

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 530**

51 Int. Cl.:

C08K 5/54 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 83/10 (2006.01)

C08G 77/442 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2011 PCT/US2011/068186**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12092595**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2011 E 11853033 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2658898**

54 Título: **Polímeros acoplados y métodos para preparar los mismos**

30 Prioridad:

31.12.2010 US 201061429057 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YAN, YUAN-YONG

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 610 530 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros acoplados y métodos para preparar los mismos

Referencia cruzada con solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud internacional reivindica prioridad y el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE.UU. no. 61/429.057, presentada el 31 de diciembre de 2010.

Antecedentes de la invención

Los artículos de caucho tales como bandas de rodadura para neumáticos se fabrican a menudo a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales de refuerzo tales como, por ejemplo, negro de carbón en forma de partículas y sílice; véase, p. ej., *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 13ª edición (1990), págs. 603-04.

10 Una buena tracción y resistencia a la abrasión son consideraciones primordiales para las bandas de rodadura para neumáticos; sin embargo, las preocupaciones por la eficiencia del combustible de los vehículos a motor argumentan a favor de una minimización de su resistencia a la rodadura, que se correlaciona con una reducción en la histéresis y la acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. (Una reducción en la histéresis está asociada habitualmente con una disminución en el valor de $\tan \delta$ a una temperatura elevada, p. ej.,
15 50°C o 60°C, mientras que un buen rendimiento de tracción en húmedo se considera habitualmente que está asociado con un aumento en el valor de $\tan \delta$ a una baja temperatura, por. ej., 0°C.)

La histéresis reducida y la tracción son, en gran medida, consideraciones competitivas:

20 las bandas de rodadura fabricadas a partir de composiciones diseñadas para proporcionar buena tracción en carretera presentan normalmente resistencia mejorada a la rodadura y viceversa. De forma típica se eligen carga(s), polímero(s) y aditivos con el fin de proporcionar un compromiso o equilibrio aceptable de estas propiedades. Asegurar que la(s) carga(s) de refuerzo está(n) bien dispersada(s) a lo largo del(de los) material(es) elastomérico(s) mejora por un lado la capacidad de elaboración y por otro actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de cargas puede mejorarse aumentando su interacción con el(los) elastómero(s), lo que habitualmente da como resultado reducciones en la histéresis (véase más arriba). Los ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen la mezcla
25 a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación superficial de materiales de formación de compuestos, injerto superficial y modificaciones químicas del polímero, típicamente en un extremo de los mismos.

30 Con frecuencia se usan diversos materiales elastoméricos en la fabricación de vulcanizados, como, por ejemplo, componentes de neumáticos. Además del caucho natural, algunos de los utilizados con mayor frecuencia incluyen el polibutadieno alto-cis, a menudo fabricado mediante procedimientos que emplean catalizadores, y fundamentalmente interpolímeros de estireno/butadieno aleatorios, a menudo fabricados mediante procedimientos que emplean iniciadores aniónicos. A menudo, las funcionalidades que pueden incorporarse en el polibutadieno alto-cis no pueden incorporarse en los interpolímeros estireno/butadieno iniciados aniónicamente y viceversa.

35 Normalmente, los polímeros fabricados mediante técnicas de iniciación aniónicas se acoplan antes de su uso. El acoplamiento puede realizarse haciendo reaccionar dos o más cadenas poliméricas (carbaniónicas) vivas con un agente de acoplamiento al final, o cerca del final, de la polimerización. El acoplamiento puede mejorar la capacidad de procesamiento de tales polímeros y, en al menos algunos casos, proporciona características de rendimiento de uso final mejoradas; por ejemplo, las bandas de rodadura de neumáticos que incorporan algunos polímeros acoplados a estaño muestran resistencia al desgaste y a la rodadura mejoradas con respecto a bandas
40 de rodadura que incorporan polímeros similares pero no acoplados.

45 Los agentes de acoplamiento que se emplean comúnmente incluyen tetraháluros de silicio o estaño, p. ej., SnCl_4 , SiCl_4 , etc. Tales compuestos pueden reaccionar hasta con cuatro cadenas poliméricas. Tal estequiometría perfecta es deseable pero raramente se consigue, sin embargo, debido a algunas de las moléculas del agente de acoplamiento puede acabar reaccionando con menos de un número estequiométrico de cadenas poliméricas vivas. El aumento de la cantidad de agente de acoplamiento puede dar como resultado que cada molécula de agente de acoplamiento tenga una cantidad inferior a la estequiométrica de cadenas poliméricas vivas unidas a la misma, mientras que la disminución de la cantidad de agente de acoplamiento puede dar como resultado que algunas cadenas poliméricas vivas permanezcan sin acoplar. Es deseable maximizar la cantidad de cadenas poliméricas unidas a cada compuesto de agente de acoplamiento mientras se minimiza el número de cadenas poliméricas libres (no acopladas).

50 Para complicar lo anterior está el hecho de que la eficiencia de muchos tipos de agentes de acoplamiento se ve afectada por la identidad y cantidad de compuesto o compuestos polares usados en la polimerización (con el propósito de modificar la microestructura del polímero y, en consecuencia, sus propiedades de rendimiento). Las eficacias de acoplamiento en procesos discontinuos que incluyen modificadores polares están típicamente en el orden del 50-60%, observándose eficacias incluso más bajas en procesos continuos. Véase la Patente de EE.UU. No: 6.489.403 para un método propuesto para superar o mejorar esta reducción en la eficiencia.
55

Las reacciones de acoplamiento eliminan la posibilidad de funcionalización tras polimerización de polímeros vivos. Por tanto, para proporcionar tales polímeros con funcionalidad terminal, se emplean habitualmente los llamados iniciadores funcionales; véanse, p. ej., las patentes de EE.UU. Nos. 6.020.430 y 6.558.805 para dos tentativas a este respecto.

5 El documento WO 2006/047328 desvela un método que comprende las etapas a) y b) de la presente reivindicación 1. Se usan iniciadores funcionalizados, así como siloxanos cíclicos para modificar extremos de la cadena.

Sumario

10 En el presente documento se proporcionan métodos para acoplar cadenas poliméricas. Antes de la reacción de acoplamiento, algunas o todas las cadenas poliméricas carbaniónicas se proporcionan en un extremo con el radical de al menos un, preferiblemente solo uno, polisiloxano cíclico. La estructura de este intermedio, cadena polimérica viva terminalmente funcional se muestra más adelante en la fórmula general (V).

Algunas, normalmente todas, las cadenas poliméricas incluyen unidades méricas de polieno. En determinadas realizaciones, los polienos pueden ser dienos conjugados. El polímero que contiene meros de polieno puede ser sustancialmente lineal.

15 También se proporcionan composiciones, incluyendo vulcanizados, que incluyen cargas en forma de partículas y polímeros acoplados, puesto que son métodos para proporcionar y usar tales composiciones. Una de tales composiciones incluye cargas en forma de partículas que incluyen negro de carbón y menos del 50% (en peso) de sílice.

20 Otros aspectos de la invención serán evidentes para el técnico con una habilidad habitual, a partir de la siguiente descripción detallada. Para ayudar en la comprensión de dicha descripción, se proporcionan determinadas definiciones inmediatamente a continuación, y éstas están destinadas a aplicarse a todo lo largo a menos que el texto circundante indique explícitamente una intención contraria:

“Polímero” significa el producto de polimerización de uno o más monómeros, y es inclusivo de homo-, co-, ter-, tetra-polímeros, etc.;

25 “mero” o “unidad mérica” significa aquella porción de un polímero obtenida a partir de una sola molécula reaccionante (p. ej., meros de etileno tiene la fórmula general $-CH_2CH_2-$);

“copolímero” significa un polímero que incluye unidades méricas procedentes de dos agentes reaccionantes, típicamente monómeros, y es inclusivo de copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto, etc.;

“interpolímero” significa un polímero que incluye unidades méricas obtenidas a partir de al menos dos reaccionantes, típicamente monómeros, y es inclusivo de copolímeros, terpolímeros, tetra-polímeros, y similares;

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

“enlazado directamente” significa unido covalentemente sin ninguna intervención de átomos o grupos;

“polieno” significa una molécula, típicamente un monómero, con al menos dos dobles enlaces situados en la porción o cadena más larga del mismo, y específicamente es inclusivo de dienos y trienos;

35 “polidieno” significa un polímero que incluye unidades méricas de uno o más dienos;

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

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

40 “sistema de anillos” significa un solo anillo o dos o más anillos condensados o anillos engarzados mediante un solo enlace, con la condición de que cada anillo incluya insaturación;

“extremo” significa un extremo de una cadena polimérica;

“activo terminalmente” significa un polímero con un extremo vivo; y

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

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

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

Lo siguiente describe el acoplamiento de cadenas poliméricas (carbaniónicas) vivas después de funcionalización terminal con uno o más polisiloxanos cíclicos. Los polímeros incluyen al menos un, algunas veces solo un, resto terminal resultante de la unión del polisiloxano cíclico, es decir, una unidad terminal que es el radical de un polisiloxano cíclico.

- 5 Los polímeros incluyen unidades méricas obtenidas a partir de polienos, particularmente dienos y trienos (p. ej., mirceno). Los polímeros ilustrativos incluyen dienos C_4 - C_{12} , en particular dienos conjugados, tales como, pero sin limitación, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-cod-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno.

- 10 Los polienos pueden incorporarse en cadenas poliméricas de más de una manera. Especialmente para aplicaciones de bandas de rodadura para neumáticos, puede ser deseable controlar esta manera de incorporación. Puede ser deseable una cadena polimérica con una microestructura 1,2 global, dada como un porcentaje numérico basado en el contenido de polieno total, del ~10 al ~80%, opcionalmente del ~25 al ~65%. Un polímero que tiene una estructura 1,2 global de no más del ~50%, típicamente no más del ~45%, más típicamente no más del ~40%, incluso más típicamente no más del ~35%, y comúnmente no más del ~30%, basado en el contenido de polietileno total, se considera que es "sustancialmente lineal".
- 15 Para determinadas aplicaciones de uso final, sin embargo, puede ser deseable mantener el contenido de engarces 1,2 incluso más bajo -por ejemplo, a menos del ~7%, menos del 5%, menos del 2% o menos del 1% -.

- 20 Dependiendo del uso final pretendido, una o más de las cadenas poliméricas pueden incluir grupos aromáticos pendientes, que pueden proporcionar, por ejemplo, incorporación completa de unidades méricas obtenidas a partir de compuestos aromáticos de vinilo, en particular los compuestos aromáticos de vinilo C_8 - C_{20} , tales como estireno, α -metil estireno, p -metil estireno, los vinil toluenos, los vinil naftalenos, y similares. Cuando se usan junto con uno o más polienos, las unidades méricas con grupos aromáticos pendientes pueden constituir del ~1 al ~50%, del ~10 al ~45% o del ~20 al ~35%, de la cadena polimérica; la microestructura de tales interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades méricas obtenidas a partir de cada tipo de monómero constituyente no forman bloques y, en su lugar, se incorporan de una manera esencialmente no repetitiva. La microestructura
- 25 aleatoria puede proporcionar beneficio particular en determinadas aplicaciones de uso finales, tales como, por ejemplo, composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura para neumáticos.

Los elastómeros ilustrativos incluyen interpolímeros de uno o más polienos y estirenos tales como, p. ej., poli(estireno/butadieno), también conocidos como SBR.

- 30 El peso molecular promedio numérico (M_n) del polímero típicamente es tal que una muestra inactivada muestra una viscosidad Mooney de goma ($ML_4/100^\circ C$) de ~2 a ~150, más comúnmente de ~2,5 a ~125, e incluso más comúnmente de ~5 a ~100, y lo más comúnmente de ~10 a ~75.

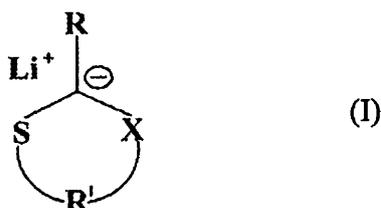
- 35 Los tipos anteriores de polímeros pueden prepararse por polimerización de emulsión o polimerización de solución, proporcionando esta última mayor control con respecto a propiedades tales como aleatoriedad o microestructura. Se han realizado polimerizaciones de solución desde aproximadamente mediados del siglo 20, por lo que los aspectos generales de las mismas son conocidos para los técnicos con una habilidad habitual; sin embargo, aquí se proporcionan determinados aspectos por conveniencia o referencia.

Los disolventes de polimerización útiles incluyen diversos alcanos C_5 - C_{12} cíclicos y acíclicos, así como sus derivados alquilados, determinados compuestos aromáticos líquidos, y mezclas de los mismos. El experto de la técnica conoce otras opciones y combinaciones útiles de disolventes.

- 40 La polimerización de solución implica típicamente un iniciador, tal como un compuesto de organolitio, en particular compuestos de alquil litio. Los ejemplos de iniciadores de organolitio incluyen N-litio-hexametiliminina; n-butillitio; tributilestano litio; compuestos de didialquilamino-litio, tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio, dibutilaminolitio y similares; compuestos de didialquilaminoalícil litio, tales como dietilaminopropillitio; y aquellos compuestos de tridialquil estano litio que implican grupos alquilo C_1 - C_{12} , preferiblemente C_1 - C_4 .

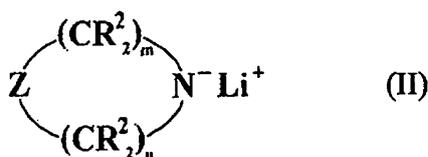
- 45 Los llamados iniciadores funcionalizados también pueden ser útiles y, en al menos algunos casos, preferidos. Estos se llegan a incorporar en la cadena polimérica, proporcionando así un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Ejemplos de tales materiales incluyen ariltioacetales litiados (véase, p. ej., la patente de EE.UU. No: 7.153.919) y los productos de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N tales como aldiminas, cetiminas, aminas secundarias, etc., sustituidas, de forma opcional que se han hecho reaccionar previamente con un compuesto tal como diisopropenilbenceno (véanse, p. ej., las patentes de EE.UU. No. 5.153.159 y 5.567.815).
- 50

Otros iniciadores funcionales potencialmente útiles incluyen compuestos cíclicos que contienen átomos de azufre, tales como aquellos descritos en la patente de EE.UU. 7.612.144, que se definen mediante la fórmula general



donde R es un grupo trialkilsililo C₁-C₆, grupo alquilo C₁-C₂₀, grupo cicloalquilo C₄-C₂₀, grupo arilo C₆-C₂₀ sustituido o no sustituido, o un grupo tienilo, furilo o piridilo; R' es un grupo alquilenos C₂-C₆; y X es S, O o NR, definiéndose R como antes.

5 También son potencialmente útiles como iniciadores funcionales, compuestos cíclicos, tales como los descritos en la publicación de patente de EE.UU. No. 2011/0009583 (publicación de patente internacional WO 2009/117329), definidos por la fórmula general



10 donde cada R² es independientemente H o un grupo alquilo C₁-C₆; m es un número entero de 0 a 4 inclusive y n es un número entero de 1 a 4 inclusive, con la condición de que m + n ≥ 2; y Z es NR³, PR⁴, SiR⁴R⁵, SnR⁴R⁵ o CR⁴R⁶, en los que R³ es un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido que está exento de átomos de hidrógeno activos (pero que puede incluir opcionalmente al menos un átomo de N, P, O, S, Si o Sn), R⁴ es un grupo R³ que incluye al menos un átomo de N, P, O, S, Si o Sn, R⁵ es un grupo alquilo C₁-C₆, y R⁶ es R² o, junto con R⁴ y el átomo de C al que está enlazado, forma un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido.

15 También son potencialmente útiles como iniciadores funcionales, compuestos tales como los que se describen en la publicación de patente de EE.UU. 2010/0286348 A1, definidos por la fórmula general

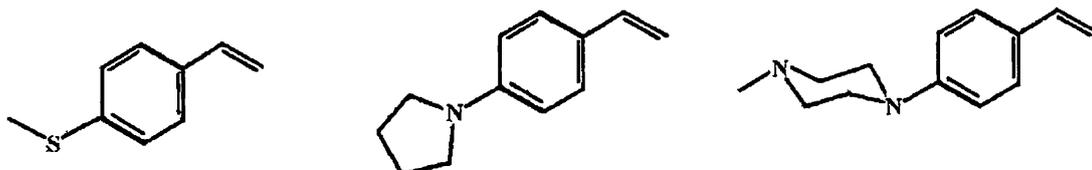


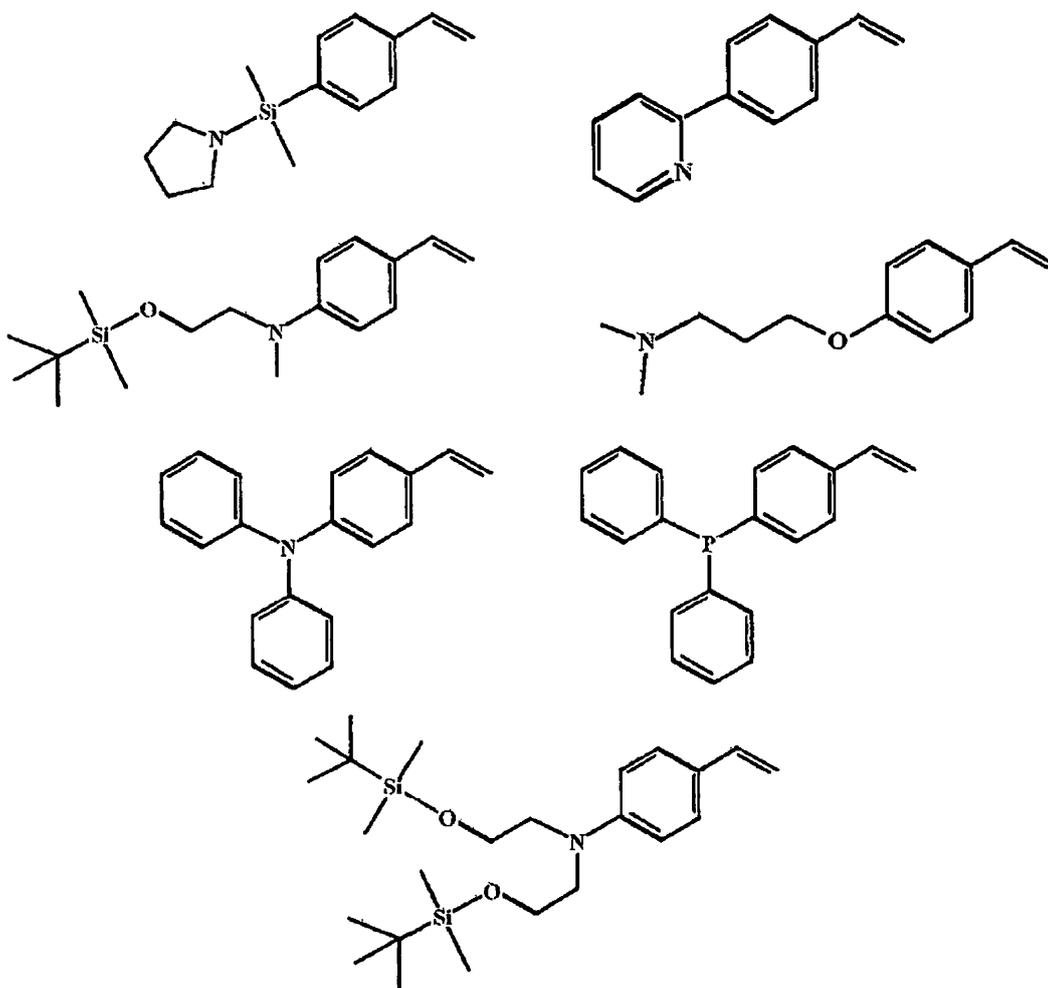
20 donde M es un átomo de metal alcalino, preferiblemente Li, Na o K; R⁷ es un grupo arilo sustituido o no sustituido (que puede ser un solo grupo de tipo fenilo o un sistema de anillos) que tiene al menos un grupo sustituyente OR⁸ donde cada R⁸ es un grupo protector hidrolizable que también es no reactivo hacia M; A es un enlace simple o un grupo alquilenos (acíclico o cíclico) o arileno sustituido o no sustituido; y Q es un grupo enlazado a M a través de un átomo de C, N o Sn.

También son potencialmente útiles como iniciadores funcionales, compuestos cíclicos tales como los descritos en la publicación de patente internacional WO 2011/008501, definidos por la fórmula general

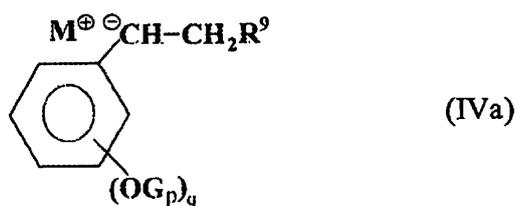


25 donde M se define de la manera anterior; R⁹ es un grupo hidrocarbilo, tal como, por ejemplo, un grupo alquilo (típicamente alquilo C₂-C₁₀), cicloalquilo (típicamente cicloalquilo C₂-C₁₀) o arilo; y R¹⁰ es un grupo R⁷ o un grupo fenilo sustituido en la posición para con un grupo lineal o cíclico que contiene al menos un átomo de O, S, N, P o Si. El último puede proporcionarse haciendo reaccionar un compuesto que contiene un átomo de metal alcalino (es decir, R⁹M) con un compuesto estirénico para sustituido, tal como, por ejemplo,





Ejemplos específicos de compuestos dentro de la clase definida por la fórmula (IV) particularmente adecuados para su uso como iniciadores para polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, donde R^{10} es un grupo R^7 , tienen la fórmula general



5 donde M y R^9 se definen como anteriormente, cada G_p es independientemente un grupo protector, y q es un número entero de 1 a 5 inclusive.

Lo anterior está destinado a ser representativo de los tipos de iniciadores funcionales que pueden usarse en determinados aspectos del presente método.

10 La cantidad de iniciador empleada puede variar ampliamente dependiendo del iniciador particular y las características deseadas del polímero resultante. Para cada 100 g de monómero presente, se emplea iniciador suficiente para proporcionar de ~0,1 a ~100 mmoles de átomo de metal alcalino, típicamente de ~0,33 a ~10 mmoles de átomo de metal alcalino.

15 En polimerizaciones de solución, puede aumentarse tanto la aleatorización como el contenido de vinilo (es decir, microestructura 1,2) a través de la inclusión de un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo de la cantidad, por ejemplo, de la cantidad de contenido en vinilo deseada, el nivel de monómero distinto de polieno empleado, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos con un heteroátomo que

tiene un par de electrones no enlazados (p. ej., O o N). Los ejemplos incluyen dialquil éteres de mono- y oligo-dialquilen glicoles; éteres corona; aminas terciarias, tales como tetrametiletilen diamina; THF; oligómeros de THF; oxolanil alcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, p. ej., la patente de EE.UU. No. 4.429.091), tales como 2,2-bis(2'-tetrahidro-furil)propano, di-piperidil etano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico; y tributilamina.

Aunque el experto en la técnica ordinario comprende las condiciones que se emplean típicamente en polimerización de solución, se proporciona una descripción representativa para conveniencia del lector. Lo siguiente se basa en un proceso discontinuo, aunque una ampliación de esta descripción, por ejemplo, procesos semidiscontinuos o continuos, está dentro de la capacidad del experto en la técnica ordinario.

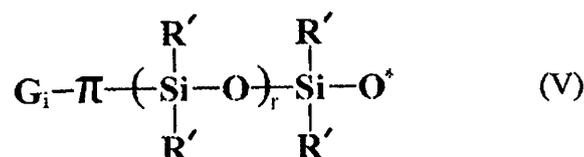
La polimerización de disolución empieza de forma típica cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que con frecuencia se añaden como parte de una solución o mezcla; alternativamente, se pueden añadir al iniciador uno o varios monómeros y un coordinador. El procedimiento se realiza de forma típica en condiciones anaerobias, anhidras. Los reaccionantes pueden calentarse a una temperatura de hasta ~150°C y agitarse. Una vez alcanzado un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se tiene que reservar únicamente para polimerizaciones, se retira la mezcla de reacción a un recipiente de post-polimerización para funcionalización y/o enfriamiento rápido. En este punto, la mezcla de reacción se conoce habitualmente como "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente alta.

Generalmente, los polímeros preparados de acuerdo con técnicas aniónicas pueden tener un M_n de ~50.000 a ~500.000 Daltons, aunque en determinadas realizaciones el peso molecular promedio numérico puede variar de ~75.000 a ~250.000 Daltons o incluso de ~90.000 a ~150.000 Daltons.

El proceso de polimerización descrito anteriormente de manera ventajosa da como resultado cadenas poliméricas que poseen terminales reactivos (vivos), que pueden someterse a una o más reacciones adicionales, que pueden mejorar la interacción entre las cadenas poliméricas y cargas en forma de partículas en composiciones de caucho, mejorando así las propiedades mecánicas y dinámicas de vulcanizados hecho a partir de los mismos.

Una reacción tal se logra introduciendo un polisiloxano cíclico en un recipiente que contiene un polímero vivo. (El término "recipiente" puede ser el reactor en el que se realiza la polimerización o, si se desea, un depósito en el que se haya transferido el cemento polimérico). Son ejemplos de polisiloxanos cíclicos que pueden usarse en esta reacción aquellos que pueden liberar hasta 6, preferiblemente de 3 a 4, unidades de repetición de siloxano. También se prefieren aquellos donde al menos algunos, preferiblemente todos los átomos de Si están sustituidos con un sustituyente orgánico C_1-C_6 (preferiblemente hidrocarbilo), preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_3 . Se prefieren particularmente debido a la disponibilidad y coste, hexametilciclotrisiloxano (H-3S) y octametilciclotetrasiloxano (O-4S).

El producto de la reacción anterior puede representarse como



donde G_i representa el radical de un iniciador funcional; π representa una cadena polimérica que incluye meros de polieno; cada R' es independientemente un sustituyente orgánico C_1-C_6 ; y $r \geq 2$, típicamente $2 \leq r \leq 19$, y preferiblemente $2 \leq r \leq 7$. En algunas realizaciones, el radical de sólo un siloxano cíclico individual queda unido a la cadena de polímero que, en el caso de H-3S y O-4S, da como resultado $r = 2$ o $r = 3$, respectivamente. En estas situaciones, las unidades de repetición de siloxano constituyen una proporción relativamente menor de la cadena polimérica global; en general, las unidades de repetición de siloxano tienen típicamente un peso molecular colectivo de no más de ~400 g/mol, más típicamente no más de ~360 g/mol, incluso más típicamente no más de ~340 g/mol, y de la manera más común no más de ~320 g/mol.

No se creen necesarias ningunas condiciones de reacción particularmente inusuales para completar la reacción anterior, es decir, las condiciones usadas para proporcionar el polímero vivo típicamente son adecuadas para abrir el anillo de la estructura cíclica y permitir que el radical resultante se una al extremo polimérico. Las temperaturas a las cuales puede realizarse esta reacción varían generalmente de ~45°C a ~80°C, típicamente entre ~50°C y ~75°C; pueden encontrarse condiciones ejemplares más detalladas más adelante en los ejemplos.

El radical de un polisiloxano cíclico proporciona un resto terminal aniónico capaz de reacción adicional. En el presente caso, pueden acoplarse cadenas poliméricas con funcionalidades terminales obtenidas a partir de (es decir, que son radicales de) uno o más polisiloxanos cíclicos mediante reacción con cualquiera de una diversidad de compuestos, tales como polihaluros metálicos, alcóxidos metálicos, silanos, poliisocianatos, y similares; muchos compuestos específicos que ejemplifican los tipos de clases potencialmente útiles se exponen en los

ejemplos siguientes. Algunos de estos están exentos de átomos de halógeno, y estos forman una clase preferida de agentes de acoplamiento. Otros están exentos de grupos alcoxi, y estos constituyen otra clase específica.

5 La reacción de un agente de acoplamiento con una macromolécula según se define por la fórmula (V) puede suceder a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas y presiones, y las condiciones usadas en las etapas anteriores son típicamente adecuadas del mismo modo para esta reacción. Esta reacción puede suceder en el mismo recipiente o en recipientes diferentes, como el empleado para la etapa anterior.

10 La cantidad de agente de acoplamiento empleada en la etapa de reacción de acoplamiento es típicamente una proporción estequiométrica (p. ej., de 1:2 hasta 1: z donde z es la valencia del átomo implicado en la reacción de acoplamiento) en base a la cantidad de iniciador empleado en la polimerización, que generalmente se correlaciona con la cantidad de cadenas poliméricas (carbaniónicas) vivas disponibles. Donde menos de z cadenas poliméricas están unidas al radical de agente de acoplamiento, las valencias restantes pueden estar ocupadas por cualquiera de una diversidad de grupos (p. ej., (ciclo)alquilo, arilo, hidroxilo, amina, etc.) o incluso por otro radical de agente de acoplamiento, típicamente mediante un heteroátomo intermedio (p. ej., O o S).

15 Aunque típicamente no se necesitan, si se desea, pueden realizarse inactivaciones agitando un compuesto que contiene un átomo de hidrógeno activo, tal como un alcohol o un ácido, en el cemento polimérico durante hasta ~120 minutos a temperaturas de ~25°C a ~150°C.

El disolvente puede retirarse del cemento polimérico inactivado por cualquiera de una diversidad de técnicas, tales como secado en tambor, secado en extrusora, secado al vacío o similares, que pueden combinarse con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolvatación térmica; si se realiza coagulación, puede ser deseable un secado en horno.

20 El polímero resultante puede utilizarse en un compuesto típico para bandas de rodadura o puede mezclarse con cualquier tipo de caucho típico para bandas de rodadura, incluyendo caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados, tales como, p. ej., uno o más de homo- e interpolímeros que incluyen simplemente unidades méricas derivadas de polieno (p. ej., poli(butadieno), poli(isopreno), y copolímeros que incorporan butadieno, isopreno, SBR, caucho de butilo, neopreno, EPR, EPDM, acrilonitrilo/caucho de butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, EVA, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno, y similares. Cuando se mezclan uno o varios polímeros funcionalizados con uno o varios cauchos convencionales, las cantidades pueden variar del ~5 al ~99% del caucho total, y el resto lo constituye(n) el (los) caucho(s) convencional(es). La cantidad mínima depende en buena medida del grado de reducción de histéresis deseado.

30 Puede utilizarse sílice amorfo (SiO₂) como carga. Las sílices se clasifican en general como sílices hidratadas formadas en húmedo debido a que se producen por una reacción química en agua, a partir de la cual se precipitan como partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente formando agregados, que a su vez se combinan con menor fuerza formando aglomerados. "Sílice altamente dispersable" es cualquier sílice con una capacidad muy sustancial para desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastomérica, que se puede observar por microscopía de secciones finas.

35 El área superficial da una medición fiable del carácter de refuerzo de sílices diferentes; el método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en Am. Chem. Soc. vol. 60, pág. 309 y siguientes) es un procedimiento conocido para determinar la superficie. El área superficial de BET de sílice generalmente es inferior a 450 m²/g, y los intervalos útiles de superficie incluyen de ~32 a ~400 m²/g, de ~100 a ~250 m²/g y de ~150 a ~220 m²/g.

40 El pH de la carga de sílice es generalmente de ~5 a ~7 o ligeramente por encima, preferiblemente de ~5,5 a ~6,8.

Algunas sílices disponibles en el mercado que pueden usarse incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Penna.). Otros proveedores de sílice disponibles en el mercado incluyen Grace Davison (Baltimore, Md.), Degussa Corp. (Parsippany, NJ), Rhodia Silica Systems (Cranbury, NJ) y J. M. Huber Corp. (Edison, NJ).

45 Pueden emplearse sílice en la cantidad de ~1 a ~100 ppc, preferiblemente en una cantidad de ~5 a ~80 ppc. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad impartida por cargas de este tipo.

50 Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de carbón incluido, aunque de forma no limitativa, negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, los ejemplos de negros de carbón incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno de semirrefuerzo, negros de canal de elaboración media, negros de canal de elaboración dura, negros de canal de conducción y negros de acetileno; pueden usarse mezclas de dos o más de estos. Se prefieren negros de carbón con un área superficial (EMSA) de la menos 20 m²/g, preferiblemente al menos ~35 m²/g; pueden determinarse valores de área superficial mediante la norma ASTM D-1765 usando la técnica de CTAB. Los negros de carbón pueden estar en forma peletizada o de masa floculenta no peletizada, aunque se puede preferir negro de carbón no peletizado para uso en ciertos mezcladores.

La cantidad de negro de carbón puede ser de hasta ~50 ppc, siendo típicos de ~5 a ~40 ppc. Cuando se usa negro de carbón con sílice, las cantidades de sílice pueden disminuirse a tan bajas como ~1 ppc; según disminuye la cantidad de sílice, -cantidades menores de los auxiliares de procesado, puede emplearse más silano si cabe.

5 Típicamente, se cargan compuestos elastoméricos hasta una fracción de volumen, que es el volumen total de la(s) carga(s) añadida(s) dividido entre el volumen total de la solución madre elastomérica, del ~25%; en consecuencia, las cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo, es decir, sílice y negro de carbón, son de ~30 a 100 ppc. En determinadas realizaciones, la cantidad de sílice relativa a la cantidad total de carga en forma de partículas puede estar por debajo del 50%, por debajo del ~45%, por debajo del ~40%, o incluso por debajo del ~35%.

10 Cuando se emplea sílice como carga de refuerzo, es habitual añadir un agente de acoplamiento como, por ejemplo, un silano, de manera que se asegure buena mezcla en, e interacción con, el (los) elastómero(s). En general, la cantidad de silano que se añade varía entre el 4 y el 20% en peso, basada en el peso de carga de sílice presente en el compuesto elastomérico.

15 Los agentes de acoplamiento pueden presentar una fórmula general de A-T-G, en la que A representa un grupo funcional capaz de unirse física y/o químicamente con un grupo sobre la superficie de la carga de sílice (p. ej., grupos silanol superficiales); T representa un engarce de grupo hidrocarburo; y G representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p. ej., mediante una unión que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurizados (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172 y 5.696.197) o poliorganosiloxanos que llevan las funcionalidades G y A mencionadas
20 previamente. Un agente de acoplamiento ejemplar es bis[3-(trietoxisililpropil)]tetrasulfuro.

Se puede añadir un agente auxiliar de elaboración para reducir la cantidad de silano empleada. Véase, p. ej., la patente de EE.UU. No. 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como agentes auxiliares de elaboración. Las cargas adicionales útiles como auxiliares de elaboración incluyen, pero sin limitación, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado) y mica, así como cargas no minerales tales como urea y sulfato sódico. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también pueden ser útiles otras variantes. Las cargas adicionales
25 pueden utilizarse en una cantidad de hasta ~40 ppc, típicamente hasta ~20 ppc.

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

30 Todos los ingredientes pueden mezclarse usando un equipo convencional, tal como, por ejemplo, mezcladores Banbury o Brabender. De forma típica, la mezcla se produce en dos o más etapas. Durante la primera etapa (denominada a menudo etapa de la mezcla madre) típicamente el mezclado se inicia a temperaturas de ~120° a 130°C y aumenta hasta que se alcanza la denominada temperatura de caída, típicamente ~165°C.

35 Cuando la formulación incluye sílice, a menudo se usa una etapa de molienda separada para la adición separada del(de los) componente(s) de silano. Esta etapa a menudo se realiza a temperaturas similares a, aunque a menudo ligeramente inferiores a, las empleadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, ascendiendo de ~90°C a una temperatura de caída de ~150°C.

40 Los compuestos de caucho de refuerzo se curan convencionalmente con una cantidad de ~0,2 a ~5 ppc de uno o más agentes vulcanizantes, tales como, por ejemplo, sistemas de curado a base de azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes vulcanizantes adecuados, el lector puede consultar la información proporcionada en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3ª ed., (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol. 20, págs. 365-468. Los agentes vulcanizantes, aceleradores, etc., se añaden en una etapa de mezclado final. Para asegurar que el comienzo de la vulcanización no sucede prematuramente, esta etapa de mezclado se realiza habitualmente a temperaturas más bajas, p. ej., partiendo a ~60°C a ~65°C y sin sobrepasar ~105°C a ~110°C.

45 Los ejemplos ilustrativos, no limitativos siguientes proporcionan al lector condiciones detalladas y materiales que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención.

Ejemplos

50 En los siguientes ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio secos sellados previamente con revestimientos del septo extraídos y tapas perforadas de tipo corona bajo una purga de N₂ positiva, a menos que se indique lo contrario. Se usaron solución de butadieno (22,4% en hexano), solución de estireno (33,5% en hexano), hexano, n-butillitio (1,6 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)-propano (solución 1,6 M en hexano, almacenado sobre CaH₂) solución de hidroxitolueno butilado (BHT).

Se sintetizó 2-(4-dimetilamino)fenil-1,3-ditiano (DMAPDT) usando un procedimiento similar al expuesto para el Ejemplo 21 en la patente de EE.UU. No. 7.612.144.

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

de Acros Organics (Geel, Belgium): H-3S, O-4S, hexametilenoimina (HMI) y SiCl_4 ;

- 5 de Gelest, Inc. (Morrisville, Pennsylvania): tetraquis(metiletilcetoximo)silano, metiltris(metiletilcetoximo)silano, 2,2-dimetoxi-1-tia-2-silaciclopentano, SnCl_4 , n-butóxido de titanio y ortosilicato de tetraetilo (TEOS).

Ejemplo 1: interpolímero de control

- 10 En un reactor purgado con N_2 , equipado con un agitador, se añadieron 1,82 kg de hexano, 0,45 kg de disolución de estireno y 2,67 kg de disolución de butadieno. El reactor se cargó con ~4,1 ml de una solución de n-butillitio, seguido de 1,2 ml de una solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y, después de ~30 min, la temperatura del lote alcanzó un máximo de ~ 65°C .

Después de ~30 minutos más, el cemento polimérico se vertió sobre isopropanol que contenía BHT. El polímero coagulado se secó en un tambor. Las propiedades de este polímero (muestra 1) se resumen más adelante en la Tabla 1, donde M_p representa peso molecular máximo.

Ejemplos 2-5: interpolímeros reaccionados con siloxano cíclico, acoplados

- 15 Se repitió esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1. Después de añadir cantidades idénticas de disolvente y soluciones monoméricas, el reactor se cargó con ~4,7 ml de solución de n-butil-litio, seguido de 1,2 ml de solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de ~33 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~ 64°C .

- 20 Después de ~30 minutos más, se añadieron ~8,0 ml de solución de H-3S (10 M en hexano) al reactor. Este cemento polimérico se agitó a 50°C durante ~30 minutos más antes de transferir las porciones a frascos de vidrio. En los frascos se añadieron, respectivamente, soluciones en hexano de

Muestra de referencia 2	- SnCl_4 0,25 M (2:1)
Muestra de referencia 3	- n-butóxido de titanio 2,93 M (1:1)
Muestra de referencia 4	- TEOS 4,42 M(1:1)
Muestra 5	- diisocianato de hexametileno 6,1 M (1:1)

- 25 (representando las proporciones entre paréntesis la proporción molar de iniciador de litio, que corresponde esencialmente al número de cadenas poliméricas vivas, con respecto a la cantidad de agente de acoplamiento). Los frascos se agitaron durante ~30 minutos en un baño de agua a 50°C antes de verter sus contenidos (por separado) en BHT que contenía isopropanol, se coagularon y se secaron en un tambor de manera similar al polímero de control del Ejemplo 1.

Las propiedades de estos interpolímeros funcionalizados, junto con aquellas del control no funcionalizado (muestra 1), se resumen a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 1: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 1-5

	1	2	3	4	5
M_n (kg/mol)	106	89	90	105	102
M_w / M_n	1,05	1,04	1,03	2,35	1,13
M_p (kg/mol)	113	94	94	94	94
T_g ($^\circ\text{C}$)	-37,7	-37,6	-38,5	-38,2	-37,9
% de acoplamiento	0,00	0,92	0,66	19,99	23,64

Ejemplos 6-10: interpolímeros reaccionados con siloxano cíclico, acoplado de Si

- 30 Se repitió esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1. Después de añadir cantidades idénticas de disolvente y soluciones monoméricas, el reactor se cargó con ~4,0 ml de solución de n-butil-litio, seguido de 1,2 ml de solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de ~303 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~ 64°C .

- 35 Después de ~30 minutos más, se añadieron ~6,3 ml de solución de H-3S (10 M en hexano) al reactor. Este cemento polimérico se agitó a 50°C durante ~30 minutos más antes de transferir las porciones a frascos de vidrio. Se añadió isopropanol en un frasco (muestra 6, comparativa), mientras se añadían cantidades variantes de SiCl_4 1,0 M (en hexano) en los otros frascos:

ES 2 610 530 T3

Muestra de referencia 7	- 1:1
Muestra de referencia 8	- 2:1
Muestra de referencia 9	- 3:1
Muestra de referencia 10	- 4:1

teniendo cada una de las otras proporciones indicadas el mismo significado que el expuesto anteriormente junto con los Ejemplos 2-5. Cada frasco se agitó durante ~30 minutos en un baño de agua a 50°C antes de que sus contenidos respectivos se inactivaran, coagularan y se secaran en un tambor como anteriormente. Las propiedades de estos interpolímeros se resumen a continuación en la siguiente tabla.

5

Tabla 2: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 6-10

	6	7	8	9	10
M _n (kg/mol)	109	217	208	194	172
M _w /M _n	1,04	2,24	1,52	1,24	1,26
M _p (kg/mol)	115	826	230	231	233
T _s (°C)	-34,9	-35,4	-35,7	-35,4	-35,5
% de acoplamiento	0,49	62,32	82,29	79,46	65,77

Ejemplos 11-14: interpolímeros reaccionados con siloxano cíclico, iniciador funcional, acoplado

Se repitió sustancialmente el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se empleó un iniciador funcional en lugar de n-butillitio.

10

A una solución a temperatura ambiente de 1,38 g de DMAPDT en 10 ml de THE y 1 ml de trietanolamina en un frasco de vidrio purgado con N₂ y secado se añadieron 3,8 ml de solución de n-butillitio, seguido de 1,0 ml de solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. El color de la solución se volvió inmediatamente rojo.

15

La solución de iniciador se cargó en un reactor que contenía cantidades idénticas de disolvente y soluciones de monómero a las expuestas anteriormente en el Ejemplo 1. Después, se añadió ~1,0 ml de solución de 2,2- bis(2'- tetrahidrofuril)propano en el reactor, la camisa del reactor se calentó a 50°C. Después de ~24 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~70°C.

Después de ~30 minutos más, se añadieron ~6,1 ml de solución de H-3S (10 M en hexano) al reactor. Este cemento polimérico se agitó a 50°C durante ~30 minutos más antes de transferir las porciones a frascos de vidrio, a los que se añadieron tetraquis(metiletilcetoximo)silano 1,25 M en tolueno:

Muestra 11	- 1:1
Muestra 12	- 2:1
Muestra 13	- 3:1
Muestra 14	- 4:1

20

teniendo cada una de las otras proporciones indicadas el mismo significado que el expuesto anteriormente junto con los Ejemplos 2-5. Cada frasco se agitó durante ~30 minutos en un baño de agua a 50°C antes de que sus contenidos respectivos se inactivaran, coagularan y secaran en un tambor como en ejemplos anteriores. Las propiedades de estos interpolímeros se resumen a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 3: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 11-14

	11	12	13	14
M _n (kg/mol)	240	213	210	212
M _w /M _n	5,65	3,60	5,18	1,96
M _p (kg/mol)	136	136	136	136
T _g (°C)	-36,8	-37,6	-36,5	-37,0
% de acoplamiento	63,73	54,60	57,91	61,15

Ejemplos 15-18: interpolímeros reaccionados con siloxano cíclico, iniciador funcional, acoplado

5 Se repitió sustancialmente el procedimiento de los Ejemplos 11-14. A una solución a temperatura ambiente de 1,38 g de DMAPDT en 10 ml de THE y 1 ml de trietanolamina en un frasco de vidrio purgado con N₂ y secado se añadieron 3,9 ml de solución de n-butillitio, seguido de 1,0 ml de solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La solución de color rojo se cargó inmediatamente en un reactor que contenía las mismas cantidades de disolvente y soluciones monoméricas usadas en los ejemplos previos. Después, se añadió ~1,0 ml de solución de 2,2- bis(2'-tetrahidrofuril)propano en el reactor, la camisa del reactor se calentó a 50°C; la temperatura del lote alcanzó un máximo a ~70°C después de ~24 minutos.

10 Después de ~30 minutos más, se añadieron ~6,3 ml de solución de H-3S (10 M en hexano) al reactor. Este cemento polimérico se agitó a 50°C durante ~30 minutos más antes de transferir las porciones a frascos de vidrio. Se añadió isopropanol en un frasco (muestra 15, comparativa), mientras se añadían cantidades variantes de SiCl₄ 1,0 M (en hexano) en los otros frascos:

Muestra de referencia 16 - 1:1

Muestra de referencia 17 - 2:1

Muestra de referencia 18 - 3:1

15 teniendo cada una de las otras proporciones indicadas el mismo significado que el expuesto anteriormente junto con los Ejemplos 2-5. Cada frasco se agitó durante ~30 minutos en un baño de agua a 50°C antes de que sus contenidos respectivos se inactivaran, coagularan y secaran en un tambor como en ejemplos anteriores. Las propiedades de estos interpolímeros se resumen a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 4: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 15-18

	15	16	17	18
M _n (kg/mol)	121	142	191	223
M _w /M _n	1,08	1,45	1,41	1,38
M _p (kg/mol)	124	125	252	251
T _g (°C)	-35,2	-35,1	-35,5	-35,0
% de acoplamiento	6,51	28,49	65,91	80,10

20 Los ensayos de flujo en frío se realizaron utilizando un aparato Scott™ (PTES Equipment Services, Inc.; Johnston, Rhode Island). Las muestras se prepararon prensando en fusión 2,5 g de polímero a 100°C, durante 20 minutos, en un molde utilizando una prensa precalentada. Las muestras cilíndricas resultantes, que tenían un grosor uniforme de ~12 mm, se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente antes de extraerse del molde. Las muestras se colocaron individualmente bajo un peso calibrado de 5 kg. Se registraron los espesores de muestra en función del tiempo durante ~30 minutos (medidos desde el momento en el que se liberó el peso), considerándose generalmente los espesores de la muestra a la finalización de dicho tiempo como un indicador aceptable de resistencia a flujo frío para este tipo de polímero.

25 Los resultados de flujo frío fueron de la siguiente manera (donde C-1 es un interpolímero de estireno/butadieno preparado con un iniciador de n-butillitio, similar a la muestra 1, y C-2 es un interpolímero de estireno/butadieno preparado con un iniciador de n-butillitio y reaccionado térmicamente con H-3S de manera que proporcione un pequeño número de unidades de terminación derivadas de siloxano cíclico, similares a las de la muestra 6), con espesores más retenidos representando mejor resistencia a flujo frío:

18 > 17 >> 16 > 15 > C-2 > C-1.

30 Ejemplos 19-24: composiciones cargadas y vulcanizados

Se usaron varios polímeros similares a los producidos en los Ejemplos anteriores para preparar composiciones cargadas (es decir, compuestos de caucho que contienen una o más cargas particuladas), específicamente,

Referencia 19 - muestra 1,

Referencia 20 - muestra 6,

Referencia 21 - muestra 15,

Referencia 22 - muestra 17, y

Referencia 23 - muestra 18.

5 El polímero empleado en el Ejemplo de referencia 24 se preparó haciendo reaccionar en primer lugar un interpolímero de estireno/butadieno con H-3S (como en los otros ejemplos), seguido de reacción con una proporción 3:1 de un 3-aminopropiltrialcoxosilano (representado la proporción las mismas cantidades relativas de iniciador con respecto a agente de acoplamiento que en los ejemplos anteriores); véanse los Ejemplos 9, 14 y 20-21 de la publicación de patente de EE.UU. No. 2007/0149744 A1 para detalles adicionales. Las propiedades de los polímeros usados para preparar las composiciones cargadas y vulcanizados se resumen a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5: Propiedades de polímeros

	Ref 19	Ref 20	Ref 21	Ref 22	Ref 23	Ref 24
M _n (kg/mol)	106	109	103	140	132	104
T _g (°C)	-37,7	-34,9	-39,2	-38,9	-38,7	-40,0
% de acoplamiento	0,0	0,5	4,8	48,2	41,3	8,9

10 Se prepararon composiciones cargadas usando las formulaciones mostradas en la Tabla 6a (negro de carbón como única carga particulada) y la Tabla 6b (sílice como única carga particulada) donde *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenilendiamina (6PPD) actúa como un antioxidante y 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MBTS), *N*-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS) y *N,N'*-difenilguanidina (DPG) actúan como aceleradores. El aceite negro es un aceite extensor que contiene una cantidad relativamente baja de compuestos aromáticos policíclicos.

Tabla 6a: Formulación de compuesto de negro de carbón

Mezcla madre	Cantidad (ppc)
polímero sintetizado	100
negro de carbón (tipo N343)	50
cera	2
6PPD	0,95
ácido esteárico	2
aceite negro	10
Final	
azufre	1,5
ZnO	2,5
TBBS	0,5
MBTS	0,5
DPG	0,3
TOTAL	170,25

15 *Tabla 6b: Formulación de compuesto de sílice*

Mezcla madre	Cantidad (ppc)
polímero sintético	80
caucho natural	20
sílice	52,5
cera	2
6PPD	0,95
ácido esteárico	2

aceite negro	10
Re-molienda	
disulfuro silano al 60% en vehículo	5
silíce	2,5
Final	
azufre	1,5
ZnO	2,5
MBTS	2,0
TBBS	0,7
DPG	1,4
TOTAL	183,05

Las Tablas 7a (negro de carbón) y 7b (silíce) posteriores muestran resultados de ensayos físicos en estos compuestos, así como vulcanizados preparados curando los compuestos durante ~15 minutos a 171°C. (Para la línea de “Barrido temp.”, la fila superior de datos viene de mediciones a 0°C mientras que la fila inferior viene de mediciones a 60°C). Los valores de viscosidad de Mooney (ML₁₊₄) se determinaron con un viscosímetro Mooney de Alpha Technologies™ (rotor grande) usando un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos; las propiedades mecánicas de tracción se determinaron usando el procedimiento estándar descrito en la norma ASTM-D412; Los datos del efecto Payne ($\Delta G'$, es decir, la diferencia entre G' a una tensión del 0,25% y a una tensión del 14%) y la histéresis (tan δ) se obtuvieron de experimentos dinámicos obtenidos a 60°C y 10 Hz (barrido de tensión) y tensión del 2% y 10 Hz (barrido de temperatura). Con respecto a las propiedades de tracción, M_x es el módulo a un alargamiento del x%, T_b es el esfuerzo de tracción a rotura y E_b es el porcentaje de alargamiento a rotura.

Tabla 7a: Propiedades del compuesto y vulcanizado (negro de carbón)

	19	20	21	22	23	24
MDR2000 (a 171°C (final)						
ML (kg-cm)	0,57	0,88	0,86	1,74	1,52	1,10
MH (kg-cm)	13,90	16,66	18,72	18,48	18,69	18,07
t ₉₀ (min)	7,49	7,84	6,19	5,19	5,49	5,29
ML ₁₊₄ a 100°C (final)	12,7	25,9	23,1	41,8	37,9	30,0
Tracción a 23°C (final, no curado)						
M ₅₀ (MPa)	1,71	1,86	1,94	1,91	1,93	1,93
M ₃₀₀ (MPa)	11,18	13,01	14,13	16,52	16,35	15,66
T _b (MPa)	15,9	17,5	17,2	20,0	20,6	16,9
E _b (%)	408	384	363	356	366	321
Tracción (a 100°C (final, no curado)						
M ₅₀ (MPa)	1,28	1,61	1,72	1,81	1,85	1,80
M ₂₀₀ (MPa)	5,70	7,05	7,70	9,03	9,07	-
T _b (MPa)	7,6	8,8	8,0	10,3	10,1	7,2
E _b (%)	252	240	207	224	219	179
Barrido tensión (60°C, 10 Hz, final)						
G' al 5% de deformación (MPa)	3,010	2,884	3,116	2,706	2,816	2,499
G'' al 5% de deformación (MPa)	0,802	0,691	0,656	0,444	0,472	0,367
tan δ al 5% de deformación	0,2665	0,2395	0,2104	0,1640	0,1676	0,1468

ES 2 610 530 T3

	19	20	21	22	23	24
$\Delta G'$ (MPa)	4,522	3,819	3,851	2,106	2,291	1,516
Barrido temp. (2% tensión, 10 Hz, final)						
G' (MPa)	17,604	17,982	16,958	13,243	14,223	14,601
	6,127	5,952	6,497	5,355	5,858	5,726
G'' (MPa)	6,557	8,084	6,148	5,068	5,362	5,522
	1,507	1,357	1,307	0,925	0,977	1,001
tan δ	0,3719	0,4484	0,3618	0,3821	0,3765	0,3775
	0,2459	0,2279	0,2012	0,1730	0,1667	0,1748
Pico tan δ	0,7566	0,7774	0,7807	0,8332	0,8249	0,8358
Tan δ de Dynastat (60°C, final)	0,2410	0,2164	0,1950	0,1463	0,1457	0,1358
Caucho ligado (%)	4,5	11,0	10,3	21,8	33,9	26,8

Tabla 7b: Propiedades del compuesto y vulcanizado (sílice)

	19	20	21	22	23	24
MDR2000 a 171°C (final)						
ML (kg.cm)	1,33	1,92	2,25	2,77	2,64	2,54
MH (kg.cm)	22,14	16,54	18,49	20,34	19,89	18,59
t ₉₀ (min)	8,34	6,53	5,55	5,40	5,76	5,62
ML ₁₊₄ a 100°C (final)	13,5	40,7	57,7	60,9	58,6	62,1
Tracción a 23°C (final, no curado)						
M ₅₀ (MPa)	1,97	1,51	1,61	1,73	1,76	1,51
M ₂₀₀ (MPa)	7,40	8,63	9,30	9,63	9,58	9,28
T _b (MPa)	14,5	15,0	14,0	15,9	18,0	15,7
E _b (%)	338	282	256	277	304	278
Tracción a 100°C (final, no curado)						
M ₅₀ (MPa)	1,71	1,53	1,76	1,89	1,89	1,80
M ₁₀₀ (MPa)	3,11	3,08	3,56	3,76	3,78	3,54
T _b (MPa)	7,7	6,8	5,9	7,3	7,8	6,2
E _b (%)	215	175	146	165	171	151
Barrido tensión (60°C, 10 Hz, final)						
G' al 5% de deformación (MPa)	3,979	1,855	1,974	2,263	2,275	2,076
G'' al 5% de deformación (MPa)	0,704	0,147	0,112	0,141	0,132	0,123
tan δ al 5% de deformación	0,1769	0,0792	0,0568	0,0621	0,0580	0,0590
$\Delta G'$ (MPa)	4,707	0,309	0,286	0,505	0,439	0,352
Barrido temp. (2% tensión, 10 Hz, final)						
G' (MPa)	15,332	5,293	5,171	6,359	6,241	5,068
	7,619	2,408	2,922	3,532	3,512	2,884
G'' (MPa)	4,476	2,660	2,031	2,387	2,353	1,907
	1,131	0,192	0,172	0,223	0,224	0,176
tan δ	0,2915	0,4994	0,3912	0,3736	0,3749	0,3750

ES 2 610 530 T3

	19	20	21	22	23	24
Pico tan δ	0,1484	0,0798	0,0589	0,0633	0,0637	0,0609
Tan δ de Dynastat (60°C, final)	0,7320	1,0767	1,0497	0,9439	0,9698	1,0778
Tan δ de Dynastat (60°C, final)	0,1438	0,0682	0,0475	0,0519	0,0489	0,0495
Caucho ligado (%)	19,7	83,5	84,3	73,6	78,3	86,4

Una representación de tan δ frente a tensión (60°C, 10 Hz, tensión del 0-15%) para vulcanizados preparados a partir de una composición cargada con negro de carbón mostró la siguiente tendencia (siendo lo más bajo lo mejor): 24 < 23 \approx 22 < 21 < 20 < 19.

5 Una representación de tan δ frente a tensión (60°C, 10 Hz, tensión del 0-15%) para vulcanizados preparados a partir de una composición cargada con sílice mostró la siguiente tendencia (siendo lo más bajo lo mejor): 21 \approx 22 \approx 23 \approx 24 < 20 << 19.

Una representación de G' frente a tensión (60°C, 10 Hz, tensión del 0-15%) para vulcanizados preparados a partir de una composición cargada con sílice mostró la siguiente tendencia (siendo lo más bajo lo mejor): 20 < 21 < 24 < 22 \approx 23 << 19.

10 Una representación de tan δ frente a temperatura (10 Hz, desde aproximadamente -80°C a ~100°C) para vulcanizados preparados a partir de composiciones cargadas con sílice mostró que cada uno de los Ejemplos 20-24 tenían máximos de tan δ mayores, que aparecieron a temperaturas mayores que un vulcanizado que incorpora un polímero de control (Ejemplo 19). Se cree que esto es predictivo de mejor rendimiento de tracción en húmedo (nieve y hielo).

Ejemplos 25-29: interpolímeros reaccionados con siloxano cíclico, iniciador funcional, isocianatosilano acoplado

15 Se repitió esencialmente el procedimiento de los Ejemplos 2-5. Después de añadir ~1,71 kg de hexano, ~0,45 kg de solución de estireno y ~2,79 kg de solución de butadieno, el reactor se cargó con ~4,1 ml de solución de n-butillitio, seguido de 2,0 ml de solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de ~33 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de ~68°C.

20 Después de ~30 minutos más, se añadieron ~6,6 ml de solución de H-3S (1,0 M en hexano) al reactor. Este cemento polimérico se agitó a 50°C durante ~30 minutos más antes de transferir las porciones a frascos de vidrio. Un frasco (muestra 25) se apartó mientras, en los otros cuatro frascos, se añadió tetraisocianatosilano puro en una cantidad suficiente para proporcionar las siguientes proporciones molares (relativas al iniciador de litio, que se corresponde esencialmente con el número de cadenas poliméricas vivas, con respecto a la cantidad de agente de acoplamiento):

Muestra 26 - 1:1

Muestra 27 - 2:1

Muestra 28 - 3:1

Muestra 29 - 4:1

Estos frascos se agitaron durante ~30 minutos en un baño de agua a 50°C antes de verter sus contenidos respectivos (por separado) en BHT que contenía isopropanol, coagularse y secarse en tambor como en los ejemplos anteriores.

25 Las propiedades de los interpolímeros funcionalizados (muestras 26-29), junto con aquellas del control no funcionalizado (muestra 25), se resumen a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 8: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos 25-29

	25	26	27	28	29
M _n (kg/mol)	110	204	188	154	136
M _w / M _n	1,06	1,54	1,52	1,42	1,31
M _p (kg/mol)	116	427	416	112	112
T _g (°C)	-41,0	-41,0	-41,9	-41,3	-41,2
% de acoplamiento	2,23	70,58	63,83	50,12	37,81

30 Se prepararon composiciones cargadas usando la formulación mostrada en la Tabla 6b anterior. Estas se procesaron y se ensayaron en los Ejemplos 19-24. En la comparación de las curvas de tan δ frente a tensión (60°C, 10 Hz, tensión del 0-15%) para los vulcanizados, se observa una tendencia clara (siendo lo más bajo lo mejor): 29 < 28 < 27 < 26 << 25.

REIVINDICACIONES

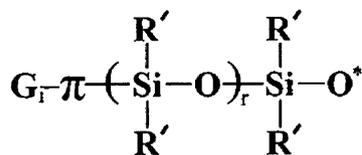
1. Un método para el acoplamiento de polímeros, comprendiendo dicho método:
- usar un iniciador funcional para iniciar aniónicamente la polimerización de un sistema de monómeros que comprende al menos un tipo de polieno, de manera que proporcione una pluralidad de cadenas poliméricas vivas,
 - hacer reaccionar al menos algunas de dichas cadenas poliméricas vivas con uno o más polisiloxanos cíclicos, de manera que proporcionen cadenas poliméricas vivas funcionalizadas terminalmente, y
 - permitir que un compuesto polivalente se acople a dos o más de dichas cadenas poliméricas vivas funcionalizadas terminalmente, de manera que proporcionen polímeros acoplados,

estando dicho método caracterizado por:

estar dicho compuesto polivalente exento de átomos de halógeno y grupo alcoxi, y

en el que dicho compuesto polivalente se selecciona de silanos y poliisocianatos.

2. El método de la reivindicación 1, en el que cada una de dichas cadenas poliméricas vivas funcionalizadas terminalmente, antes del acoplamiento, está definida por la fórmula general



donde

G_i es el radical de un iniciador funcional;

π es una cadena polimérica que incluye meros de polieno;

cada R' es independientemente un sustituyente orgánico C_1-C_6 ; y

r es un número entero de 2 a 19 inclusive.

- El método de la reivindicación 2, en el que r es un número entero de 2 a 7 inclusive, siendo preferiblemente 2 o 3.
- El método de la reivindicación 3, en el que el peso molecular colectivo de las unidades de repetición de siloxano no es superior a 400 g/mol, preferiblemente no más de 360 g/mol.
- El método de la reivindicación 3, en el que el peso molecular colectivo de las unidades de repetición de siloxano no es superior a 340 g/mol, preferiblemente no más de 320 g/mol.
- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además mezclar dichos polímeros acoplados con cargas en forma de partículas que comprenden negro de carbón y menos del 50% en peso de sílice.