasio, t-butirato de potasio, t-butirato de sodio y amilato de sodio, y compuestos de fosfina tales trifenilfosfina.

45 Estos compuestos polares pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

50 La cantidad de utilización de un compuesto polar se selecciona según el fin y el grado del efecto, pero generalmente es de 0,01 a 100 mol con respecto a 1 mol de litio en iniciador de la polimerización aniónico polifuncional añadido.

Dicho compuesto polar puede utilizarse para controlar la microestructura de la fracción de dieno polimérico en una cantidad apropiada según la cantidad de enlaces vinílicos deseada.

55 Muchos de los compuestos polares tienen simultáneamente un efecto de aleatorización eficaz en la copolimerización de un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático, y pueden regular la distribución del compuesto vinílico aromático, y regular la cantidad de bloques de estireno.

60 Como procedimiento de aleatorización, también puede utilizarse un procedimiento en el que una parte de 1,3-butadieno se añade de forma intermitente en el transcurso de la copolimerización, tal como se describe en la patente japonesa abierta a inspección pública No. 59-140211.

<Compuesto de dieno conjugado>

65 Los ejemplos de los compuestos de dieno conjugado utilizados en la síntesis de un polímero a base de dieno conjugado 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. Sobre todo, en particular 1,3-butadieno e isopreno son preferentes. Estos pueden

utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

Si están incluidos alenos y acetilenos como impurezas, dado que se inhibe la reacción de modificación descrita más adelante, la concentración total de los mismos es preferentemente de 200 ppm o menos, más preferentemente 100 ppm o menos, y aún más preferentemente 50 ppm o menos.

<Compuesto vinílico aromático>

Los ejemplos de los compuestos vinílicos aromáticos utilizados en la síntesis de un polímero a base de dieno conjugado pueden incluir estireno, p-metilestireno, α -metilestireno, viniletilbenceno, vinilxileno, vinilnaftaleno y difeniletileno. Sobre todo, es particularmente preferente estireno. Estos pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

<Disolvente de polimerización>

Un polímero a base de dieno conjugado se polimeriza en un disolvente predeterminado.

Los ejemplos del disolvente a utilizar pueden incluir disolventes a base de hidrocarburo tales como hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos. ejemplos específicos de los mismos pueden incluir hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano y heptano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, e hidrocarburos compuestos por estas mezclas.

<Condición de polimerización>

La temperatura de polimerización de un polímero a base de dieno conjugado no está particularmente limitada siempre que la temperatura sea una a la que una polimerización aniónica viva progresa, pero preferentemente 0°C o superior desde el punto de vista de la productividad, y preferentemente 120°C o menor desde el punto de vista de asegurar suficientemente la cantidad de reacción de modificación hasta el extremo de polímero vivo una vez completada la polimerización. La temperatura está, más preferentemente, en un intervalo de 20 a 100°C, y aún más preferentemente en un intervalo de 30 a 85°C.

La temperatura de polimerización puede estar controlada, teniendo en cuenta que la polimerización sea una reacción exotérmica, regulando las temperaturas de alimentación del monómero y el disolvente, controlando la concentración de monómero, y enfriando y calentando el reactor desde fuera.

Antes de que el compuesto de dieno conjugado, el compuesto vinílico aromático y el disolvente de polimerización mencionados anteriormente, cada uno individualmente o una mezcla de los mismos, son alimentados a la reacción de polimerización, los alenos y acetilenos como impurezas pueden tratarse utilizando un compuesto organometálico por adelantado. De este modo, la cantidad de extremo de polímero vivo antes de la reacción de modificación se convierte en una elevada concentración, permitiendo conseguir una proporción de modificación más elevada.

<Estructura de un polímero a base de dieno conjugado>

En el caso en el que a la característica de deslizamiento en mojado se le da mucha importancia en una composición de polímero a base de dieno conjugado modificado que contiene un polímero a base de dieno conjugado modificado y una carga descrita más adelante, el contenido de una unidad de vinilo aromático en un polímero a base de dieno conjugado es, preferentemente, del 1 al 50% en masa, más preferentemente del 10 al 45% en masa, y aún más preferentemente del 20 al 40% en masa.

El contenido de la unidad de vinilo aromático en el polímero a base de dieno conjugado antes de la modificación es, preferentemente, el 1% en masa o más desde el punto de vista de obtener una excelente resistencia al deslizamiento en mojado, y preferentemente el 50% en masa o menos desde el punto de vista de la pérdida por histéresis baja y la resistencia a la abrasión.

La proporción de enlaces 1,2 o 3,4 en una unidad de dieno conjugado de un polímero a base de dieno conjugado antes de la modificación es, preferentemente, del 10 al 80% en masa, más preferentemente del 15 al 70% en masa, y aún más preferentemente del 25 al 65% en masa.

La proporción de enlaces 1,2 o 3,4 en una unidad de dieno conjugado de un polímero a base de dieno conjugado es, preferentemente, el 10% en masa o más tal como se ha descrito anteriormente desde el punto de vista de obtener una excelente resistencia al deslizamiento en mojado, y preferentemente el 80% en masa o menos desde el punto de vista de la pérdida por histéresis baja y la resistencia a la abrasión.

La distribución de comonómeros de dieno conjugado y vinilo aromático es una cadena de copolímero de dieno conjugado-vinilo aromático es tal que el dieno conjugado y el vinilo aromático pueden distribuirse uniformemente o

no uniformemente en una cadena molecular de los mismos, o pueden estar presentes en forma de bloques.

Por otro lado, en el caso en el que la adquisición de excelentes características a baja temperatura es un objetivo en una composición de polímero a base de dieno conjugado modificado que contiene un polímero a base de dieno conjugado modificado y una carga descrita más adelante, el contenido de una unidad de vinilo aromático en el copolímero de dieno conjugado-vinilo aromático es, preferentemente, el 10% en masa o menos, y más preferentemente un homopolímero del dieno conjugado. La proporción de enlaces 1,2 o 3,4 en una unidad de dieno conjugado de un polímero a base de dieno conjugado antes de la modificación es, preferentemente, el 30% en masa o menos, y más preferentemente el 25% en masa o menos.

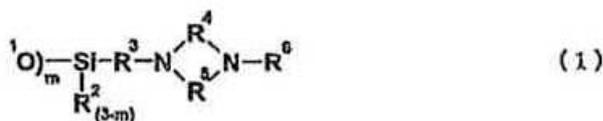
Cando las proporciones de componente respectivas están en el intervalo descrito anteriormente, puede obtenerse una composición que tiene una baja temperatura de transición vítrea y es excelente en características a baja temperatura.

<Modificador>

El polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, tiene extremos de polímero vivo modificados con un modificador.

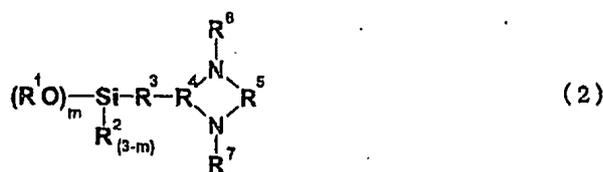
En detalle, el polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, puede obtenerse produciendo un polímero de dieno conjugado polimerizando un compuesto de dieno conjugado descrito anteriormente, o copolimerizando un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático utilizando un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional descrito anteriormente, y haciendo reaccionar extremos de polímero vivo del polímero a base de dieno conjugado con un compuesto (modificador) que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno.

El compuesto, utilizado para la reacción de modificación, que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno incluye hidrocarbiloxisilanos que tienen un grupo amino cíclico que contiene dos o más átomos de nitrógeno, representado mediante la siguiente fórmula (1):



en la que cada uno de R¹ y R² representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo; R³ representa un grupo alqueno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁴ y R⁵, pueden ser iguales o diferentes entre sí, representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y forman una estructura de anillo de 5 o más miembros junto con dos N adyacentes; R⁶ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que puede estar sustituido con un heteroátomo que no tiene ningún hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido; y m es un número entero de 2 o 3,

o, mediante la siguiente fórmula (2):



en la que las definiciones de R¹ a R⁶ y m son las mismas que en la fórmula (1) descrita anteriormente; y R⁷ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo sustituido con un heteroátomo que no tiene ningún hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido; e hidrocarbiloxisilanos que contienen grupos funcionales tales como otra amina cíclica, una amina no cíclica, un extremo imina e isocianato, y azasilanos cíclicos.

Nótese que, en lo anterior, el hidrógeno activo se refiere a un átomo de hidrógeno unido a un O, N y similares, que tiene una elevada electronegatividad ("Kagaku Jiten (Diccionario Químico)", publicado por Tokyo Kagaku Dojin Co., Ltd.).

Además, en lo anterior, el grupo sililo triorgano-sustituido se refiere a un grupo representado por la fórmula general: -SiR⁸₃ (tres R⁸ representan grupos orgánicos que pueden ser iguales o diferentes entre sí, y preferentemente

representa un grupo alquilo).

Los ejemplos específicos de los hidrocarbiloisilanos que tienen el grupo amino cíclico representado por la fórmula anterior (1) se muestran a continuación.

5 Los ejemplos de los mismos pueden incluir 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina, 1-[3-(dietoxietilsilil)propil]-4-metilpiperazina, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-3-metilimidazolidina, 1-[3-(dietoxietilsilil)propil]-3-etilimidazolidina, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-3-metilhexahidropirimidina, 1-[3-(dimetoximetilsilil)propil]-3-metilhexahidropirimidina, 3-[3-(tributoxisilil)propil]-1-metil-1,2,3,4-tetrahidropirimidina, 3-[3-(dimetoximetilsilil)propil]-1-etil-1,2,3,4-tetrahidropirimidina, 1-(2-etoxietil)-3-[3-(trimetoxisilil)propil]imidazolidina, (2-[3-(trimetoxisilil)propil]tetrahidropirimidina-1-il)etil)dimetilamina, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-(trimetilsilil)piperazina, 1-[3-(dimetoximetilsilil)propil]-4-(trimetilsilil)piperazina, 1-[3-(tributoxisilil)propil]-4-(trimetilsilil)piperazina, 1-[3-(dietoxietilsilil)propil]-3-(trietilsilil)imidazolidina, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-3-(trimetilsilil)imidazolidina, 1-[3-(dimetoximetilsilil)propil]-3-(trimetilsilil)hexahidropirimidina, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-3-(trimetilsilil)hexahidropirimidina y 1-[4-(trietoxisilil)butil]-4-(trimetilsilil)piperazina.

20 Sobre todo, se utilizan preferentemente 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-3-metilimidazolidina, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-3-metilhexahidropirimidina, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-(trimetilsilil)piperazina, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-3-(trimetilsilil)imidazolidina y 1-[3-(trietoxisilil)propil]-3-(trimetilsilil)hexahidropirimidina, y son más preferentes 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina y 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-(trimetilsilil)piperazina.

Los ejemplos específicos de los hidrocarbiloisilanos que tienen el grupo amino cíclico representado por la fórmula anterior (2) se muestran a continuación.

25 Los ejemplos de los mismos pueden incluir 2-[3-(trimetoxisilil)propil]-1,3-dimetilimidazolidina, 2-(dietoxietilsilil)-1,3-dietilimidazolidina, 2-(trietoxisilil)-1,4-dietilpiperazina, 2-(dimetoximetilsilil)-1,4-dimetilpiperazina, 5-(trietoxisilil)-1,3-dipropilhexahidropirimidina, 5-(dietoxietilsilil)-1,3-dietilhexahidropirimidina, {2-[3-(2-dimetilaminoetil)-2-(etil)dimetoxisilil]-imidazolidina-1-il]-etil)-dimetilamina, 5-(trimetoxisilil)-1,3-bis-(2-metoxietil)-hexahidropirimidina, 5-(etil)dimetoxisilil)-1,3-bis-(2-trimetilsililetil)-hexahidropirimidil)-1,3-dimetilimidazolidina, 2-(3-dietoxietilsilil-propil)-1,3-dietilimidazolidina, 2-(3-trietoxisilil-propil)-1,4-dietilpiperazina, 2-(3-dimetoximetilsilil-propil)-1,4-dimetilpiperazina, 5-(3-trietoxisilil-propil)-1,3-dipropilhexahidropirimidina, 5-(3-dietoxietilsilil-propil)-1,3-dietilhexahidropirimidina, {2-[3-(2-dimetilaminoetil)-2-(3-etil)dimetoxisilil-propil]-imidazolidin-1-il]-etil)-dimetilamina, 5-(3-trietoxisilil-propil)-1,3-bis-(2-metoxietil)-hexahidropirimidina, 5-(3-etil)dimetoxisilil-propil)-1,3-bis-(2-trimetilsililetil)-hexahidropirimidina, 2-[3-(trimetoxisilil)propil]-1,3-bis(trimetilsilil)imidazolidina, 2-(dietoxietilsilil)-1,3-bis(trietilsilil)imidazolidina, 2-(trietoxisilil)-1,4-bis(trimetilsilil)piperazina, 2-(dimetoximetilsilil)-1,4-bis(trimetilsilil)piperazina y 5-(trietoxisilil)-1,3-bis(tripropilsilil)hexahidropirimidina.

40 Sobre todo, son preferentes 2-[3-(trimetoxisilil)propil]-1,3-dimetilimidazolidina y 2-[3-(trimetoxisilil)propil]-1,3-(bistrimetilsilil)imidazolidina.

Se describirán hidrocarbiloisilanos, utilizados como un modificador y diferentes compuestos representados por las fórmulas anteriores (1) y (2), que contienen grupos funcionales tales como una amina cíclica, una amina no cíclica, una imina y un isocianato, y azasilanos cíclicos.

45 Los ejemplos específicos de los hidrocarbiloisilanos que tienen un grupo amino cíclico se muestran a continuación.

50 Los ejemplos de los mismos pueden incluir [3-(1-hexametilenimino)propil]trietoxisilano, [3-(1-hexametilenimino)propil]trimetoxisilano, [2-(1-hexametilenimino)etil]trietoxisilano, [2-(1-hexametilenimino)etil]trimetoxisilano, [3-(1-pirrolidinil)propil]trietoxisilano, [3-(1-pirrolidinil)propil]trimetoxisilano, [3-(1-heptametenimino)propil]trietoxisilano, [3-(1-dodecametenimino)propil]trietoxisilano, [3-(1-hexametilenimino)propil]dietoximetilsilano y [3-(1-hexametilenimino)propil]dietoxietilsilano.

Los ejemplos específicos de los hidrocarbiloisilanos que tienen un grupo amino no cíclico se muestran a continuación.

55 Los ejemplos de los mismos pueden incluir [3-(dimetilamino)propil]trietoxisilano, [3-(dimetilamino)propil]trimetoxisilano, [3-(dietilamino)propil]trietoxisilano, [3-(dietilamino)propil]trimetoxisilano, [2-(dimetilamino)etil]trietoxisilano, [2-(dimetilamino)etil]trimetoxisilano, [3-(dimetilamino)propil]dietoximetilsilano, [3-dibutilaminopropil]trietoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropilmetildietoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropiltrimetoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropiltrimetoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropilmetildietoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminoetiltrimetoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminoetiltrimetoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminoetilmetildietoxisilano y N,N-bis(trimetilsilil)aminoetilmetildietoxisilano.

65 Los ejemplos específicos de los hidrocarbiloisilanos que tienen un grupo imino se muestran a continuación.

Los ejemplos de los mismos pueden incluir N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(1-metiletilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-etilideno-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(1-metilpropilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(4-N,N-dimetilaminobencilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(ciclohexilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, N-(3-isopropoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol y N-(3-metildietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol.

Los ejemplos específicos de los hidrocarbiloxisilanos que tienen un grupo isocianato se muestran a continuación.

10 Los ejemplos de los mismos pueden incluir 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropilmetildietoxisilano, 3-isocianatopropiltriisopropoxisilano y tris(3-trimetoxisililpropil)isocianurato.

Los ejemplos específicos de los compuestos de azasilano cíclico se muestran a continuación.

15 Los ejemplos de los mismos pueden incluir N-n-butyl-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano, N-etil-aza-2,2-dietoxi-4-metilsilaciclopentano, N-alil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano y 1-trimetilsilil-2,2-dietoxi-1-aza-2-silaciclopentano.

20 Entre los modificadores descritos anteriormente, los compuestos representados mediante la fórmula (1) o la fórmula (2) anteriores son preferentes, y son particularmente preferentes los compuestos representados mediante la fórmula (1) anterior.

Estos modificadores pueden utilizarse individualmente o conjuntamente en dos o más.

(Reacción de modificación)

25 Se describirá la reacción de modificación del polímero a base de dieno conjugado utilizando el modificador descrito anteriormente.

30 La temperatura de reacción, el tiempo de reacción y similares cuando se hace reaccionar el modificador con extremos de polímero vivo del polímero a base de dieno conjugado no están particularmente limitados, pero la reacción se lleva a cabo preferentemente a 0 °C o superior y 120 °C o inferior y durante 30 s o más.

35 El modificador se añade preferentemente de modo que el número molar total de un grupo alcoxi unido a un grupo sililo en el modificador añadido esté en un intervalo de 1 a 5 veces el número molar total de litio contenido en el iniciador de la polimerización aniónico polifuncional añadido descrito anteriormente, más preferentemente en un intervalo de 1,5 a 3 veces, y aún más preferentemente en un intervalo de 1,5 a 2,5 veces.

40 Desde el punto de vista de adquirir una proporción de modificación predeterminada y hacer que uno o más grupos alcoxi permanezcan en una parte terminal de la cadena molecular a base de dieno conjugado modificado, el modificador se añade preferentemente de modo que el número molar total de un grupo alcoxi unido a un grupo sililo en el modificador añadido sea una o más veces el número molar total de litio contenido en el iniciador de la polimerización aniónico polifuncional añadido descrito anteriormente, y desde el punto de vista del coste, más preferentemente 5 veces o menos.

45 El contenido de un copolímero que tiene los componentes del grupo funcional en un polímero a base de dieno conjugado modificado, es decir, la proporción de modificación es, en el caso en el que una composición que utiliza el polímero a base de dieno conjugado modificado según la presente realización se transforma en un vulcanizado, preferentemente el 78% en masa o más, más preferentemente el 86% en masa o más, y aún más preferentemente el 90% en masa o más, para establecer un buen equilibrio entre la baja pérdida por histéresis y la resistencia al deslizamiento en mojado, y adquirir una resistencia a la abrasión y resistencia mecánica suficientes para utilizations prácticas.

50 La proporción de modificación del 78% en masa o más puede obtenerse tal como se ha descrito anteriormente controlando las concentraciones de alenos y acetilenos como impurezas en el compuesto de dieno conjugado, tal como se ha descrito anteriormente, un procedimiento de tratamiento de los mismos, y la temperatura de polimerización.

55 Un procedimiento de medición del contenido de un polímero que tiene el componente de grupo funcional, es decir, la proporción de modificación, es preferentemente un procedimiento mediante cromatografía que puede separar componentes modificados que contienen grupos funcionales y componentes no modificados.

60 Como procedimiento de medición por cromatografía, es adecuado un procedimiento que utiliza una columna de cromatografía de permeación en gel (GPC) rellena de una sustancia polar, tal como sílice, que puede adsorber el componente de grupo funcional, y determina cuantitativamente la proporción de modificación utilizando un patrón interno de un componente no adsorptivo para comparación.

65

El peso molecular promedio en peso (medición de GPC: peso molecular equivalente de poliestireno) del polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, es preferentemente de 100.000 a 2.000.000, más preferentemente de 200.000 a 1.000.000, y aún más preferentemente de 250.000 a 500.000, teniendo en cuenta la procesabilidad y las propiedades físicas.

5 En el caso en el que un polímero a base de dieno conjugado se polimeriza en un proceso discontinuo, en la distribución de peso molecular en GPC, se observan una pluralidad de picos. Se considera que el pico en el lado del peso molecular más bajo es principalmente un componente cuya polimerización ha sido iniciada y producida por un componente monofuncional en una mezcla iniciadora polifuncional. Una mayor cantidad de un componente polifuncional da excelentes propiedades físicas, tales como la pérdida por histéresis baja y resistencia a la abrasión, mientras que empeora la procesabilidad, por lo tanto el área del pico en el lado del peso molecular más bajo es preferentemente del 20 al 50%.

15 Regulando la proporción molar de un compuesto polivinílico aromático y un compuesto de organolitio cuando se prepara un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional, y la cantidad de un modificador añadido en los intervalos mencionados anteriormente, el área del pico en el lado del peso molecular más bajo puede hacerse del 20 al 50% tal como se ha descrito anteriormente.

20 Después de que un polímero a base de dieno conjugado se somete a una reacción de modificación con un modificador descrito anteriormente, puede añadirse un finalizador de la reacción en una solución de polímero, según se requiera.

Los finalizadores de la reacción utilizables son generalmente alcoholes tales como metanol, etanol y propanol; ácidos orgánicos tales como ácido esteárico, ácido láurico y ácido octanoico; y agua y similares.

25 Después de que un polímero a base de dieno conjugado se somete a una reacción de modificación, los metales contenidos en el polímero pueden desmineralizarse, según se requiera.

30 Como procedimiento de desmineralización, se utiliza un procedimiento que pone, por ejemplo, agua, un ácido orgánico, un ácido inorgánico o un agente oxidante tal como peróxido de hidrógeno en contacto con una solución de polímero para extraer metales, y seguidamente separa una capa de agua.

35 Después de que un polímero a base de dieno conjugado se somete a una reacción de modificación, puede añadirse un antioxidante a una solución de polímero. El antioxidante incluye estabilizantes fenólicos, estabilizantes a base de fósforo y estabilizantes a base de azufre.

Como un procedimiento para obtener el polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, a partir de una solución de polímero, pueden aplicarse procedimientos conocidos convencionalmente.

40 Por ejemplo, pueden aplicarse un procedimiento en el que después de que un disolvente se elimina mediante arrastre por vapor o similar, el polímero se filtra, y además se deshidrata y se seca para obtener el polímero, un procedimiento en el que la solución de polímero se concentra en un tanque de lavado, y se devolatiliza mediante una extrusora de venteo o similar, un procedimiento de devolatilizar directamente mediante un secador de tambor o similar, y otros procedimientos.

45 [Composición de polímero a base de dieno conjugado modificado]

50 La composición de polímero a base de dieno conjugado modificado según la presente realización contiene 20 partes en masa o más de un polímero a base de dieno conjugado modificado, tal como se ha descrito hasta ahora, con respecto a 100 partes en masa de la totalidad de componentes de goma, y de 0,5 a 300 partes en masa de una carga inorgánica a base de sílice con respecto a 100 partes en masa de los componentes de goma que contienen el polímero.

55 (Carga inorgánica a base de sílice)

Como carga inorgánica a base de sílice contenida en la composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, pueden utilizarse partículas sólidas que contienen SiO_2 o Si_3Al como componente principal de la unidad estructural.

60 Ejemplos de las mismas pueden incluir sílice, arcilla, talco, mica, tierra de diatomeas, wollastonita, montmorillonita, zeolita, y sustancias fibrosas inorgánicas tales como fibra de vidrio.

También puede utilizarse una carga inorgánica a base de sílice cuya superficie ha sido hidrofobizada, y una mezcla de una carga inorgánica a base de sílice y una carga inorgánica diferente de tipos de sílice.

65 Sobre todo, sílice y fibra de vidrio son preferentes, y sílice es más preferente.

La sílice utilizable es sílice ahumada, sílice precipitada, sílice de silicato sintético y similares, pero sobre todo, sílice precipitada es preferente, que de la forma más excepcional presenta un efecto mostrado simultáneo de la mejora de las características de fractura y la resistencia al deslizamiento en mojado.

En la composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, desde el punto de vista de adquirir una resistencia a la abrasión y una resistencia mecánica satisfactorias para utilidades prácticas, el área superficial específica de adsorción de nitrógeno de una carga inorgánica a base de sílice, según lo medido mediante el procedimiento de adsorción BET, es, preferentemente, de 170 a 300 m²/g, y más preferentemente de 200 a 300 m²/g.

Tal como se ha descrito anteriormente, la cantidad de mezcla de una carga inorgánica a base de sílice en una composición de polímero a base de dieno conjugado modificado es de 0,5 a 300 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de los componentes de goma que contienen 20 partes en masa o más de un polímero a base de dieno conjugado modificado, pero la cantidad es, preferentemente, de 5 a 200 partes en masa, y más preferentemente de 20 a 100 partes en masa.

Si la cantidad de mezcla de una carga inorgánica a base de sílice es menor de 0,5 partes en masa, el efecto de adición de la carga no se desarrolla; en contraste, si supera 300 partes en masa, la dispersabilidad de la carga inorgánica a base de sílice se deteriora, la procesabilidad de la composición empeora, y la resistencia mecánica disminuye, algo que no es preferente.

(Negro de humo)

Puede añadirse negro de humo a la composición de polímero a base de dieno conjugado modificado como carga de refuerzo diferente de la carga inorgánica a base de sílice.

Puede utilizarse negro de humo de cualquier clase de SRF, FEF, HAF, ISAF, SAF y similares. Es preferente un negro de humo que tenga un área superficial específica de adsorción de nitrógeno de 50 m²/g o más, y una absorción de aceite DBP de 80 ml/100 g.

La cantidad de mezcla de un negro de humo es, preferentemente, de 0,5 a 100 partes en masa, más preferentemente de 3 a 100 partes en masa, y aún más preferentemente de 5 a 50 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de los componentes de goma que contienen 20 partes en masa o más del polímero de dieno conjugado modificado.

Para desarrollar los rendimientos, requeridos para aplicaciones tales como neumáticos, tales como el rendimiento de agarre en seco y la electroconductividad, la cantidad añadida es preferentemente de 0,5 partes en masa o más, pero es preferentemente de 100 partes en masa o menos desde el punto de vista de la dispersabilidad.

(Óxido metálico e hidróxido metálico)

A la composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, pueden añadirse óxidos metálicos e hidróxidos metálicos diferentes de la carga inorgánica a base de sílice y el negro de humo.

El óxido metálico se refiere a una partícula sólida que tiene una fórmula química M_xO_y (M representa un átomo metálico, y x e y son, cada uno, un número entero de 1 a 6) como componente principal de la unidad estructural, y óxidos metálicos utilizables son por ejemplo alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio y óxido de zinc. Puede utilizarse una mezcla de un óxido metálico y una carga inorgánica diferente de los óxidos metálicos.

El hidróxido metálico se refiere a hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de zirconio y similares.

(Agente de acoplamiento de silano)

La composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, puede contener un agente de acoplamiento de silano.

El agente de acoplamiento de silano tiene la función de mejorar la interacción entre los componentes de goma y la carga inorgánica a base de sílice, y tiene grupos que muestran afinidad por o capacidad de unión con cada uno de los componentes de goma y la carga inorgánica a base de sílice.

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 mezcla de un agente de acoplamiento de silano es, preferentemente, de 0,1 a 30 partes en masa,

más preferentemente de 0,5 a 20 partes en masa, y aún más preferentemente de 1 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de una carga inorgánica a base de sílice descrita anteriormente.

5 Si la cantidad de mezcla de un agente de acoplamiento de silano es menor de 0,1 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de una carga inorgánica a base de sílice, no puede obtenerse una mezcla eficaz, y una cantidad del mismo que supere las 30 partes en masa no es necesaria.

10 El procedimiento para mezclar un polímero de dieno conjugado modificado, una carga inorgánica a base de sílice, negro de humo y otras cargas, y un agente de acoplamiento de silano no está particularmente limitado.

15 Los ejemplos del mismo pueden incluir un procedimiento de amasado en fundido utilizando un mezclador habitual tal como un rodillo abierto, un mezclador Banbury, un amasador, una extrusora de husillo único, una extrusora de doble husillo o una extrusora multihusillo, y un procedimiento en el que cada componente se disuelve y se mezcla, y seguidamente, un disolvente se calienta y se elimina.

Sobre todo, el procedimiento de amasado en fundido utilizando un rodillo, un mezclador Banbury, un amasador o una extrusora es preferente desde el punto de vista de la productividad y una buena amasabilidad.

20 Puede aplicarse cualquiera de un procedimiento en el que un polímero a base de dieno conjugado modificado y diversos agentes de mezcla se amasan de una vez, y un procedimiento en el que estos se mezclan en una pluralidad de veces.

(Agente de vulcanización)

25 La composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, puede transformarse en una composición vulcanizada que se ha sometido a un tratamiento de vulcanización con un agente de vulcanización.

30 Los ejemplos de agentes de vulcanización utilizables son agentes generadores de radicales tales como peróxidos orgánicos y compuestos de azo, compuestos de oxima, compuestos nitrosos, compuestos de poliamina, azufre y compuestos de azufre.

35 Los compuestos de azufre pueden incluir monocloruro de azufre, dicloruro de azufre, compuestos de disulfuro y compuestos de polisulfuro poliméricos.

La cantidad de utilización de un agente de vulcanización es, generalmente, de 0,01 a 20 partes en masa, y preferentemente de 0,1 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de los componentes de goma que contienen el polímero de dieno conjugado modificado.

40 Como procedimiento de vulcanización, pueden aplicarse procedimientos conocidos convencionalmente, y la temperatura de vulcanización puede ajustarse, por ejemplo, de 120 a 200 °C, y adecuadamente de 140 a 180 °C.

(Acelerador de vulcanización y auxiliar de vulcanización)

45 En vulcanización, puede usarse un acelerador de vulcanización según se requiera.

50 Como acelerador de vulcanización, pueden utilizarse materiales bien conocidos convencionales, y ejemplos de los mismos pueden incluir sulfenamidas, guanidinas, tiurams, aldehído-aminas, aldehído-amoniacos, tiazoles, tioureas y ditiocarbamatos. Como auxiliar de vulcanización, pueden utilizarse óxido de zinc, ácido esteárico, y similares.

La cantidad que se utiliza de un acelerador de vulcanización es, generalmente, de 0,01 a 20 partes en masa, y preferentemente de 0,1 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de los componentes de goma que contienen el polímero de dieno conjugado modificado.

55 (Reductor de dureza de la goma)

A la composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, se le puede mezclar un reductor de dureza de la goma para mejorar la procesabilidad.

60 Como reductor de dureza de la goma, aceite mineral, o un reductor de dureza líquido o sintético de bajo peso molecular es adecuado.

65 Un reductor de dureza de la goma a base de aceite mineral llamado aceite de proceso o aceite extendedor utilizado para mejorar la reducción de dureza, incremento de volumen y la procesabilidad de gomas es una mezcla de anillos aromáticos, anillos de nafteno y cadenas de parafina; el reductor de dureza de la goma a base de aceite mineral en el que el número de carbonos de la cadena de parafina supone el 50% o más del carbono total se denomina un tipo

de parafina, uno en el que el número de carbonos del anillo de nafteno supone del 30 al 45% se denomina un tipo de nafteno, y uno en el que el número de carbonos aromáticos supera el 30% se denomina un tipo aromático. Como reductor de dureza de la goma utilizado en la presente realización, el tipo de nafteno y/o el tipo de parafina es preferente.

5 La cantidad de un reductor de dureza de la goma mezclado es, preferentemente, de 0 a 100 partes en masa, más preferentemente de 10 a 90 partes en masa, y aún más preferentemente de 30 a 90 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de los componentes de goma que contienen el polímero de dieno conjugado modificado. Si la
10 cantidad de mezcla de un reductor de dureza de la goma supera 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de los componentes de goma, es probable que se produzca exudación, y surge un riesgo de que se cause pegajosidad en la superficie de la composición, lo que no es preferente.

(Componentes de goma diferentes del polímero a base de dieno conjugado modificado)

15 Para la composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, un polímero gomoso diferente de un polímero a base de dieno conjugado modificado descrito anteriormente puede utilizarse como uno de los componentes de goma en combinación con el polímero a base de dieno conjugado modificado.

20 Ejemplos de dicho polímero gomoso pueden incluir un polímero a base de dieno conjugado o una sustancia hidrogenada del mismo, un copolímero aleatorio de un compuesto a base de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático, o una sustancia hidrogenada del mismo, un copolímero de bloques de un compuesto a base de dieno conjugado y un compuesto vinílico aromático, o una sustancia hidrogenada del mismo, un polímero no a base de dieno, y un caucho natural.

25 El polímero gomoso puede incluir específicamente caucho de butadieno o una sustancia hidrogenada del mismo, caucho de isopreno o una sustancia hidrogenada del mismo, caucho de estireno-butadieno o una sustancia hidrogenada del mismo, un copolímero de bloques de estireno-butadieno o una sustancia hidrogenada del mismo, un elastómero estirénico tal como un copolímero de bloques de estireno-isopreno o una sustancia hidrogenada del mismo, un caucho de acrilonitrilo-butadieno o una sustancia hidrogenada del mismo.

30 El polímero no a base de dieno puede incluir elastómeros olefínicos tales como caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho de etileno-buteno-dieno, caucho de etileno-buteno, caucho de etileno-hexeno y caucho de etileno-octeno; caucho de butilo, caucho de butilo bromado, caucho acrílico, fluorocaucho, caucho de silicona, caucho de polietileno clorado, caucho de epiclorohidrina, caucho copolimerizado de dieno conjugado-éster
35 acrílico-nitrilo α,β -insaturado, caucho de uretano y caucho de polisulfuro.

Los diversos polímeros gomosos descritos anteriormente pueden ser una goma modificada a la que se le ha impartido un grupo funcional.

40 Estos polímeros gomosos pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

En el caso en el que un polímero gomoso descrito anteriormente se incorpore al polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, y se utilice como uno de los componentes de goma, la
45 proporción del polímero de dieno conjugado modificado / polímero gomoso descrito anteriormente es preferentemente de 20/80 a 100/0, más preferentemente de 30/70 a 90/10, y aún más preferentemente de 50/50 a 80/20.

50 Para la composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, diversos tipos de aditivos, tales como reductor de dureza y cargas diferentes de los descritos anteriormente, y estabilizantes térmicos adicionales, agentes antiestáticos, estabilizantes resistentes a la intemperie, agentes antienviejimiento, colorantes y lubricantes, pueden utilizarse dentro de los intervalos que no perjudiquen el objetivo de la presente invención.

55 La carga puede incluir específicamente carbonato cálcico, carbonato de magnesio, sulfato de aluminio y sulfato de bario.

Los ejemplos de un reductor de dureza que se mezclará según se requiera para regular la dureza y la fluidez de productos diana puede incluir parafina fluida, aceite de ricino y aceite de linaza.

60 Como estabilizante térmico, agente antiestático, estabilizante resistente a la intemperie, agente antienviejimiento, colorante y lubricante, pueden aplicarse materiales conocidos.

[Neumático]

65 La composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente realización, puede transformarse en neumáticos moldeando por vulcanización la composición según el procedimiento ordinario. La

composición puede utilizarse como diversos tipos de partes del neumático, pero preferentemente se utiliza particularmente como materiales de banda de rodadura del neumático.

Ejemplos

5 En lo sucesivo, polímeros a base de dieno conjugado modificado y composiciones que los utilizan se describirán por medio de ejemplos y ejemplos comparativos específicos, pero la presente invención no está limitada a estos.

[Procedimientos de análisis de muestras]

10 Los análisis de muestras A a R descritos más adelante se llevaron a cabo mediante los siguientes procedimientos.

(1) Cantidad de estireno unido

15 Una muestra se transformó en una solución de cloroformo, y la cantidad de estireno unido (% en masa) se midió mediante la absorción a UV 254 nm utilizando un grupo fenilo de estireno. Un dispositivo de medición utilizado fue UV-2450, fabricado por Shimadzu Corp.

(2) Microestructura de fracciones de butadieno (cantidad de enlaces 1,2-vinilo)

20 Una muestra se transformó en una solución de disulfuro de carbono; se midió un espectro de infrarrojos en un intervalo de 600 a 1,000 cm^{-1} utilizando una célula de medición para determinar una microestructura de fracciones de butadieno según la fórmula de cálculo del método de Hampton para absorbancias a números de onda predeterminados. Un dispositivo de medición utilizado fue FT-IR230, fabricado por JASCO Corp.

(3) Viscosidad de Mooney

25 Se precalentó una muestra a 100°C durante 1 minuto, y la viscosidad después de 4 minutos se midió según la norma JIS K 6300.

(4) Peso molecular y distribución de peso molecular

30 Se midió un cromatograma mediante GPC utilizando una serie de tres columnas, cada una rellena de gel poliestirénico; los pesos moleculares (M_w , M_n) se determinaron a partir de una curva de calibración utilizando poliestirenos estándar; y se calculó la proporción de un área del pico de peso molecular más bajo con respecto al área de pico total para obtener una proporción de área del pico de peso molecular más bajo.

Un eluato utilizado fue tetrahidrofurano (THF).

40 Las columnas utilizadas fueron las siguientes: columna de seguridad: TOSOH TSKguardcolumn HHR-H, y columnas: TOSOH TSKgel G6000HHR, TSKgel G5000HHR, TSKgel G4000HHR.

45 El peso molecular se midió en las condiciones de una temperatura del horno de 40°C y un caudal de THF de 1,0 ml/minuto y utilizando un detector RI (HLC8020, fabricado por Tosoh Corp.).

10 mg de una muestra se disolvieron en 20 ml de THF, y 200 μl de la misma se inyectaron para la medición.

(5) Proporción de modificación

50 Aplicando las características en las que un componente modificado se adsorbe en la columna de GPC rellena con un gel a base de sílice, y utilizando una solución de muestra que contiene una muestra y un poliestireno estándar (el poliestireno no es adsorbido en la columna) que tiene un peso molecular de 5.000, ambos cromatogramas de GPC de la columna de gel poliestirénico mencionada anteriormente y GPC (fabricadas por Tosoh Corp., serie CCP8020, sistema de GPC de tipo incorporado: AS-8020, SD-8022, CCPS, CO-8020, RI-8021) de columnas a base de sílice (columna de seguridad: DIOL 4,6 x 12,5 mm, 5 micrómetros; columnas: Zorbax PSM-1000S, PSM-300S, PSM-60S, temperatura del horno de 40°C, caudal de THF de 0,5 ml/minutos) se midieron utilizando un detector RI, y la cantidad adsorbida en la columna de sílice se midió a partir de la diferencia entre ellas para determinar una proporción de modificación de las mismas.

60 Se disolvieron 10 mg de la muestra en 20 ml de THF junto con 5 mg del poliestireno estándar, y 200 μl de la solución se inyectaron para la medición.

65 El procedimiento específico implica: el total de áreas del pico del cromatograma utilizando la columna poliesterénica se definió como 100, un área del pico de muestra se indicó como P1, y un área del pico del poliestireno estándar se indicó como P2; y el total de áreas del pico del cromatograma utilizando la columna a base de sílice se definió como 100, un área del pico de muestra se indicó como P3, y un área del pico del poliestireno estándar se indicó como P4; entonces, la

proporción de modificación (%) se calculó mediante la fórmula de cálculo de $[1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$.

(6) Temperatura de transición vítrea (Tg)

- 5 Se registró una curva de DSC mientras la temperatura se estaba elevando de -100°C a 10°C/minuto en una atmósfera de nitrógeno, y una temperatura en el punto medio de la transición vítrea se definió como una temperatura de transición vítrea.

[Iniciador de la polimerización aniónico polifuncional]

10

(Preparación de los iniciadores de la polimerización aniónicos polifuncionales a a c, y e y f)

- 15 Después de que un autoclave de 10 l de volumen interno equipado con un aparato agitador y una camisa se limpiaron y se secaron, y la atmósfera en el interior se sustituyó por nitrógeno, se le añadieron 1,3-butadieno, ciclohexano, tetrahidrofurano y divinilbenceno, que se habían sometido a un tratamiento de secado, a continuación se añadió n-butillitio, y se hicieron reaccionar durante 1 hora a 75°C, en las condiciones mostradas en la tabla 1 mostrada a continuación para preparar iniciadores de la polimerización aniónicos polifuncionales.

- 20 Para la preparación de los iniciadores de la polimerización aniónicos polifuncionales, se utilizó una mezcla de divinilbenceno (fabricada por Nippon Steel Chemical Co., Ltd.) que contenía m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, etilvinilbenceno y similares, y que tenía una concentración de divinilbenceno del 57% en masa.

- 25 Dado que el divinilbenceno utilizado fue la mezcla de divinilbenceno disponible en el mercado descrita anteriormente, la cantidad de divinilbenceno mostrada en la tabla 1 se expresó como peso neto de divinilbenceno convertido eliminando el contenido de impurezas.

[Tabla 1]

| Iniciador de la polimerización aniónico | a | b | c | e | f |
|---|------|------|------|------|------|
| Divinilbenceno (DVB) (g) | 21 | 42 | 84 | 127 | 232 |
| n-Butillitio (g) | 104 | 104 | 104 | 104 | 104 |
| (NBL) | | | | | |
| DVB/NBL (proporción molar) | 0,10 | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 1,10 |
| Butadieno (g) | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Ciclohexano (g) | 4800 | 4800 | 4800 | 4800 | 4800 |
| THF (ppm) | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |

- 30 (Preparación de un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional d)

- 35 Después de que un tubo de refrigeración y un embudo de decantación se colocaron en un matraz de tres bocas equipado con una barra agitadora magnética, y la atmósfera del interior se sustituyó por nitrógeno, se hizo circular por el interior nitrógeno ligeramente presurizado; y con el estado hermético en el sistema, se introdujeron 99,0 ml (100 mmol) de una solución mixta de ciclohexano/n-hexano de sec-butillitio de 1,01 mol/l, 13,9 ml (100 mmol) de trietilamina y 10 ml de ciclohexano en el matraz de tres bocas, y se agitaron y se mezclaron a 20°C.

- 40 Además, 7,91 g (50 mmol) de m-diisopropenilbenceno purificado mediante destilación a presión reducida se decantaron gota a gota sobre ello a temperatura ambiente durante 3 horas, y se agitaron de forma continua durante 15 horas para preparar un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional d.

[Copolímeros de estireno-butadieno: producción de las muestras A a K]

[Ejemplo 1 (muestra A)]

- 45 Un autoclave de 10 litros de volumen interno equipado con un agitador y una camisa y capaz de ejercer un control sobre la temperatura se utilizó como reactor; 777 g de butadieno, 273 g de estireno, 4.800 g de ciclohexano, y 0,85 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como sustancia polar, que habían sido limpiados, todos, de impurezas por adelantado, se cargaron en el reactor; y la temperatura dentro del reactor se mantuvo a 42°C.

- 50 El iniciador de la polimerización polifuncional a, preparado tal como se ha descrito anteriormente, se alimentó al reactor de modo que la cantidad alimentada se volvió 10,5 mmol en términos de la cantidad de litio añadida.

Una vez iniciada la reacción de polimerización, debido a la generación de calor causada por la polimerización, la temperatura dentro del reactor comenzó a elevarse, y la temperatura final dentro del reactor alcanzó 75 °C.

5 Una vez completada la reacción de polimerización, se añadieron 5,25 mmol de 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina al reactor para llevar a cabo la reacción de modificación en una condición de temperatura de 74 °C durante 5 minutos.

10 Después de que 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-t-butil-p-cresol: BHT) se añadieron a la solución de polímero, el disolvente se eliminó mediante arrastre con vapor, y el resultante se sometió a un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un copolímero de estireno-butadieno que tiene un componente modificado (muestra A).

Como resultado del análisis de la muestra A, la cantidad de estireno unido fue del 26% en masa; y la cantidad de butadieno unido fue del 74% en masa.

15 La viscosidad de Mooney de la muestra A fue de 55.

20 La cantidad de enlaces 1,2 de la microestructura de fracciones de butadieno, según lo determinado mediante el cálculo según el método de Hampton a partir del resultado de la medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos, fue del 57%.

La proporción de modificación determinada a partir de GPC utilizando la columna de adsorción a base de sílice fue del 88%.

25 Los resultados del análisis de la (muestra A) se muestran en la tabla 2 mostrada a continuación.

[Ejemplo 2 (muestra B) y ejemplo 3 (muestra C)]

30 Las clases de los iniciadores de la polimerización aniónicos polifuncionales descritos anteriormente, las cantidades de los mismos añadidas, y las cantidades de 2,2-bis(2-oxolanil)propano y 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina añadidas se ajustaron tal como se muestra en la tabla 2 mostrada a continuación, y las condiciones de producción utilizadas fueron las mismas que en la (muestra A) para obtener la (muestra B) y la (muestra C).

35 Los resultados del análisis de copolímeros de estireno-butadieno que tienen un componente modificado, (muestra B) y (muestra C), se muestran en la tabla 2 mostrada a continuación.

[Ejemplo 4 (muestra D)]

40 Un autoclave de 10 litros de volumen interno equipado con un agitador y una camisa y capaz de ejercer un control sobre la temperatura se utilizó como reactor; 777 g de butadieno, 273 g de estireno, 4.800 g de ciclohexano, y 1,01 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como sustancia polar, que habían sido limpiados, todos, de impurezas por adelantado, se cargaron en el reactor; y la temperatura dentro del reactor se mantuvo a 42 °C.

45 El iniciador de la polimerización aniónico polifuncional d descrito anteriormente de 6,3 mmol en términos de la cantidad de litio añadida, y 4,8 mmol de butillitio normal se mezclaron, y la mezcla se alimentó a continuación al reactor.

En este momento, la proporción del compuesto polivinílico aromático y litio añadido al sistema de polimerización fue de 0,284.

50 Una vez iniciada la reacción de polimerización, debido a la generación de calor causada por la polimerización, la temperatura dentro del reactor comenzó a elevarse, y la temperatura final dentro del reactor alcanzó 74 °C.

55 Una vez completada la reacción de polimerización, se añadieron 6,93 mmol de 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina al reactor para llevar a cabo la reacción de modificación en una condición de temperatura de 73 °C durante 5 minutos.

Después de que 2,1 g de un antioxidante (BHT) se añadieron a la solución de polímero, el disolvente se eliminó mediante arrastre con vapor, y el resultante se sometió a un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un copolímero de estireno-butadieno que tenía un componente modificado (muestra D).

60 Los resultados del análisis de la (muestra D) se muestran en la tabla 3 mostrada a continuación.

[Ejemplo 5 (muestra E), ejemplo 6 (muestra F) y ejemplo 7 (muestra G)]

65 Se obtuvo un copolímero de estireno-butadieno utilizando el iniciador de la polimerización aniónico polifuncional b como en el [ejemplo 2 (muestra B)] descrito anteriormente, y a continuación, las clases de modificadores se alteraron tal como se muestra en la tabla 3 y la tabla 4 mostrada a continuación para llevar a cabo la modificación,

para obtener copolímeros de estireno-butadieno que tenían un componente modificado (muestra E a muestra G).

Los resultados del análisis de la (muestra E) a la (muestra G) se muestran en la tabla 3 y la tabla 4 mostrada a continuación.

5

[Ejemplo 8 (muestra H)]

La clase del iniciador de la polimerización aniónico polifuncional descrito anteriormente, la cantidad del mismo añadida, y las cantidades de 2,2-bis(2-oxolanil)propano y 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina añadidas se ajustaron tal como se muestra en la tabla 4 mostrada a continuación, y las condiciones de producción utilizadas fueron las mismas que en el [ejemplo 1 (muestra A)] para obtener la (muestra H).

10

Los resultados del análisis de un copolímero de estireno-butadieno que tiene un componente modificado, (muestra H), se muestran en la tabla 4 mostrada a continuación.

15

[Ejemplo comparativo 1 (muestra I)]

Un autoclave de 10 litros de volumen interno equipado con un agitador y una camisa y capaz de ejercer control sobre la temperatura se utilizó como reactor; 777 g de butadieno, 273 g de estireno, 4.800 g de ciclohexano, y 0,62 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como sustancia polar, que habían sido limpiados, todos, de impurezas por adelantado, se cargaron en el reactor; y la temperatura dentro del reactor se mantuvo a 42°C.

20

Una solución de ciclohexano que contenía 7,5 mmol de n-butillitio como un iniciador de la polimerización se alimentó al reactor.

25

Una vez iniciada la reacción de polimerización, debido a la generación de calor causada por la polimerización, la temperatura dentro del reactor comenzó a elevarse, y la temperatura final dentro del reactor alcanzó 71°C.

30

Una vez completada la reacción de polimerización, se añadieron 0,28 mmol de tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano al reactor, y se agitaron a 70°C durante 2 minutos para llevar a cabo la reacción de modificación. Seguidamente, se le añadieron adicionalmente 4,0 mmol de 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina para llevar a cabo la reacción de modificación a 69°C durante 5 minutos.

35

Después de que se añadieron 2,1 g de un antioxidante (BHT) a la solución de polímero, el disolvente se eliminó mediante arrastre con vapor, y el resultante se sometió a un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un copolímero de estireno-butadieno que tenía componentes modificados (muestra I).

40

El tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano fue un modificador que tenía 4 sitios de reacción con extremos de polímero vivo, y se añadió para suprimir el flujo frío formando una parte de un polímero macromolecular.

En contraste, en las (muestras A a H), dado que la utilización de un iniciador polifuncional tenía un efecto de suprimir el flujo frío, dado que una parte de un polímero se volvió de peso molecular elevado después de la modificación, no había necesidad de la modificación por tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano.

Como resultado del análisis de la (muestra I), la cantidad de estireno unido fue del 26% en masa; y la cantidad de butadieno unido fue del 74%.

La viscosidad de Mooney del polímero fue de 66.

La cantidad de enlaces 1,2 de la microestructura de fracciones de butadieno, según lo determinado mediante el cálculo según el método de Hampton a partir del resultado de la medición utilizando un espectrofotómetro de infrarrojos, fue del 56%, y la proporción de modificación determinada a partir de GPC utilizando la columna de adsorción a base de sílice fue del 81%.

Los resultados del análisis de un copolímero de estireno-butadieno que tenía componentes modificados (muestra I) se muestran en la tabla 5 mostrada a continuación.

[Ejemplo comparativo 2 (muestra J) y ejemplo comparativo 3 (muestra K)]

Las clases de los iniciadores de la polimerización aniónicos polifuncionales descritos anteriormente, las cantidades de los mismos añadidas, y las clases y las cantidades de 2,2-bis(2-oxolanil)propano y modificadores añadidas se ajustaron tal como se muestra en la tabla 5 mostrada a continuación, y las condiciones de producción utilizadas fueron las mismas que en el [ejemplo 1 (muestra A)] descrito anteriormente para obtener la (muestra J) y la (muestra K).

65

Los resultados del análisis de copolímeros de estireno-butadieno que tienen un componente modificado, (muestra J)

y (muestra K), se muestran en la tabla 5 mostrada a continuación.

A condición de que *1 a *7 en la tabla 2 a la tabla 5 mostradas a continuación indiquen los siguientes compuestos.

- 5 *1: 2,2-bis(2-oxolanil)propano
 *2: tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano
 *3: 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina
 *4: 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-(trimetilsilil)piperazina
 *5: 2-[3-(trimetoxisilil)propil]-1,3-dimetilimidazolidina
 10 *6: [3-(dimetilamino)propil]trimetoxisilano
 *7: 1,3-dimetil-2-imidazolidinona

[Tabla 2]

| | | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 |
|---|---------|-----------|-----------|-----------|
| No. de la muestra | | A | B | C |
| Butadieno | (g) | 777 | 777 | 777 |
| Estireno | (g) | 273 | 273 | 273 |
| Clase de iniciador polifuncional | | a | b | c |
| Cantidad añadida (cantidad de Li) | (mmol) | 10,5 | 13,7 | 20,5 |
| n-Butillitio | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de sustancia polar añadida*1 | (g) | 0,85 | 1,09 | 1,68 |
| Cantidad de TGAMH añadida*2 | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-1 añadida*3 | (mmol) | 5,25 | 6,93 | 10,25 |
| Cantidad de modificador-2 añadida*4 | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-3 añadida*5 | (mol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-4 añadida*6 | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-5 añadida*7 | (mmol) | - | - | - |
| Proporción de modificación | (%) | 88 | 92 | 95 |
| Viscosidad de Mooney | | 55 | 61 | 66 |
| Cantidad de estireno unido | (%) | 26 | 26 | 26 |
| cantidad de 1,2-vinilo unido | (%) | 57 | 57 | 57 |
| Temperatura de transición vítrea | (°C) | -28 | -28 | -28 |
| Peso molecular promedio en peso (Mw) | (miles) | 378 | 395 | 424 |
| Peso molecular promedio en número (Mn) | (miles) | 265 | 262 | 243 |
| Mw/Mn | | 1,43 | 1,51 | 1,74 |
| Proporción del área del pico de peso molecular más bajo | (%) | 50 | 42 | 31 |

15

[Tabla 3]

| | | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 |
|---------------------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|
| No. de la muestra | | D | E | F |
| Butadieno | (g) | 777 | 777 | 777 |
| Estireno | (g) | 273 | 273 | 273 |
| Clase de iniciador polifuncional | | d | b | b |
| Cantidad añadida (cantidad de Li) | (mmol) | 6,3 | 13,7 | 13,7 |
| n-Butillitio | (mmol) | 4,8 | - | - |
| Cantidad de sustancia polar añadida*1 | (g) | 1,01 | 1,09 | 1,09 |

ES 2 568 892 T3

| | | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 |
|---|---------|-----------|-----------|-----------|
| Cantidad de TGAMH añadida*2 | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-1 añadida*3 | (mmol) | 6,93 | - | - |
| Cantidad de modificador-2 añadida*4 | (mmol) | - | 6,93 | - |
| Cantidad de modificador-3 añadida*5 | (mmol) | - | - | 6,93 |
| Cantidad de modificador-4 añadida*6 | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-5 añadida*7 | (mmol) | - | - | - |
| Proporción de modificación | (%) | 90 | 92 | 91 |
| Viscosidad de Mooney | | 65 | 61 | 59 |
| Cantidad de estireno unido | (%) | 26 | 26 | 26 |
| cantidad de 1,2-vinilo unido | (%) | 57 | 57 | 57 |
| Temperatura de transición vítrea | (°C) | -28 | -28 | -28 |
| Peso molecular promedio en peso (Mw) | (miles) | 401 | 392 | 395 |
| Peso molecular promedio en número (Mn) | (miles) | 258 | 252 | 258 |
| Mw/Mn | | 1,55 | 1,56 | 1,53 |
| Proporción del área del pico de peso molecular más bajo | (%) | 36 | 44 | 41 |

[Tabla 4]

| | | Ejemplo 7 | Ejemplo 8 |
|---|---------|-----------|-----------|
| No. de la muestra | | G | H |
| Butadieno | (g) | 777 | 777 |
| Estireno | (g) | 273 | 273 |
| Clase de iniciador polifuncional | | b | e |
| Cantidad añadida (cantidad de Li) | (mmol) | 13,7 | 28,9 |
| n-Butillitio | (mmol) | - | - |
| Cantidad de sustancia polar añadida*1 | (g) | 1,09 | 2,31 |
| Cantidad de TGAMH añadida*2 | (mmol) | - | - |
| Cantidad de modificador-1 añadida*3 | (mmol) | - | 14,5 |
| Cantidad de modificador-2 añadida*4 | (mmol) | - | - |
| Cantidad de modificador-3 añadida*5 | (mmol) | - | - |
| Cantidad de modificador-4 añadida*6 | (mmol) | 6,93 | - |
| Cantidad de modificador-5 añadida*7 | (mmol) | - | - |
| Proporción de modificación | (%) | 93 | 96 |
| Viscosidad de Mooney | | 64 | 62 |
| Cantidad de estireno unido | (%) | 26 | 26 |
| cantidad de 1,2-vinilo unido | (%) | 57 | 56 |
| Temperatura de transición vítrea | (°C) | -28 | -29 |
| Peso molecular promedio en peso (Mw) | (miles) | 411 | 398 |
| Peso molecular promedio en número (Mn) | (miles) | 266 | 227 |
| Mw/Mn | | 1,55 | 1,75 |
| Proporción del área del pico de peso molecular más bajo | (%) | 39 | 24 |

[Tabla 5]

| | | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo comparativo 3 |
|---|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| No. de la muestra | | I | J | K |
| Butadieno | (g) | 777 | 777 | 777 |
| Estireno | (g) | 273 | 273 | 273 |
| Clase de iniciador polifuncional | | - | f | b |
| Cantidad añadida (cantidad de Li) | (mmol) | - | 54,3 | 15,1 |
| n-Butillitio | (mmol) | 7,5 | - | - |
| Cantidad de sustancia polar añadida*1 | (g) | 0,62 | 4,38 | 1,21 |
| Cantidad de TGAMH añadida*2 | (mmol) | 0,28 | - | - |
| Cantidad de modificador-1 añadida*3 | (mmol) | 4,00 | 27,2 | - |
| Cantidad de modificador-2 añadida*4 | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-3 añadida*5 | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-4 añadida*6 | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-5 añadida*7 | (mmol) | - | - | 15,1 |
| Proporción de modificación | (%) | 81 | 97 | 90 |
| Viscosidad de Mooney | | 66 | 60 | 56 |
| Cantidad de estireno unido | (%) | 26 | 26 | 26 |
| cantidad de 1,2-vinilo unido | (%) | 56 | 56 | 57 |
| Temperatura de transición vítrea | | (°C) | -29 | -28 |
| Peso molecular promedio en peso (Mw) | | (miles) | 390 | 388 |
| Peso molecular promedio en número (Mn) | | (miles) | 291 | 208 |
| Mw/Mn | | | 1,34 | 1,87 |
| Proporción del área del pico de peso molecular más bajo | | (%) | 68 | 18 |
| | | | | 62 |

[Producción de composiciones de goma]

5

[Ejemplos 9 a 15, y ejemplos comparativos 4 a 6]

Las muestras (muestra A a muestra K) mostradas en la tabla 2 a la tabla 5 mostrada anteriormente se usaron como gomas de materia prima y, según las formulaciones descritas a continuación, se obtuvieron composiciones de goma que contenían las gomas de materia prima respectivas.

10

Polímeros de dieno conjugado modificado (muestra A a muestra K): 70,0 partes en masa
 Caucho natural (cuya viscosidad de Mooney se ajustó a 60 mediante masticación): 30,0 partes en masa
 Sílice (Ultrasil VN3, fabricado por Evonik Degussa GmbH): 75,0 partes en masa
 Negro de humo (Seast KH(N339), fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.): 5,0 partes en masa
 Agente de acoplamiento de silano (Si69, fabricado por Evonik Degussa GmbH): 7,5 partes en masa
 Aceite S-RAE (JOMO Proceso NC140, fabricado por Japan Energy Corp.): 37,5 partes en masa
 Óxido de zinc: 2,5 partes en masa
 Ácido esteárico: 2,0 partes en masa
 Antioxidante (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina): 2,0 partes en masa
 Azufre: 1,7 partes en masa
 Acelerador de vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfonamida): 1,7 partes en masa
 Acelerador de vulcanización (difenilguanidina): 1,5 partes en masa
 El total: 236,4 partes en masa

15

Las composiciones de goma se amasaron, cada una, mediante el siguiente procedimiento.

20

Se utilizó un amasador hermético (capacidad interna: 0,3 l) equipado con un dispositivo de control de la temperatura. En un amasado de primera fase, las gomas de materia prima (muestra A a muestra H, caucho natural), las cargas (sílice, negro de humo), el agente de acoplamiento de silano orgánico, el aceite de proceso, el óxido de zinc y el ácido esteárico se amasaron en las condiciones de una proporción del carga del 65% y una velocidad de rotación

25

30

del rotor de 50/57 rpm.

En este momento, la temperatura del amasador se controló, y se obtuvo una composición de goma a una temperatura de descarga (compuesto de goma) de 155 a 160 °C.

5 A continuación, como un amasado de segunda fase, después de que el compuesto de goma obtenido tal como se ha descrito anteriormente se enfrió a temperatura ambiente, el antioxidante se le añadió, y la mezcla se amasó de nuevo para mejorar la dispersión de la sílice. También en este caso, a temperatura de descarga (compuesto de goma) se reguló de 155 a 160 °C mediante el control de temperatura del amasador.

10 Después de la refrigeración, como amasado de tercera fase, el azufre y el acelerador de vulcanización se le añadieron y se amasaron mediante un amasador de rodillo abierto ajustado a 70 °C.

15 Seguidamente, el compuesto de goma 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 composición de goma.

20 Los resultados de la medición de las propiedades físicas se muestran en la tabla 6 a la tabla 8 mostradas a continuación.

Cada propiedad física de la composición de goma se midió mediante el procedimiento descrito a continuación.

<Contenido de goma unida>

25 Aproximadamente 0,2 g del compuesto de goma una vez completada la etapa de amasado de segunda fase se cortaron en un cuadrado de aproximadamente 1 mm, se colocaron en una jaula de Harris (compuesto por tela metálica de malla 100), y se pesaron.

30 Seguidamente, el compuesto de goma se sumergió en tolueno durante 24 horas, seguidamente se sometió a un tratamiento de secado, y se pesó.

35 La cantidad de la goma (el polímero a base de dieno conjugado modificado + el caucho natural) unida a las cargas se calculó a partir de la cantidad de componentes no disueltos, y se determinó la proporción de la goma unida a las cargas con respecto a la cantidad de goma en el compuesto de goma original.

<Viscosidad de Mooney del compuesto>

40 La viscosidad se midió utilizando un viscosímetro de Mooney y según la norma JIS K6300-1. Después de que el compuesto de goma, después de la tercera etapa de amasado se precalentó a 130 °C durante 1 minuto, se hizo girar al rotor a 2 rpm, y se midió la viscosidad después de 4 minutos.

<Resistencia a la tracción>

45 La resistencia a la tracción de una pieza de ensayo vulcanizada se midió mediante el procedimiento de ensayo de tracción según la norma JIS K6251. Un valor de índice más grande indica una mejor resistencia a la fractura.

<Parámetro de viscoelasticidad>

50 El parámetro de viscoelasticidad de una pieza de ensayo vulcanizada se midió utilizando un probador de viscoelasticidad (ARES, fabricado por Rheometrics Scientific, Inc.) en modo de torsión.

55 Tan δ medida a 0 °C a una frecuencia de 10 Hz y una deformación del 1% se definió como un índice del rendimiento de agarre en mojado. Un valor de índice más grande indica un mejor rendimiento de agarre en mojado.

Tan δ medida a 50 °C a una frecuencia de 10 Hz y una deformación del 3% se definió como un índice de la característica de eficiencia de combustible. Un valor de índice más pequeño indica un mejor rendimiento de eficiencia de combustible.

60 $\Delta G'$, que representa una diferencia en el módulo de almacenamiento (G') entre tensiones del 0,1% y el 10%, se definió como un índice del efecto Payne. Un valor de índice más pequeño indica una mejor dispersabilidad de las cargas tales como sílice.

<Resistencia a la abrasión>

La cantidad de abrasión de una pieza de ensayo vulcanizada se midió utilizando un probador de abrasión de Akron y según la norma JIS K6264-2, y a una carga de 4,1 N y a 1.000 rotaciones, y se indexó.

5

Un valor de índice más grande indica una mejor resistencia a la abrasión.

[Tabla 6]

| | | Ejemplo 9 | Ejemplo 10 | Ejemplo 11 | Ejemplo 12 |
|---|---|-----------|------------|------------|------------|
| Polímero a base de dieno conjugado modificado | | A | B | C | D |
| Viscosidad de Mooney del compuesto | | 44 | 50 | 60 | 55 |
| Contenido de goma unida (%) | | 70 | 74 | 81 | 75 |
| Propiedades físicas del vulcanizado | Resistencia a la tracción índice | 101 | 100 | 99 | 95 |
| | Resistencia a la abrasión índice | 108 | 113 | 120 | 115 |
| | Tanδ a 0°C (deformación del 1%) índice | 103 | 105 | 104 | 107 |
| | Tanδ a 50°C (deformación del 3%) índice | 77 | 67 | 60 | 66 |
| | ΔG' (deformación del 3%) índice | 70 | 42 | 37 | 42 |

10

[Tabla 7]

| | | Ejemplo 13 | Ejemplo 14 | Ejemplo 15 | Ejemplo 16 |
|---|---|------------|------------|------------|------------|
| Polímero a base de dieno conjugado modificado | | E | F | G | H |
| Viscosidad de Mooney del compuesto | | 51 | 48 | 45 | 88 |
| Contenido de goma unida (%) | | 75 | 72 | 71 | 84 |
| Propiedades físicas del vulcanizado | Resistencia a la tracción índice | 101 | 100 | 101 | 94 |
| | Resistencia a la abrasión índice | 115 | 110 | 107 | 112 |
| | Tanδ a 0°C (deformación del 1%) índice | 105 | 103 | 103 | 106 |
| | Tanδ a 50°C (deformación del 3%) índice | 64 | 71 | 77 | 69 |
| | ΔG' (deformación del 3%) índice | 38 | 48 | 55 | 45 |

15

[Tabla 8]

| | | Ejemplo comparativo 4 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo comparativo 6 |
|--|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Polímero a base de dieno conjugado modificado | | I | J | K |
| Viscosidad de Mooney del compuesto de goma mixto | | 36 | 130 | 45 |
| Contenido de goma unida (%) | | 63 | 88 | 54 |
| Propiedades físicas del vulcanizado | Resistencia a la tracción índice | 100 | 91 | 94 |
| | Resistencia a la abrasión índice | 100 | 102 | 89 |
| | Tanδ a 0°C (deformación del 1%) índice | 100 | 105 | 95 |
| | Tanδ a 50°C (deformación del 3%) índice | 100 | 92 | 106 |
| | ΔG' (deformación del 3%) índice | 100 | 82 | 114 |

20

Quando la composición de polímeros a base de dieno conjugado modificado de los ejemplos 9 a 16 que utiliza las (muestras A a H) mostrada en la tabla 6 y la tabla 7 anteriores se compararon con la composición del ejemplo comparativo 4 que utiliza la muestra I y la composición del ejemplo comparativo 6 que utiliza la muestra K mostrada en la anterior tabla 8, se descubrió que en las composiciones mezcladas con sílice, el contenido de goma unida se incrementaba, y el efecto Payne era pequeño, así que la dispersabilidad de la sílice era excelente; y tanδ a una temperatura elevada se reducía en gran medida, así que la pérdida por histéresis era pequeña, y se conseguía una baja resistencia a la rodadura del neumático, proporcionando de este modo una excelente eficiencia de combustible.

25

Se descubrió también que tanδ a una temperatura baja era elevada, así que la resistencia al deslizamiento en mojado era buena, y un equilibrio entre el bajo consumo de combustible y la resistencia al deslizamiento en mojado era bueno.

La resistencia a la abrasión mejoró enormemente, y la resistencia a la tracción era buena.

5 Por lo tanto, se ha descubierto que el polímero a base de dieno conjugado modificado, según la presente invención, tiene un equilibrio de rendimiento superior a polímeros obtenidos mediante tecnologías conocidas.

10 Además, la composición del ejemplo comparativo 5 que utiliza la muestra J, que era un polímero obtenido mediante polimerización utilizando un iniciador polifuncional que tenía una proporción (compuesto polivinílico aromático/litio) más elevada que el intervalo, según la presente invención, tenía una elevada viscosidad del compuesto de goma, y mostraba procesabilidad deteriorada. El bajo consumo de combustible, resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción presentaban resultados inferiores a los casos de los ejemplos en los que la proporción (compuesto polivinílico aromático/litio) estaba en el intervalo según la presente invención, debido a amasado defectuoso debido a la procesabilidad deteriorada. Por lo tanto, se ha descubierto que la proporción (compuesto polivinílico aromático/litio) tiene una gran influencia sobre la procesabilidad y el equilibrio de rendimiento.

15 [Producción de composiciones de goma]

[Ejemplos 17 a 23, y ejemplo comparativo 7]

20 Se obtuvieron composiciones de goma que utilizan las muestras (muestra A a muestra G, y muestra I) mostradas en la tabla 2 a la tabla 5 mostradas anteriormente como gomas de materia prima, y según formulaciones mostradas a continuación.

25 Polímeros a base de dieno conjugado modificado (muestras A a G y I): 100,0 partes en masa
 Sílice (Ultrasil VN3, fabricado por Evonik Degussa GmbH): 25,0 partes en masa
 Negro de humo (Seast KH(N339), fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.): 20,0 partes en masa
 Agente de acoplamiento de silano (Si69, fabricado por Evonik Degussa GmbH): 2,5 partes en masa
 Aceite S-RAE (JOMO Proceso NC140, fabricado por Japan Energy Corp.): 5,0 partes en masa
 Óxido de zinc: 3,0 partes en masa
 30 Ácido esteárico: 2,0 partes en masa
 Antioxidante (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina): 1,0 parte en masa
 Azufre: 1,9 partes en masa
 Acelerador de vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfinaida): 1,0 parte en masa
 Acelerador de vulcanización (difetilguanidina): 1,5 partes en masa
 35 El total: 162,9 partes en masa

Una etapa de amasado, y una etapa de moldeo y vulcanización se llevaron a cabo como en los ejemplos 9 a 16 y los ejemplos comparativos 4 a 6 descritos anteriormente.

40 Después de la vulcanización, se midieron las propiedades físicas de las composiciones de goma.

Los resultados de la medición de las propiedades físicas se muestran en la tabla 9 y la tabla 10 mostrada a continuación.

45 [Tabla 9]

| | | Ejemplo 17 | Ejemplo 18 | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 |
|---|---|------------|------------|------------|------------|
| Polímero a base de dieno conjugado modificado | | A | B | C | D |
| Viscosidad de Mooney del compuesto | | 79 | 85 | 88 | 87 |
| Contenido de goma unida (%) | | 70 | 73 | 75 | 73 |
| Propiedades físicas del vulcanizado | Resistencia a la tracción índice | 103 | 101 | 101 | 102 |
| | Resistencia a la abrasión índice | 108 | 115 | 118 | 115 |
| | Tanδ a 0°C (deformación del 1%) índice | 102 | 103 | 104 | 103 |
| | Tanδ a 50°C (deformación del 3%) índice | 89 | 82 | 75 | 79 |
| | ΔG' (deformación del 3%) índice | 80 | 66 | 50 | 61 |

[Tabla 10]

| | | Ejemplo 21 | Ejemplo 22 | Ejemplo 23 | Ejemplo comparativo 7 |
|---|---|------------|------------|------------|-----------------------|
| Polímero a base de dieno conjugado modificado | | E | F | G | H |
| Viscosidad de Mooney del compuesto | | 86 | 83 | 81 | 74 |
| Contenido de goma unida (%) | | 74 | 71 | 68 | 67 |
| Propiedades físicas del vulcanizado | Resistencia a la tracción índice | 102 | 101 | 100 | 100 |
| | Resistencia a la abrasión índice | 117 | 113 | 107 | 100 |
| | Tan δ a 0°C (deformación del 1%) índice | 103 | 100 | 98 | 100 |
| | Tan δ a 50°C (deformación del 3%) índice | 77 | 87 | 95 | 100 |
| | $\Delta G'$ (deformación del 3%) índice | 58 | 70 | 92 | 100 |

5 Se descubrió, tal como se muestra en la tabla 9 y la tabla 10 mostradas anteriormente, que en la composición de polímeros a base de dieno conjugado modificado de los ejemplos 17 a 23 que utiliza las (muestras A a G) descrita anteriormente, incluso en el caso en el que la sílice y el negro de humo se mezclaran en cantidades casi iguales, el contenido de goma unida era grande, y el efecto Payne era pequeño, así que la dispersabilidad de la sílice era excelente; y tan δ a una temperatura elevada era baja, así que la pérdida por histéresis era pequeña, y la resistencia a la rodadura del neumático era baja, efectuando de este modo un excelente bajo consumo de combustible.

10 Se descubrió también que el bajo consumo de combustible y la resistencia al deslizamiento en mojado mostraban un excelente equilibrio.

15 Además, la resistencia a la abrasión y la resistencia a la tracción también eran buenas.

[Producción de un polímero de butadieno]

[Ejemplo 24: muestra L]

20 Un autoclave de 10 l de volumen interno equipado con un agitador y una camisa y capaz de ejercer un control sobre la temperatura se utilizó como reactor; 920 g de butadieno, 4.830 g de ciclohexano, y 0,017 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como sustancia polar, que habían sido limpiados, todos, de impurezas por adelantado, se cargaron en el reactor; y la temperatura dentro del reactor se mantuvo a 55°C.

25 El iniciador polifuncional a, preparado tal como se ha descrito anteriormente se alimentó al reactor, de modo que la cantidad alimentada se volvió 10,5 mmol en términos de la cantidad de litio añadida.

30 Una vez iniciada la reacción, debido a la generación de calor causada por la polimerización, la temperatura dentro del reactor comenzó a elevarse, y la temperatura final dentro del reactor alcanzó 84°C.

Una vez completada la reacción de polimerización, 5,25 mmol de 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina se añadieron al reactor para llevar a cabo la reacción de modificación en una condición de temperatura de 83°C durante 5 minutos.

35 Después de que se añadieron 2,1 g de un antioxidante (2,6-di-terc-butil-p-cresol: BHT) a la solución de polímero, el disolvente se eliminó mediante arrastre con vapor, y el resultante se sometió a un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un polímero de butadieno que tiene un componente modificado (muestra L).

40 Los resultados del análisis de la muestra L se muestran en la tabla 11 mostrada a continuación.

[Ejemplo 25 (muestra M) y ejemplo 26 (muestra N)]

45 Las clases de los iniciadores de la polimerización aniónicos polifuncionales descritos anteriormente, las cantidades de los mismos añadidas, y las cantidades de 2,2-bis(2-oxolanil)propano y 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina añadidas se alteraron tal como se muestra en la tabla 11 mostrada a continuación.

Otras condiciones fueron las mismas que en el ejemplo 24 para llevar a cabo la reacción de polimerización para obtener polímeros de butadieno que tenían un componente modificado (muestras M y N).

50 Los resultados del análisis de las muestras M y N se muestran en la tabla 11 mostrada a continuación.

[Ejemplo 27 (muestra O) y ejemplo 28 (muestra P)]

La clase del modificador se alteró, y otras condiciones fueron las mismas que en el ejemplo 25 para obtener polímeros de butadieno que tenían un componente modificado (muestra O y muestra P).

5 Los resultados del análisis de las muestras O y P se muestran en la tabla 12 mostrada a continuación.

[Producción de un polímero de estireno-butadieno para mezclar]

10 [Ejemplo de producción 1 (muestra Q)]

15 Un autoclave de 10 l de volumen interno equipado con agitador y camisa y capaz de ejercer un control sobre la temperatura se utilizó como reactor; 777 g de butadieno, 273 g de estireno, 4.800 g de ciclohexano, y 0,48 g de 2,2-bis(2-oxolanil)propano como sustancia polar, que habían sido limpiados, todos, de impurezas por adelantado, se cargaron en el reactor; y la temperatura dentro del reactor se mantuvo a 42 °C.

Una solución de ciclohexano que contenía 5,8 mmol de n-butillitio como iniciador de la polimerización se alimentó al reactor.

20 Una vez iniciada la polimerización, debido a la generación de calor causada por la polimerización, la temperatura dentro del reactor comenzó a elevarse, y la temperatura final dentro del reactor alcanzó 73 °C. Una vez completada la reacción de polimerización, 6,38 mmol de metanol se añadieron al reactor para finalizar la reacción.

25 Después de que se añadieron 2,1 g de un antioxidante (BHT) a la solución de polímero, el disolvente se eliminó mediante arrastre con vapor, y el resultante se sometió a un tratamiento de secado mediante un secador para obtener un copolímero de estireno-butadieno no modificado (muestra Q).

Los resultados del análisis de la muestra Q se muestran en la tabla 13 mostrada a continuación.

30 [Ejemplo de producción 2 (muestra R)]

La cantidad de n-butillitio se alteró a 7,5 mmol, y la cantidad de 2,2-bis(2-oxolanil)propano se alteró a 0,62 g.

35 Otras condiciones fueron las mismas que en el ejemplo de producción 1 para llevar a cabo la reacción de polimerización.

Una vez iniciada la polimerización, debido a la generación de calor causada por la polimerización, la temperatura dentro del reactor comenzó a elevarse, y la temperatura final dentro del reactor alcanzó 73 °C.

40 Una vez completada la reacción de polimerización, se añadieron 5,0 mmol de 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4-metilpiperazina al reactor para llevar a cabo la reacción de modificación en una condición de temperatura de 72 °C y durante 5 minutos para obtener un copolímero de estireno-butadieno que tenía un componente modificado (muestra R).

Los resultados del análisis de la muestra R se muestran en la tabla 13 mostrada a continuación.

45 En la tablas 11 a 13 mostradas a continuación, *1, 3, 5 y 6 indican los siguientes compuestos.

*1: 2,2-bis(2-oxolanil)propano

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

50 *5: 2-[3-(trimetoxisilil)propil]-1,3-dimetilimidazolidina

*6: [3-(dimetilamino)propil]trimetoxisilano

[Tabla 11]

| | | Ejemplo 24 | Ejemplo 25 | Ejemplo 26 | |
|-----------------------------------|-----|------------|------------|------------|------|
| No. de la muestra | | L | M | N | |
| Butadieno | (g) | 920 | 920 | 920 | |
| Estireno | (g) | - | - | - | |
| Clase de iniciador polifuncional | | a | b | c | |
| Cantidad añadida (cantidad de Li) | | (mmol) | 10,5 | 13,7 | 20,5 |
| n-Butillitio | | (mmol) | - | - | - |

| | | Ejemplo 24 | Ejemplo 25 | Ejemplo 26 |
|---|---------|------------|------------|------------|
| Cantidad de sustancia polar añadida*1 | (g) | 0,017 | 0,023 | 0,034 |
| Cantidad de modificador-1 añadida*3 | (mmol) | 5,25 | 6,93 | 10,25 |
| Cantidad de modificador-3 añadida*5 | (mmol) | - | - | - |
| Cantidad de modificador-4 añadida*6 | (mmol) | - | - | - |
| Proporción de modificación | (%) | 87 | 90 | 93 |
| Viscosidad de Mooney | | 58 | 62 | 65 |
| Cantidad de estireno unido | (%) | 0 | 0 | 0 |
| cantidad de 1,2-vinilo unido | (%) | 18 | 18 | 18 |
| Peso molecular promedio en peso (Mw) | (miles) | 421 | 428 | 434 |
| Peso molecular promedio en número (Mn) | (miles) | 298 | 288 | 279 |
| Mw/Mn | | 1,41 | 1,49 | 1,56 |
| Proporción del área del pico de peso molecular más bajo | (%) | 48 | 38 | 30 |

[Tabla 12]

| | | Ejemplo 27 | Ejemplo 28 |
|---|---------|------------|------------|
| No. de la muestra | | O | P |
| Butadieno | (g) | 920 | 920 |
| Estireno | (g) | - | - |
| Clase de iniciador polifuncional | | b | b |
| Cantidad añadida (cantidad de Li) | (mmol) | 13,7 | 13,7 |
| n-Butillitio | (mmol) | - | - |
| Cantidad de sustancia polar añadida*1 | (g) | 0,023 | 0,023 |
| Cantidad de modificador-1 añadida*3 | (mmol) | - | - |
| Cantidad de modificador-3 añadida*5 | (mmol) | 6,93 | - |
| Cantidad de modificador-4 añadida*6 | (mmol) | - | 6,93 |
| Proporción de modificación | (%) | 89 | 92 |
| Viscosidad de Mooney | | 64 | 66 |
| Cantidad de estireno unido | (%) | 0 | 0 |
| cantidad de 1,2-vinilo unido | (%) | 18 | 18 |
| Peso molecular promedio en peso (Mw) | (miles) | 431 | 443 |
| Peso molecular promedio en número (Mn) | (miles) | 292 | 302 |
| Mw/Mn | | 1,48 | 1,47 |
| Proporción del área del pico de peso molecular más bajo | (%) | 39 | 40 |

5

[Tabla 13]

| | | Ejemplo de producción 1 | Ejemplo de producción 2 |
|-----------------------------------|--------|-------------------------|-------------------------|
| No. de la muestra | | Q | R |
| Butadieno | (g) | 777 | 777 |
| Estireno | (g) | 273 | 273 |
| Clase de iniciador polifuncional | | - | - |
| Cantidad añadida (cantidad de Li) | (mmol) | - | - |
| n-Butillitio | (mmol) | 5,8 | 7,5 |

| | | Ejemplo de producción 1 | Ejemplo de producción 2 |
|---|---------|-------------------------|-------------------------|
| Cantidad de sustancia polar añadida*1 | (g) | 0,48 | 0,62 |
| Cantidad de modificador-1 añadida*3 | (mmol) | - | 5,00 |
| Cantidad de modificador-3 añadida*5 | (mmol) | - | - |
| Cantidad de modificador-4 añadida*6 | (mmol) | - | - |
| Proporción de modificación | (%) | - | 82 |
| Viscosidad de Mooney | | 48 | 50 |
| Cantidad de estireno unido | (%) | 26 | 26 |
| cantidad de 1,2-vinilo unido | (%) | 57 | 57 |
| Peso molecular promedio en peso (Mw) | (miles) | 373 | 283 |
| Peso molecular promedio en número (Mn) | (miles) | 359 | 232 |
| Mw/Mn | | 1,04 | 1,22 |
| Proporción del área del pico de peso molecular más bajo | (%) | 100 | 69 |

[Producción de composiciones de goma]

[Ejemplos 29 a 32, y Ejemplo comparativo 8]

5

Se obtuvieron composiciones de goma según las siguientes formulaciones donde las (muestras L a N) mostradas en la tabla 11 mostrada anteriormente se indicaron como el componente de polímero a base de dieno modificado (A) según la presente invención, y un polibutadieno alto-cis y (muestras Q y R) mostradas en la tabla 13 mostrada anteriormente se indicaron como componentes de polímero: diferentes del (A), como (B).

10

El componente de goma descrito a continuación era el total del componente (A) y el componente (B).

La proporción en masa del componente (A) y el componente (B) se muestran en la tabla 14 y la tabla 15 mostrada a continuación.

15

Componente de goma (el total del componente (A) y el componente (B)): 100,0 partes en masa
 Sílice (Ultrasil VN3, fabricado por Evonik Degussa GmbH): 75,0 partes en masa
 Negro de humo (Seast KH(N339), fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.): 5,0 partes en masa
 Agente de acoplamiento de silano (Si69, fabricado por Evonik Degussa GmbH): 7,5 partes en masa
 Aceite S-RAE (JOMO Proceso NC140, fabricado por Japan Energy Corp.): 37,5 partes en masa
 Óxido de zinc: 2,5 partes en masa
 Ácido esteárico: 2,0 partes en masa
 Antioxidante (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina): 2,0 partes en masa
 Azufre: 1,7 partes en masa
 Acelerador de vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida): 1,7 partes en masa
 Acelerador de vulcanización (difenilguanidina): 1,5 partes en masa
 El total: 236,4 partes en masa

20

25

30

La etapa de amasado, y la etapa de moldeo y vulcanización se llevaron a cabo como en el proceso de producción de las composiciones de goma en los ejemplos 9 a 16 y los ejemplos comparativos 4 a 6 descritos anteriormente.

Después de la vulcanización, se midieron las propiedades físicas de las composiciones de goma.

35

Los resultados de la medición de las propiedades físicas se muestran en la tabla 14 y la tabla 15 mostradas a continuación.

[Tabla 14]

| | | Ejemplo 29 | Ejemplo 30 | Ejemplo 31 |
|--|---|------------|------------|------------|
| Componente de goma (A) (partes en masa) | L | 30 | - | - |
| | M | - | 30 | - |
| | N | - | - | 20 |
| Componente de goma (B) (partes en masa) | Polibutadieno alto-cis | - | - | - |
| | Q | - | - | - |
| | R | 70 | 70 | 80 |
| Viscosidad de Mooney del compuesto | | 75 | 80 | 84 |
| Contenido de goma unida (%) | | 60 | 68 | 70 |
| Propiedades físicas del vulcanizado | Resistencia a la tracción índice | 100 | 98 | 97 |
| | Resistencia a la abrasión índice | 101 | 102 | 106 |
| | Tanδ a 0°C (deformación del 1%) índice | 104 | 106 | 105 |
| | Tanδ a 50°C (deformación del 3%) índice | 61 | 58 | 55 |

[Tabla 15]

5

| | | Ejemplo 32 | Ejemplo comparativo 8 |
|--|---|------------|-----------------------|
| Componente de goma (A) (partes en masa) | L | - | - |
| | M | 30 | - |
| | N | - | - |
| Componente de goma (B) (partes en masa) | Polibutadieno alto-cis | - | 30 |
| | Q | 70 | 70 |
| | R | - | - |
| Viscosidad de Mooney del compuesto | | 65 | 53 |
| Contenido de goma unida (%) | | 57 | 40 |
| Propiedades físicas del vulcanizado | Resistencia a la tracción índice | 100 | 100 |
| | Resistencia a la abrasión índice | 105 | 100 |
| | Tanδ a 0°C (deformación del 1%) índice | 103 | 100 |
| | Tanδ a 50°C (deformación del 3%) índice | 63 | 100 |

En la tabla 14 y la tabla 15, un polibutadieno alto-cis utilizado fue UBEPOL BR150, fabricado por UBE Industries, Ltd.

- 10 Tal como se muestra en la tabla 14 y en la tabla 15 mostradas anteriormente, se descubrió a partir de la baja tanδ a 50°C (pérdida baja por histéresis) que la composición de polímeros a base de dieno conjugado modificado en los Ejemplos 29 a 32 tenía una baja resistencia a la rodadura del neumático, y mostraba un excelente rendimiento de eficiencia de combustible.
- 15 Se descubrió, a partir de la elevada tanδ a 0°C, que la composición de polímeros a base de dieno conjugado modificado en los ejemplos 29 a 32 mostraba también un excelente rendimiento de resistencia al deslizamiento en mojado.

A partir de lo anterior, se ha descubierto que la composición de polímeros a base de dieno conjugado modificado según los presentes ejemplos mostraba un buen equilibrio entre el rendimiento de resistencia a la rodadura y el rendimiento de resistencia al deslizamiento en mojado, y tenía además una buena resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción.

[Ejemplos 33 a 37] y [ejemplo comparativo 9]

Se obtuvieron composiciones de goma, según las siguientes formulaciones, donde la muestra M mostrada en la tabla 11 mostrada anteriormente y las muestras O y P mostradas en la tabla 12 mostrada anteriormente se indicaron como el componente de polímero de dieno modificado, como el componente (A), según la presente invención, y un caucho natural y un polibutadieno alto-cis se indicaron como el componente (B).

El componente de goma descrito anteriormente era el total del componente (A) y el componente (B).

La proporción en masa del componente (A) y el componente (B) se muestran en la tabla 16 y la tabla 17 mostradas a continuación.

Componente de goma (el total del componente (A) y el componente (B)): 100,0 partes en masa

Sílice (Ultrasil VN3, fabricado por Evonik Degussa GmbH): 35,0 partes en masa

Negro de humo (Seast KH(N339), fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.): 15,0 partes en masa

Agente de acoplamiento de silano (Si69, fabricado por Evonik Degussa GmbH): 2,8 partes en masa

Aceite S-RAE (JOMO Proceso NC140, fabricado por Japan Energy Corp.): 20,0 partes en masa

Óxido de zinc: 3,0 partes en masa

Ácido esteárico: 2,0 partes en masa

Antioxidante (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina): 1,0 parte en masa

Azufre: 1,7 partes en masa

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

Acelerador de vulcanización (difenilguanidina): 1,0 parte en masa

El total: 183,0 partes en masa

La etapa de amasado, y las etapas de moldeo y vulcanización se llevaron a cabo como en el proceso de producción de las composiciones de goma en los ejemplos 9 a 16 y los ejemplos comparativos 4 a 6 descritos anteriormente.

Después de la vulcanización, se midieron las propiedades físicas de las composiciones de goma.

Los resultados de la medición de las propiedades físicas se muestran en las tablas 16 y 17 mostradas a continuación.

En esta evaluación, se utilizó un probador de viscoelasticidad (ARES), fabricado por Rheometrics Scientific Inc., y se midió G' (módulo de almacenamiento) a -20 °C de una pieza de ensayo vulcanizada a una frecuencia de 10 Hz y una deformación del 0,1% en un modo de torsión, y se utilizó como un índice para el rendimiento a baja temperatura.

Un valor de índice más pequeño indica un mejor rendimiento a baja temperatura.

[Tabla 16]

| | | Ejemplo 33 | Ejemplo 34 | Ejemplo 35 |
|---|---|------------|------------|------------|
| Componente de goma (A) (partes en masa) | M | 50 | - | - |
| | O | - | 50 | - |
| | P | - | - | 50 |
| Componente de goma (B) (partes en masa) | Caucho natural | 50 | 50 | 50 |
| | Polibutadieno alto-cis | - | - | - |
| Viscosidad de Mooney del compuesto | | 68 | 66 | 69 |
| Contenido de goma unida (%) | | 66 | 63 | 62 |
| | Resistencia a la tracción índice | 101 | 100 | 102 |
| | Resistencia a la abrasión índice | 108 | 105 | 101 |
| | G' a -20 °C (deformación del 0,1%) índice | 96 | 97 | 99 |
| | Tanδ a 50 °C (deformación del 3%) índice | 65 | 68 | 72 |

[Tabla 17]

| | | Ejemplo 36 | Ejemplo 37 | Ejemplo comparativo 9 |
|---|--|------------|------------|-----------------------|
| Componente de goma (A) (partes en masa) | M | 100 | 50 | - |
| | O | - | - | - |
| | P | - | - | - |
| Componente de goma (B) (partes en masa) | Caucho natural | - | - | 50 |
| | Polibutadieno alto-cis | - | 50 | 50 |
| Viscosidad de Mooney del compuesto | | 83 | 65 | 45 |
| Contenido de goma unida (%) | | 69 | 57 | 38 |
| Propiedades físicas del vulcanizado | Resistencia a la tracción índice | 92 | 103 | 100 |
| | Resistencia a la abrasión índice | 93 | 110 | 100 |
| | G' a -20°C (deformación del 0,1%) índice | 93 | 92 | 100 |
| | Tanδ a 50°C (deformación del 3%) índice | 51 | 63 | 100 |

5 En la tabla 16 y la tabla 17, un polibutadieno alto-cis utilizado fue UBEPOL BR150, fabricado por UBE Industries, Ltd., y un caucho natural utilizado fue RSS#3.

10 Tal como se muestra en la tabla 16 y la tabla 17 mostradas anteriormente, se descubrió a partir de la baja tanδ a 50°C (pérdida por histéresis baja) que la composición de polímeros a base de dieno conjugado modificado en los ejemplos 33 a 37 tenía una baja resistencia a la rodadura del neumático, y mostraba un excelente rendimiento de eficiencia de combustible.

15 Se confirmó a partir del bajo G' a -20°C que la composición de polímeros a base de dieno conjugado modificado en los ejemplos 33 a 37 también mostraba un excelente rendimiento a baja temperatura.

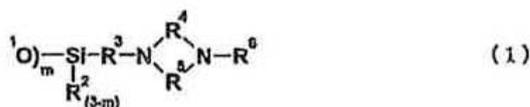
20 A partir de lo anterior, se ha descubierto que la composición de polímeros a base de dieno conjugado modificado en los ejemplos 33 a 37 mostraba un buen equilibrio entre el rendimiento de resistencia a la rodadura y el rendimiento a baja temperatura, y además tenía una buena resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción.

Aplicabilidad Industrial

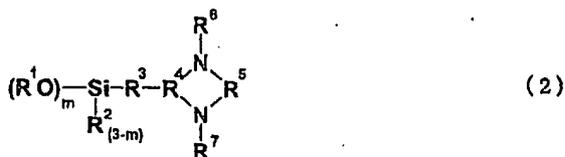
25 Composiciones del polímero a base de dieno conjugado modificado según la presente invención en combinación con cargas inorgánicas tienen aplicabilidad industrial en los sectores de guarniciones interiores y exteriores de automóviles, aisladores de vibración de goma, cinturones, calzado, espumas, diversos tipos de piezas industriales, aplicaciones en neumáticos y similares.

REIVINDICACIONES

1. Polímero a base de dieno conjugado modificado, que tiene un grupo sililo sustituido por uno o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno en los extremos de la cadena del polímero a base de dieno conjugado, obteniéndose el polímero a base de dieno conjugado modificado polimerizando un compuesto de dieno conjugado, o copolimerizando un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático, utilizando un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional preparado a partir de un compuesto polivinílico aromático y un compuesto de organolitio en un intervalo de una proporción molar (compuesto polivinílico aromático/compuesto de organolitio) de 0,05 a 1,0, para obtener el polímero a base de dieno conjugado, y haciendo reaccionar un extremo de polímero vivo del polímero a base de dieno conjugado con un compuesto que tiene un grupo sililo sustituido por dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno.
2. Polímero a base de dieno conjugado modificado, según la reivindicación 1, en el que la proporción de modificación determinada mediante la cantidad adsorbida sobre una columna de medición por cromatografía de permeación en gel utilizando una columna rellena de partículas de sílice es del 78% en masa o más.
3. Polímero a base de dieno conjugado modificado, según la reivindicación 1 o 2, en el que una proporción molar del compuesto polivinílico aromático con respecto al compuesto de organolitio está en un intervalo de 0,1 a 0,45.
4. Polímero a base de dieno conjugado modificado, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto que tiene el grupo sililo sustituido por dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno, se representa mediante la siguiente fórmula (1):



- en la que cada uno de R^1 y R^2 representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo; R^3 representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R^4 y R^5 , pueden ser iguales o diferentes entre sí, representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y forman una estructura de anillo de 5 o más miembros junto con dos N adyacentes; R^6 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo sustituido por un heteroátomo que no tiene ningún hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido; y m es un número entero de 2 o 3, o, mediante la siguiente fórmula (2):

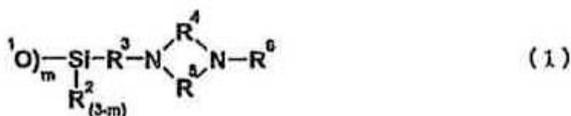


- en la que las definiciones de R^1 a R^6 y m son las mismas que en la fórmula (1) descrita anteriormente; y R^7 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que puede estar sustituido por un heteroátomo que no tiene ningún hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido.
5. Polímero a base de dieno conjugado modificado, según la reivindicación 1, en el que en medición por cromatografía de permeación en gel utilizando una columna rellena de gel poliestirénico, el área del pico en el lado del peso molecular más bajo supone del 20 al 50% de un área de un cromatograma completo; y una proporción de modificación determinada por una cantidad adsorbida sobre una columna utilizada en medición por cromatografía de permeación en gel utilizando una columna rellena de partículas de sílice es del 78% en masa o más.
6. Procedimiento para producir un polímero a base de dieno conjugado modificado, que comprende las etapas de: hacer reaccionar un compuesto polivinílico aromático con un compuesto de organolitio para preparar un iniciador de la polimerización aniónico polifuncional en un intervalo de una proporción molar del compuesto polivinílico aromático con respecto al compuesto de organolitio de 0,05 a 1,0; polimerizar un compuesto de dieno conjugado, o copolimerizar un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático utilizando el iniciador de la polimerización aniónico polifuncional, para obtener un polímero a base de dieno conjugado; y hacer reaccionar un extremo de polímero vivo del polímero a base de dieno conjugado con un compuesto que tiene

un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno.

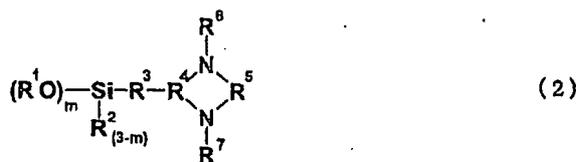
5 7. Procedimiento para producir el polímero a base de dieno conjugado modificado, según la reivindicación 6, en el que la proporción molar del compuesto polivinílico aromático con respecto al compuesto de organolitio está en un intervalo de 0,1 a 0,45.

10 8. Procedimiento para producir el polímero a base de dieno conjugado modificado, según la reivindicación 6 o 7, en el que el compuesto que tiene un grupo sililo sustituido con dos o más grupos alcoxi, y uno o más átomos de nitrógeno se representa mediante la siguiente fórmula (1):



15 en la que cada uno de R^1 y R^2 representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo; R^3 representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R^4 y R^5 , pueden ser iguales o diferentes entre sí, representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y forman una estructura de anillo de 5 o más miembros junto con dos N adyacentes; R^6 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo sustituido por un heteroátomo que no tiene ningún hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido; y m es un número entero de 2 o 3,

20 o, mediante la siguiente fórmula (2):



25 en la que las definiciones de R^1 a R^6 y m son las mismas que en la fórmula (1) descrita anteriormente; y R^7 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que puede estar sustituido por un heteroátomo que no tiene ningún hidrógeno activo y que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo sililo triorgano-sustituido.

30 9. Composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, que comprende de 0,5 a 300 partes en masa de una carga inorgánica a base de sílice con respecto a 100 partes en masa de un componente de goma que comprende 20 partes en masa o más de polímero a base de dieno conjugado modificado, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

35 10. Composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la reivindicación 9, que comprende además de 0,5 a 100 partes en masa de negro de humo con respecto a 100 partes en masa del componente de goma que comprende 20 partes en masa o más del polímero a base de dieno conjugado modificado.

40 11. Composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según la reivindicación 9 o 10, en la que la carga inorgánica a base de sílice tiene un área superficial específica de adsorción de nitrógeno de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ o más.

12. Neumático que comprende la composición de polímero a base de dieno conjugado modificado, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.