

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 097**

51 Int. Cl.:

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

C07F 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2010 PCT/US2010/040242**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2011 WO11008501**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2010 E 10800273 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2448900**

54 Título: **Iniciadores de polimerización aniónica y procesos**

30 Prioridad:

30.06.2009 US 221622 P

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

19.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YAN, YUAN-YONG;
QIN, ZENGQUAN;
PAN, XIAO-DONG y
ROGGEMAN, DAVID M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 097 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

Iniciadores de polimerización aniónica y procesos

Información de antecedentes

5 Una buena tracción y resistencia a la abrasión son consideraciones primordiales para las bandas de rodadura de los neumáticos; sin embargo, desde el punto de vista de la eficacia del combustible en automóviles se aboga por minimizar su resistencia a la rodadura de los neumáticos, que se correlaciona con una reducción en la histéresis y la acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Estas consideraciones son, en gran medida, competitivas y algo contradictorias: las bandas de rodadura fabricadas a partir de composiciones diseñadas para proporcionar buena tracción en carretera presentan normalmente resistencia aumentada a la rodadura y viceversa.

10 Las composiciones de bandas de rodadura contienen, de forma típica, uno o más elastómeros y uno o más tipos de materiales de refuerzo, tales como negro de carbón en forma de partículas y sílice; véase, p. ej., The Vanderbilt Rubber Handbook, 13ª edición (1990), págs. 603-04.

15 De forma típica se eligen carga(s), polímero(s) y aditivos con el fin de proporcionar un compromiso o equilibrio aceptable de las propiedades deseadas. Asegurar que la(s) carga(s) de refuerzo está(n) bien dispersada(s) por el (los) material(es) elastomérico(s) mejora la capacidad de elaboración y actúa mejorando las propiedades físicas. La dispersión de partículas de carga se puede mejorar aumentando su interacción con el(los) elastómero(s) y/o disminuyendo su interacción entre sí. Los ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen mezcla a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación superficial de materiales de mezcla, injerto superficial y modificaciones químicas del polímero, de forma típica en los extremos terminales del mismo.

20 La modificación química en los extremos se produce frecuentemente mediante reacción de un polímero viviente (es decir, iniciado aniónicamente), con un agente de terminación funcional. Algunos de los numerosos ejemplos de este enfoque incluyen las patentes de EE.UU. núms. 3.109.871, 4.647.625, 4.677.153, 5.109.907, 6.977.281, etc., así como las referencias citadas en los mismos y publicaciones posteriores que citen dichas patentes.

25 Las modificaciones terminales también pueden proporcionarse a través de un iniciador funcional, por separado o en combinación con una terminación funcional. Los iniciadores funcionales son de forma típica compuestos de organolitio que incluyen de forma adicional otra funcionalidad, de forma típica una funcionalidad que incluyen un átomo de nitrógeno, capaz de interactuar con uno o más tipos de materiales de carga en forma de partículas.

30 Los iniciadores funcionales tienen por lo general poca solubilidad en disolventes hidrocarbonados del tipo habitualmente utilizado en polimerizaciones aniónicas. Además, muchos iniciadores funcionales tampoco mantienen la propagación de los extremos vivientes, así como los iniciadores de alquil-litio más frecuentes, tal como el butil-litio. Ambas características pueden afectar negativamente la velocidad y la eficiencia de la polimerización.

35 Al menos algunos miembros de una nueva clase de iniciadores funcionales descritos en el documento WO 2009/086490 presentan una solubilidad excelente en disolventes hidrocarbonados, incluso en disolventes hidrocarbonados alifáticos, y/o una capacidad para mantener la propagación de los extremos vivientes de las cadenas de polímero. Muchos de estos compuestos son más eficaces solo a temperaturas relativamente moderadas (p. ej., inferiores a ~80°C), sin embargo, lo que significa que su uso de forma típica está limitado a sistemas o procesos donde la transferencia de calor puede representarse mejor, p. ej., reactores de gran tamaño, velocidades de polimerización moderadas (es decir, polimerizaciones más largas), etc., que tienden a ser características de los procesos discontinuos.

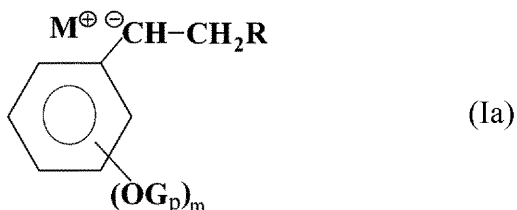
40 El documento JPH0453807 describe polimerizaciones aleatorias de dienos conjugados y/o vinilos aromáticos con compuestos de p-alquenilfenol protegidos, seguido por la desprotección del mero fenólico. El documento JP2003-171422 describe un copolímero con un Mw<40.000 de un (met)acrilato y al menos 1 por ciento en moles de un vinilfenol protegido, preparado mediante una polimerización radical mediada por nitróxido seguida de hidrólisis del grupo protector. El documento EP 0455191 describe copolímeros de bloques que contienen un bloque de polidieno 1,3-conjugado y un bloque que contiene un grupo fenol. K. Matsuzaki et al, "Excess charge distribution in poly(o-methoxystyryl) carbanions," Makromol. Chem., Rapid Commun., vol. 7, págs. 713-18 (1986) describe poli(o-metoxiestireno) carbaniónico y homólogos. La Patentes de EE.UU. 3.668.263 describe homopolímeros y copolímeros de 1,3-butadieno que contienen un elevado porcentaje de meros en una configuración 1,4 preparados usando monómeros iniciadores tales como, por ejemplo, un aducto 1:1 de un alquil C₂-C₁₂ litio y un compuesto vinílico aromático. La Patente de EE.UU. 4.006.187 describe un proceso en el cual el aducto de un organolitio y estireno se utiliza para metalar diferentes bencenos sustituidos.

50

Compendio

Se proporciona en la presente memoria un grupo de compuestos capaces de iniciar la polimerización de monómeros insaturados, incluso a temperaturas más elevadas y tiempos más cortos implicados en otros procesos distintos a los discontinuos, p. ej., las polimerizaciones semicontinuas y continuas.

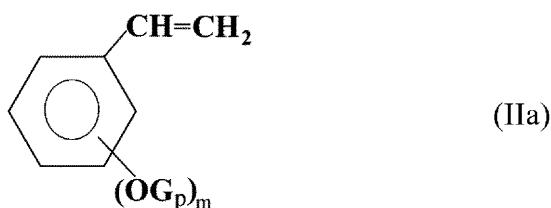
Según la presente invención, se proporciona un método para fabricar un polímero funcionalizado en un recipiente de reacción, comprendiendo dicho método iniciar la polimerización de uno o más tipos de monómeros insaturados con un compuesto que tiene la fórmula general



donde M es un átomo de metal alcalino, preferiblemente Li, Na o K; y R es un grupo hidrocarbilo, cada G_p es independientemente un grupo protector, y m es un número entero de 1 a 5, inclusive, con la condición de que cuando $m = 1$, el sustituyente (OG_p) está en posición para respecto al sustituyente que contiene M. De forma ventajosa, dichos compuestos son solubles en los tipos de disolventes hidrocarbonados utilizados en las polimerizaciones aniónicas, y se pueden utilizar a las temperaturas relativamente elevadas experimentadas durante los procesos continuos y semicontinuos.

Partes del compuesto iniciador y/o de los monómeros insaturados se pueden añadir tras el inicio de la polimerización, es decir, el proceso puede ser distinto a un proceso discontinuo. Además, la polimerización se puede llevar a cabo a temperaturas a más de 70°C, incluso hasta 120°C.

En un aspecto adicional, se proporciona un proceso para proporcionar un compuesto iónico capaz de iniciar la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados. El proceso implica hacer reaccionar un compuesto de hidrocarbilo de metal alcalino con un compuesto estirénico que tiene la fórmula general



donde G_p y m se definen como anteriormente respecto a la fórmula Ia. Los compuestos de tipo fórmula IIa se pueden preparar mediante metilación de carbonilo del correspondiente aldehído.

En algunos o todos los aspectos anteriores, el polímero puede incluir unidades méricas de polieno y, opcionalmente, unidades méricas de vinilos aromáticos. En determinadas realizaciones, el polieno puede ser uno o más tipos de dieno conjugado. En estas y otras realizaciones, el polímero puede ser prácticamente aleatorio (es decir, los componentes monoméricos se incorporan de forma prácticamente aleatoria a lo largo de la cadena) y/o pueden ser prácticamente lineales. También se contemplan los interpolímeros de bloques, polímeros ramificados, polímeros en forma de estrella, y similares.

El polímero puede interactuar con una carga en forma de partícula, tal como, p. ej., negro de carbón. También se proporcionan composiciones, incluidos vulcanizados, que incluyen cargas en forma de partículas y polímeros de ese tipo, puesto que son métodos para proporcionar y usar tales composiciones.

Otros aspectos de la presente invención serán evidentes para el experto en la materia a partir de la descripción que sigue. Para ayudar en la comprensión de dicha descripción, se proporcionan determinadas definiciones inmediatamente a continuación, y estas se pretenden aplicarse a todo lo largo del documento a menos que el texto circundante indique explícitamente una intención contraria:

“Polímero” significa el producto de polimerización de uno o más monómeros e incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.;

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

“Copolímero” significa un polímero que incluye unidades méricas derivadas de dos reactivos, típicamente monómeros, y es inclusivo de copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto, etc.;

“Interpolímero” significa un polímero que incluye unidades méricas procedentes de al menos dos agentes reactivos, típicamente monómeros, y es inclusivo de copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros y similares;

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

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

5 “Polieno” significa una molécula con al menos dos dobles enlaces situados en la parte o cadena más larga de la misma, y es inclusivo específicamente dienos, trienos y similares;

“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;

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

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

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

15 “Extremo” significa un extremo de una cadena polimérica; y

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

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

20 Como es evidente a partir de la anterior descripción del compendio, los compuestos definidos en general mediante la fórmula la se utilizan para iniciar aniónicamente la polimerización de uno o más tipos de monómeros insaturados. Particularmente donde el polímero resultante está previsto para usar en un componente de neumático, el polímero puede incluir unidades méricas de polieno, particularmente unidades méricas de dieno conjugado y opcionalmente unidades méricas de vinilos aromáticos.

25 El polímero puede ser elastomérico, y puede incluir unidades méricas que incluyen insaturaciones tales como las derivadas de polienos, particularmente dienos y trienos (p. ej., mirceno). Los polienos ilustrativos incluyen dienos C₄-C₁₂, particularmente dienos conjugados tales como, aunque no limitados a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno.

30 Los polienos pueden incorporarse en cadenas poliméricas de más de una manera. En particular para aplicaciones de bandas de rodadura para neumáticos, puede ser deseable controlar esta manera de incorporación; las técnicas para conseguir este control se tratan a continuación. Para ciertas aplicaciones de uso final puede ser deseable una cadena polimérica con una microestructura 1,2 global, expresada como porcentaje numérico en base al contenido total de polieno, de 8 a 80%, opcionalmente de 25% a 65%. Se considera que es
35 “sustancialmente lineal” un polímero que tiene una microestructura 1,2 global no superior a 50%, preferiblemente, no superior a ~45%, más preferiblemente no superior a 40%, incluso más preferiblemente no superior a 35% y, lo más preferiblemente no superior a 30%, en base al contenido de polieno total.

Se pueden proporcionar grupos aromáticos colgantes unidos directamente mediante la incorporación de unidades méricas derivadas de compuestos vinilaromáticos, en particular compuestos vinilaromáticos C₈-C₂₀ tales como, p. ej., estireno, α -metilestireno, *p*-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se utiliza junto con uno o más polienos en un
40 interpolímero aleatorio (con unidades méricas derivadas de cada tipo de monómero constituyente que se incorpora de una manera esencialmente simultánea, no repetitiva), las unidades méricas con aromaticidad colgante pueden constituir de 1 a 50%, de 10 a 45%, o de 20 a 40%, de la cadena polimérica. La microestructura aleatoria puede proporcionar beneficio particular en algunas aplicaciones de uso final, tales como, por ejemplo, composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura para neumáticos. Donde se desea un interpolímero o copolímero en bloque, las
45 unidades méricas con aromaticidad colgante pueden constituir del 1 al 90%, generalmente, del 2 al 80%, normalmente del 3 al 75% y, de forma típica, del 5 al 70% de la cadena de polímero.

Tanto la aleatorización como el contenido de vinilo (es decir, la microestructura 1,2) del producto polimérico se pueden aumentar incluyendo un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de la polimerización; dicho coordinador se puede añadir por separado, con uno o más del (de los) monómero(s), o con el iniciador (si se realiza fuera del recipiente de polimerización). Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no unidos (p. ej., O o N), cuyos ejemplos incluyen dialquileteres de mono- y oligoalquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias, tales como tetrametiletilendiamina; THF; oligómeros de THF;

oxolanilalcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, p. ej., la patente de EE.UU. núm. 4.429.091) 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, dipiperidiletano, hexametilfosforamida, *N,N'*-dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, dietiléter, tributilamina y similares. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo de, por ejemplo, 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 elastómeros ilustrativos incluyen interpolímeros de uno o más polienos y estireno tales como, p. ej., poli(estireno-co-butadieno), también conocido como SBR.

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

Ambas polimerizaciones en emulsión y solución se utilizan normalmente para fabricar elastómeros tales como SBR, pero las últimas consiguen mejor control con respecto a propiedades tales como aleatoriedad, microestructura, etc. Las polimerizaciones en solución se han realizado aproximadamente desde mitad del siglo XX, por tanto, sus aspectos generales son conocidos por el experto en la materia; sin embargo, aquí se proporcionan determinados aspectos por conveniencia de referencia.

En las técnicas de polimerización aniónica se pueden emplear tanto disolventes polares, tal como THF, como disolventes no polares, siendo el último tipo el más común en la práctica industrial. Ejemplos de disolventes no polares incluyen diversos alcanos cíclicos y acíclicos C_5 - C_{12} así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos y mezclas de los mismos. El experto en la materia conoce otros disolventes y mezclas útiles.

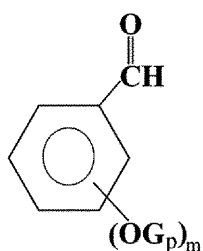
La mayoría de polimerizaciones aniónicas de tipo solución utilizan un iniciador de alquil-litio, tal como *n*-butil-litio; unos denominados iniciadores multifuncionales que son capaces de formar polímeros con más de un extremo viviente; o un iniciador funcionalizado del tipo descrito en la sección de Antecedentes. Muchos de los iniciadores funcionalizados son poco solubles en muchos de los disolventes anteriormente descritos, particularmente los que son relativamente no polares; por el contrario, muchos compuestos definidos mediante la fórmula la presentan una solubilidad aceptable en los tipos de líquidos orgánicos frecuentemente empleados como disolventes en polimerizaciones en solución. En dichos iniciadores, el contracatión (M) es un metal alcalino, preferiblemente un átomo de K, Na o Li, lo más preferiblemente un átomo de Li.

El grupo fenilo puede incluir más de un grupo (OG_p) (siendo cada R^2 un grupo que no es reactivo frente a M), o tres o más grupos OG_p . En una realización, dos grupos OG_p pueden estar en las posiciones 3 y 4 del grupo fenilo. Cuando está presente un solo grupo OG_p en un grupo fenilo, puede estar situado en cualquier posición del anillo, aunque sería preferible la posición para respecto del grupo vinilo para determinadas aplicaciones, con la condición de que, cuando $M = 1$, el sustituyente (OG_p) está en posición para con respecto al sustituyente que contiene M.

Los restos G_p del iniciador, que no es necesario que sean idénticos, aunque por comodidad y simplicidad de forma típica dan como resultado un solo tipo de G_p para un iniciador dado, garantizan que el iniciador no contiene átomos de hidrógeno activos, que interferirían con la capacidad del compuesto de fórmula general la para iniciar polimerizaciones de forma aniónica. Salvo que un G_p particular constituya un resto que sea capaz de proporcionar interactividad con una carga en forma de partícula (algunas de las cuales se utilizan en los siguientes ejemplos), preferiblemente es también capaz de hidrolizarse de tal forma que proporcione grupos hidroxilo fenólicos después que el iniciador se utiliza en una polimerización, durante la que forma un extremo de la cadena polimérica. Se ha descubierto que este tipo de unidad terminal proporciona una interactividad excelente con una amplia variedad de cargas en forma de partícula, que incluye negro de carbón y sílice, así como cargas no convencionales tales como óxidos e hidróxidos inorgánicos, arcillas y similares.

Los compuestos definidos mediante la fórmula la se pueden proporcionar haciendo reaccionar un compuesto estirénico definido mediante la fórmula general Ila con un compuesto de hidrocarbilo de metal alcalino de la fórmula general R^3M donde R^3 es un grupo alquilo (de forma típica alquilo C_2 - C_{10}), cicloalquilo (de forma típica cicloalquilo C_2 - C_{10}) o arilo. Los compuestos R^3M ilustrativos incluyen, aunque no están limitados a, *n*-butil-litio, fenil-litio, *sec*-butil-litio, *terc*-butil-litio, naftalatos de metal alcalino, etc.

Los compuestos de tipo fórmula Ila se pueden proporcionar a partir de metilenación de carbonilo de los aldehídos apropiados. Por ejemplo, el conjunto de especies definidas por fórmula Ila, donde el grupo arilo es un grupo fenilo, se puede proporcionar a partir de un compuesto de la fórmula general



donde G_p y m se definen como anteriormente con la condición de que, cuando $m = 1$, el sustituyente OG_p está en posición para con respecto al sustituyente que contiene el carbonilo, usando un reactivo de Wittig, un reactivo de Tebbe, o similares. Se proporciona a continuación una reacción de metilación específica de tipo Wittig en los ejemplos que siguen.

El iniciador puede prepararse fuera del recipiente de polimerización donde va a actuar como iniciador; en este caso, puede introducirse en el recipiente de reacción una mezcla de monómero(s) y disolvente, seguido de la adición de iniciador que se añade a menudo como parte de una solución o mezcla (es decir, en un vehículo disolvente). De forma alternativa, el iniciador se puede sintetizar en el sitio.

En un proceso discontinuo, una solución de disolvente(s) de polimerización y el (los) monómero(s) se proporciona a una temperatura de aproximadamente -80°C a 100°C , más comúnmente de -40°C a 50°C , y de forma típica de 0°C a 30°C ; a esta solución se añade el compuesto de la fórmula general Ia (o un precursor y un hidrocarbilo-litio, de forma típica un alquil-litio). La solución puede tener una temperatura de aproximadamente -70°C a 150°C , más frecuentemente de -20°C a 120°C y, de forma típica de 10°C a 100°C . Se deja desarrollar la polimerización durante un periodo de tiempo suficiente para que tenga lugar la formación del polímero deseado, normalmente de 0,01 a 100 horas, más frecuentemente de 0,08 a 48 horas y, de forma típica de 0,15 a 2 horas. Las polimerizaciones aniónicas se llevan a cabo de forma típica en condiciones anaerobias anhidras, normalmente con agitación.

Para un proceso semicontinuo, la descripción del proceso discontinuo anterior se modifica midiendo en el recipiente de reacción de forma discontinua o continua, uno o más de los monómeros etilénicamente insaturados y/o el (los) modificador(es) polar(es). Aunque los intervalos de temperatura a los que se llevan a cabo de forma típica los procesos semicontinuos son similares a las de los procesos discontinuos, las menores cantidades de monómero que se convierten a cualquier tiempo dado simplifican las consideraciones de transferencia de calor y, por lo tanto, frecuentemente se llevan a cabo en los extremos superiores de los diferentes intervalos. Adicionalmente, la medida de uno o más tipos de monómeros y/o modificadores polares puede permitir un mayor control de la microestructura polimérica. Un proceso semicontinuo ilustrativo se proporciona más adelante en los ejemplos.

Para un proceso continuo, el proceso discontinuo se modifica midiendo en el recipiente de reacción, discontinua o continuamente, todos los reactivos y aditivos, es decir, los monómeros etilénicamente insaturados, coordinador(es), iniciador y similares. Los intervalos de temperatura a los que los procesos continuos se llevan a cabo de forma típica tienden a ser similares a las de los procesos discontinuos. De forma típica, los procesos continuos se considera que son más eficaces (rendimiento de producción) que los procesos discontinuos o semicontinuos. Un proceso continuo ilustrativo se proporciona más adelante en los ejemplos. Para más información sobre dichos procesos, véanse las patentes de EE.UU. núms. 7.442.748, 6.897.270 y 5.489.660.

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 va a reservar únicamente para polimerizaciones, se retira la mezcla de reacción a un recipiente de post-polimerización para funcionalización y/o inactivación. En este punto, la mezcla de reacción se conoce habitualmente como un "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente alta. Además, cada cadena de polímero viviente tiene un iniciador radical unido directamente, lo que significa que dichas cadenas de polímeros se consideran funcionalizadas.

Se considera que el polímero incluye la funcionalidad terminal del iniciador. Sin embargo, cuando se desea una funcionalidad diferente o adicional para potenciar la interacción con la carga en forma de partículas, el polímero se puede funcionalizar adicionalmente mediante reacción con un agente de terminación, agente acoplador y/o agente de unión apropiados. El experto en la materia está familiarizado con numerosos ejemplos de funcionalidades terminales que se pueden proporcionar mediante este tipo de funcionalización posterior a la polimerización. Para detalles adicionales, el lector interesado puede dirigirse a cualquiera de las patentes de EE.UU. núms. 4.015.061, 4.616.069, 4.935.471, 5.153.159, 5.149.457, 5.196.138, 5.329.005, 5.496.940, 5.502.131, 5.567.815, 5.610.227, 5.663.398, 5.786.441, 6.812.295, 7.153.919, etc.; véanse también las publicaciones de patente de EE.UU. núms. 2007/0149744, 2007/0037956, 2007/0078232, 2008/0027171. Los compuestos de funcionalización específicos ilustrativos incluyen SnCl_4 , R_3SnCl , R_2SnCl_2 , R^2SnCl_3 , carbodiimidas, N-amidas cíclicas, N,N'-ureas cíclicas disustituidas, amidas cíclicas, ureas cíclicas, isocianatos, bases de Schiff, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, alquiltiotiazolinas, alcoxisilanos (p. ej., $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$, $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^2)_3$, $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^2)_2$, etc.) siloxanos cíclicos y mezclas de los mismos. (En lo anterior, cada R^2 es independientemente un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ o grupo aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$.) Los ejemplos

específicos de compuestos de funcionalización preferidos incluyen SnCl_4 , cloruro de tributilestaño, dicloruro de dibutilestaño y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI).

La reacción de la mayoría de los tipos de compuestos de funcionalización con polímeros vivos se pueden llevar a cabo de forma relativamente rápida (de unos pocos minutos a unas pocas horas) a temperaturas moderadas (p. ej., de 0° a 75°C). Aunque no es siempre necesario, la inactivación puede realizarse agitando el polímero y un compuesto que contenga hidrógeno activo, como un alcohol o un ácido, hasta 120 minutos a temperaturas de 25°C a 150°C.

Durante la polimerización y cualquier funcionalización opcional posterior a la polimerización, la mayoría de los grupos G_p probablemente seguirán en la categoría de grupo hidrolizable; en otras palabras, las condiciones anaerobias presentes de forma típica en el recipiente de polimerización son tales que prácticamente todos los restos G_p procedentes del iniciador permanecen. Garantizar que la mayoría, si no todos, los grupos G_p se convierten en átomos de hidrógeno, frecuentemente es deseable mejorar la interactividad entre el polímero funcionalizado y la carga en forma de partícula (cuando el polímero se utiliza en composiciones cargadas). Aunque las condiciones de la reacción de funcionalización (o las condiciones implicadas en la inactivación y procesamiento, descritas a continuación), deberían ser suficientes para hidrolizar algunos de los grupos G_p , se puede utilizar una reacción de hidrólisis independiente diseñada para garantizar la conversión completa a átomos de H. El experto en la materia normalmente es conocedor de una variedad de reacciones de hidrólisis potencialmente útiles, aunque se define en los ejemplos una ruta ilustrativa.

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

El polímero resultante se puede utilizar en un compuesto de material para banda de rodadura o se puede mezclar con cualquier caucho de material para banda de rodadura empleado convencionalmente, que incluye el caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, p. ej., uno o más homopolímeros e interpolímeros que incluyen solo unidades méricas derivadas del polieno (p. ej., poli(butadieno), poli(isopreno) y copolímeros que incorporan butadieno, isopreno y similares), SBR, caucho de butilo, neopreno, EPDM, caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, EVA, cauchos de epiclorhidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno y similares. Cuando se mezcla(n) un(os) polímero(s) funcionalizado(s) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% del caucho total, con el (los) caucho(s) convencional(es) constituyendo el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en buena medida del grado de reducción de histéresis deseado.

Puede utilizarse sílice amorfa (SiO_2) 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 que tiene una capacidad muy sustancial para desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastomérica, que se puede observar por microscopía de secciones finas.

El área superficial da una medición fiable del carácter reforzador de sílices diferentes; el método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc. vol. 60, pág. 309 y siguientes) es un método reconocido para determinar el área superficial. El área superficial BET de sílices generalmente es inferior a 450 m^2/g , y los intervalos útiles de superficie incluyen de 32 a 400 m^2/g , de 100 a -250 m^2/g y de 150 a 220 m^2/g .

El pH de la carga de sílice es generalmente de 5 a 7 o ligeramente superior, preferiblemente de 5,5 a 6,8.

Algunas sílices comercialmente disponibles que se pueden usar incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pensilvania). Otros suministradores de sílice comercialmente disponible incluyen Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp., (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey) y J. M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

Puede 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 que pueden impartir cargas de este tipo.

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 al menos 20 m^2/g , preferiblemente al menos 35 m^2/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 típico 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; a medida que disminuye la cantidad de sílice, se pueden emplear cantidades menores de agentes auxiliares de elaboración más silano, si lo hubiera.

- 5 De forma típica 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 las existencias elastoméricas, de 25%; por tanto, las cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo, es decir, sílice y negro de carbón, son de 30 a 100 ppc.

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

- 15 Los agentes de acoplamiento pueden presentar una fórmula general de A-T-Q, 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 enlace de grupo hidrocarburo; y Q representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p. ej., mediante un enlace que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurizados (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. núms. 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, 5.696.197 o poliorganosiloxanos que llevan las funcionalidades Q y A mencionadas previamente. Un agente de acoplamiento ilustrativo es bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro.

- 20 La adición de un agente auxiliar de elaboración puede usarse para reducir la cantidad de silano empleada. Véase, p. ej., la patente de EE.UU. núm. 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como agentes auxiliares de elaboración. Las cargas adicionales útiles como agentes auxiliares de elaboración incluyen, pero sin estar limitados a, 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 cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta aproximadamente 40 ppc, de forma típica hasta 20 ppc.

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

- 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 maestra), de forma típica la mezcla se comienza a temperaturas de 120° a 130°C y aumenta hasta que se alcanza la denominada temperatura de caída, de forma típica 165°C.

- 35 Cuando la formulación incluye sílice, a menudo se usa una etapa de molienda adicional 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 maestra, es decir, ascendiendo de 90°C a una temperatura de caída de 150°C.

- 40 Los compuestos de caucho reforzado se curan convencionalmente con 0,2 a 5 ppc de uno o más agentes de vulcanizado conocidos como, por ejemplo, sistemas de curado a base de azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes de vulcanizado adecuados, el lector interesado 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 de vulcanizado, 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 de 60°C a 65°C y sin sobrepasar los 105°C a 110°C.

- 45 Está previsto que los siguientes ejemplos ilustrativos no limitativos proporcionen condiciones y materiales ilustrativos que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención.

Ejemplos

- 50 En estos ejemplos se utilizaron una solución de butadieno (22,5% en hexano), solución de estireno (33,5% en hexano), hexano, n-butil-litio (1,70 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)-propano (solución 1,6 M en hexano, almacenado sobre CaH₂) solución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano, y 3-bis(trimetilsilil)aminopropil-metildietoxisilano (1,0 M en hexano).

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

de Sigma-Aldrich Co. – 3,4-dihidroxibenzaldehído (97%), 4-hidroxibenzaldehído (98%), 2,3-dihidroxibenzaldehído (97%), 3,5-dihidroxibenzaldehído (98%), 2,5-dihidroxibenzaldehído (98%), monohidrato de 3,4,5-

trihidroxibenzaldehído (98%), bromuro de metiltrifenilfosfonio (MTP-Br, 98%), monohidrato de ácido *p*-toluensulfónico (98,5%), acetato de etilo (99,5%), y 4-di(metilamino)piridina (DMAP, 99%), y

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

- 5 Los datos de ensayo de los ejemplos se realizaron en las composiciones cargadas preparadas según las formulaciones que se muestran en las Tablas 1a (una formulación que emplea solo negro de carbón como carga en forma de partícula) y 1b (una formulación que emplea solo sílice como carga en forma de partícula). En estas tablas, la *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenildiamina actúa como un antioxidante, mientras que 2,2'-ditiobisbenzotiazol, *N*-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, y *N,N'*-difetilguanidina actúan como aceleradores.

10

Tabla 1a: Composición para vulcanizados, carga de negro de carbón

<u>Mezcla maestra</u>	<u>Cantidad (ppc)</u>
Polímero	100
negro de carbón (tipo N343)	50
Cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenildiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite de procesamiento (bajo contenido en PCA)	10
<u>Final</u>	
Azufre	1,5
<i>N</i> -ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,5
<i>N,N'</i> -difetilguanidina	0,3
2,2'-ditiobisbenzotiazol	0,5
ZnO	2,5
TOTAL	170,25

Tabla 1b: Composición para vulcanizados, carga de sílice

<u>Mezcla maestra</u>	<u>Cantidad (ppc)</u>
polímero sintetizado	80
poli(isopreno) (caucho natural)	20
Sílice	52,5
Cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenildiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite de procesamiento (bajo contenido en PCA)	10
<u>Re-molienda</u>	
Sílice	2,5
Silano	5
<u>Final</u>	
Azufre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	2,0
<i>N</i> -t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,7
<i>N,N'</i> -difetilguanidina	1,4
TOTAL	183,05

Los datos que corresponden a "tan δ de Dynastat" se adquirieron de los ensayos realizados con un espectrómetro mecánico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, Nueva York) usando las siguientes condiciones: 1 Hz, masa estática de 2 kg y carga dinámica de 1,25 kg, una muestra de caucho vulcanizado cilíndrico (diámetro de 9,5 mm x altura de 16 mm) y 60°C.

- 5 Los datos que corresponden a "Caucho ligado" se determinaron usando el procedimiento descrito por J.J. Brennan et al., Rubber Chem. and Tech., 40, 817 (1967).

- 10 Los valores de viscosidad Mooney (ML₁₊₄) se determinaron con un viscosímetro Mooney de Alpha Technologies™ (rotor grande) utilizando 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 X% de elongación, T_b es la resistencia a la tracción en el momento de rotura y E_b es el porcentaje de elongación en el momento de rotura.

Ejemplo 1: 3,4-di(terc-butildimetilsiloxil)benzaldehído

- 15 En un matraz seco provisto de una barra agitadora magnética se introdujeron ~8,3 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, ~0,5 g de DMAP, 30 mL de trietilamina, y 100 mL de THF. Una solución de ~19,0 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 50 mL de THF se añadió lentamente con una jeringa. La mezcla de reacción se agitó durante ~1 hora a temperatura ambiente. El sólido se filtró, y el filtrado se evaporó. El residuo se purificó mediante cromatografía de columna en gel de sílice (malla 200-425, de Fisher Scientific) con hexano/acetato de etilo (90:10, v/v) como eluyente.
- 20 Se obtuvieron aproximadamente 21,3 g (rendimiento del 96,8%) de un producto cerúleo aceitoso incoloro. El análisis espectroscópico de RMN de protón y ¹³C confirmó el producto como 3,4-bis(terc-butildimetilsililo)benzaldehído [3,4-(TBDMSO)BA].

Ejemplos 2-5: Síntesis de estirenos funcionales

- 25 A una solución agitada a 0°C de 23,2 g de MTP-Br en 100 mL de THF seco bajo nitrógeno se añadieron gota a gota 40,6 mL de una solución de n-BuLi. Tras ~15 minutos, una solución de ~22,3 g de 3,4-(TBDMSO)BA (del Ejemplo 1) en 30 mL de THF se añadió gota a gota mediante una jeringa. La suspensión amarilla resultante se agitó durante ~4 horas antes de tratarse con NH₄Cl. Esta solución se filtró y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (95:5, v/v) como eluyente, dando como resultado la recogida de ~20.6 g (rendimiento del 94%) de un aceite incoloro. La RMN de protón y ¹³C confirmó que el compuesto era 3,4-di(terc-butildimetilsiloxil)estireno [3,4-TBDMSOS, Ejemplo 2].
- 30 Se usaron procedimientos similares para fabricar 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxil)-estireno [3,4,5-TBDMSOS, Ejemplo 3] (90%, líquido incoloro) a partir de monohidrato de 3,4,5-trihidroxibenzaldehído, 3,5-di(terc-butildimetilsiloxil)estireno [3,5-TBDMSOS, Ejemplo 4] (88%, líquido incoloro) a partir de 3,5-dihidroxibenzaldehído, y 4-(terc-butildimetilsiloxil)-estireno [4-TBDMSOS, Ejemplo 5] (91%, líquido incoloro) a partir de 4-hidroxibenzaldehído.

- 35 Ejemplos 6-11: Polimerizaciones semi-discontinuas usando monómeros de estireno funcionalizados

En un frasco de vidrio purgado y seco a temperatura ambiente, se añadieron 3,34 mL de una solución de n-butil-litio seguido de 1,10 mL de solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano a 5,7 mL de una solución 1,0 M de 3,4-TBDMSOS (del Ejemplo 2) en hexano. Se formó inmediatamente una solución de color rojo intenso y, después de ~5 minutos, esta se cargó en un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador precalentado a 82°C.

- 40 La dosificación desde un tanque de mezclado equipado con un caudalímetro de una solución premezclada de 1,73 kg de hexano, 0,66 kg de solución de estireno, y 2,04 kg de solución de butadieno se inició a un caudal de ~0,45 g/s durante ~2 horas. Después de otros ~5 minutos de dosificación al reactor, la temperatura del lote alcanzó ~85°C.

- 45 Después de otros ~15 minutos, el cemento polimérico se introdujo en gotas en frascos de vidrio y se trató de la siguiente manera:

Ej. 6 terminado con isopropanol

Ej. 7 terminado con isopropanol, agitación durante ~30 minutos a 50°C, adición de una solución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto al iniciador) para hidrolizar los grupos protectores, agitación a temperatura ambiente durante ~1 hora

Ej. 8 adición de 3,4-TBDMSOS 1,0 M (del Ejemplo 2) en hexano (relación molar ~1:1 con respecto al iniciador), agitación durante ~30 minutos a 50°C, adición de solución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto al iniciador) para hidrolizar los grupos protectores, agitación a temperatura ambiente durante ~1 hora

- Ej. 9 adición de 3,4-(TBDMSO)BA 1,0 M (del Ejemplo 1) en hexano (relación molar ~1:1 con respecto al iniciador), agitación durante ~30 minutos a 50°C, adición de solución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto al iniciador) para hidrolizar los grupos protectores, agitación a temperatura ambiente durante ~1 hora
- Ej. 10 adición de solución de 3-bis(trimetilsilil)aminopropil-metildietoxisilano (relación molar ~1:1 con respecto al iniciador), agitación durante ~30 minutos a 50°C, adición de solución de TBAF (relación molar ~6:5 con respecto al iniciador) para hidrolizar los grupos protectores, agitación a temperatura ambiente durante ~1 hora
- Ej. 11 adición de una solución de SnCl₄ 0,25 M en hexano (relación molar ~1:4 con respecto al iniciador) agitación durante ~30 minutos a 50°C

Cada uno de los cementos poliméricos se vertió sobre isopropanol que contenía BHT antes de secarse en tambor. Las propiedades de estos polímeros funcionalizados se proporcionan a continuación en la Tabla 2, donde M_p representa el máximo peso molecular y los porcentajes de microestructura 1,2 se basan en la cantidad total del butadieno empleado.

Tabla 2: Propiedades de los polímeros

	6	7	8	9	10	11
M _n (kg/mol)	166	155	156	152	145	208
M _w /M _n	1,12	1,20	1,24	1,32	1,24	1,73
M _p (kg/mol)	192	191	191	192	191	190
acoplamiento (%)	3,63	7,14	11,05	10,73	5,93	48,05

5 Ejemplos 12-14: Polimerizaciones continuas usando monómeros de estireno funcionalizados

Un reactor de ~25 L con un tiempo de residencia de 25 minutos se llenó con hexano, y la temperatura de su camisa se ajustó a 90,5°C.

- 10 Al fondo del reactor se dosificaron ~1,98 g/s de solución de estireno (31,8% en peso en hexano), ~4,72 g/s de solución de butadieno (21,7% en peso en hexano), ~2,31 g/s de hexano, ~0,23 g/s de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (0,027 M en hexano), ~0,0012 cm³/s de 1,2-butadieno (13,8%), ~0,97 g/s de una solución de 3,4-TBDMSOS 0,08 M en hexano, y ~0,97 g/s de n-butil-litio (0,08 M en hexano). En el punto intermedio del reactor, se añadió una corriente adicional de ~1,17 g/s de solución de butadieno para minimizar la formación de estireno en bloques.

- 15 En estas condiciones, se formó en el reactor ~18% de sólidos poliméricos totales. El cemento polimérico se extrajo de la parte superior del reactor al interior de un recipiente de almacenamiento.

- 20 Tras un tiempo de polimerización de 60-90 minutos, se consiguió un estado estacionario (temperatura de la parte superior del reactor de 94,4°C, temperatura inferior de 82,8°C). Después de otros ~60 minutos de polimerización, se tomaron muestras de la parte superior del reactor y se secaron en tambor. El ensayo por RMN mostró un contenido de estireno de ~36% y ~41% de microestructura 1,2; el polímero presentó una viscosidad Mooney (ML₁₊₄) de 49,7 y un t₈₀ de 3,2 s. El cemento polimérico se recogió en un tanque de almacenamiento, y se terminó con isopropanol; el polímero presentó una viscosidad Mooney (ML₁₊₄) final de 56,4 y un t₈₀ de 3,1 s. Esto se designa como el Ejemplo 12 siguiente.

Se realizaron dos polimerizaciones adicionales, usando técnicas similares, para proporcionar concentraciones de cemento polimérico de 16% y 20%. Estas se designan como los Ejemplos 13 y 14, respectivamente, a continuación.

- 25 Las propiedades de los polímeros de los Ejemplos 12-14 se resumen en la siguiente tabla. El contenido de estireno y 1,2-microestructura se determinaron mediante RMN.

Tabla 3: Propiedades de los polímeros

	12	13	14
M _n (kg/mol)	117	112	103
M _w /M _n	2,46	2,06	2,56
T _g (°C)	-33,7	-31,1	-34,6
ML ₁₊₄ a 100°C	50	45	55
t ₈₀ (s)	3,2	2,4	5,0

	12	13	14
Estireno total (%)	36,2	35,9	36,3
Microestructura 1,2 (%)	40,9	43,8	41,8

Ejemplos comparativos 15-18 y Ejemplos 19-21: Comparación de iniciadores

Se llevaron a cabo polimerizaciones discontinuas para proporcionar tres interpolímeros de estireno/butadieno. Una polimerización utilizó n-butil-litio como iniciador (usando un procedimiento similar a los utilizados en la sección de ejemplos del documento WO-2009/086490), una segunda utilizó hexametenimina (HMI) como iniciador (véanse el documento US-5.329.005) y una tercera utilizó 3,4-TBDMSOS (véase el Ejemplo 2) como iniciador.

Partes de cada cemento polimérico se introdujeron en gotas en frascos de vidrio secos y se trataron de la siguiente forma:

Iniciado con n-butil-litio

Ej. comparativo 15: terminado con isopropanol

Iniciado con HMI

Ej. comparativo 16: terminado con isopropanol

Ej. comparativo 17: adición de 3,4-(TBDMSO)BA (del Ej. 1) (relación molar ~1:1 con respecto al iniciador), agitación durante ~30 minutos a 50°C, adición de solución de TBAF para hidrolizar los grupos protectores, agitación a temperatura ambiente durante ~1 hora

Ej. comparativo 18: adición de SnCl₄ en hexano (relación molar ~1:4 con respecto al iniciador), agitación

Iniciado con 3,4-TBDMSOS

Ej. 19: terminado con isopropanol, seguido por adición de solución de TBAF para hidrolizar los grupos protectores, agitación a temperatura ambiente durante ~1 hora

Ej. 20: adición de 3,4-(TBDMSO)BA (del Ej. 1) (relación molar ~1:1 con respecto al iniciador) agitación durante ~30 minutos a 50°C, adición de solución de TBAF para hidrolizar los grupos protectores, agitación a temperatura ambiente durante ~1 hora

Ej. 21: adición de SnCl₄ en hexano (relación molar ~1:4 con respecto al iniciador), agitación

Cada uno de estos cementos poliméricos se vertió sobre isopropanol que contenía BHT antes de secarse en tambor. Las propiedades de estos polímeros funcionalizados se proporcionan a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4: Propiedades de los polímeros

	15	16	17	18	19	20	21
M _n (kg/mol)	128	108	113	201	133	144	224
M _w /M _n	1,03	1,05	1,10	1,43	1,07	1,19	1,39
M _p (kg/mol)	133	114	114	374	136	136	439
T _g (°C)	-37,7	-36,8	-36,3	-36,6	-36,7	-37,2	-36,7
acoplamiento (%)	0,6	1,0	7,7	72,1	6,4	20,3	64,2

Ejemplos comparativos 22-25 y 29-32 y Ejemplos 26-28 y 33-35: Preparación y ensayos de los vulcanizados

Utilizando las formulaciones de las Tablas 1a y 1b anteriores, los compuestos de caucho que contenían cargas de refuerzo se prepararon a partir de los polímeros de los Ejemplos comparativos 15-18 y los Ejemplos 19-21. Estos compuestos se curaron durante 15 minutos a 171°C para proporcionar vulcanizados 22-28 (negro de carbón) y 29-35 (sílice), respectivamente.

Los resultados de los ensayos físicos sobre los vulcanizados realizados a partir de estos polímeros se resumen a continuación en las Tablas 5 y 6; para la línea "Barrido de temp.", la línea superior de datos es de las mediciones a 0°C mientras que la línea inferior es de las mediciones a 60°C. Los resultados del ensayo de barrido de tensión se tabulan en las Tablas 7 y 8.

Los datos de estas tablas muestran que los interpolímeros SBR fabricados usando iniciadores funcionalizados presentan una interacción excelente con carga de negro de carbón y, en especial, de sílice, tal como se pone de manifiesto por una disminución en el valor de la $\tan \delta$ a temperatura elevada, reducción en $\Delta G'$, aumento de la $\tan \delta$ a baja temperatura, y similares.

5 Tabla 5: Propiedades del compuesto y el vulcanizado, Ejemplos comparativos 22-25 y Ejemplos 26-28 (negro de carbón)

	22	23	24	25	26	27	28
<i>polímero sintético (n.º de ejemplo)</i>	15	16	17	18	19	20	21
Caucho ligado (%)	11,1	33,6	43,9	49,3	16,9	42,8	30,6
<u>MDR2000 a 171°C (final)</u>							
ML N·m (kg·cm)	0,09 (0,90)	0,11 (1,08)	0,21 (2,12)	0,23 (2,37)	0,11 (1,16)	0,21 (2,15)	0,16 (1,64)
MH N·m (kg·cm)	1,75 (17,85)	1,72 (17,57)	1,89 (19,31)	1,73 (17,65)	1,85 (18,85)	1,78 (18,17)	1,66 (16,94)
t_{90} (min)	6,29	7,10	9,58	6,79	8,70	9,70	6,87
ML ₁₊₄ del compuesto a 130°C (final)	23,5	30,5	65,0	62,2	34,7	69,1	47,2
Tan δ de Dynastat™ a 60°C (final)	0,2165	0,1230	0,0854	0,0931	0,1707	0,0973	0,1233
<u>Tracción a 23°C (final, no envejecido)</u>							
M ₅₀ (MPa)	1,33	1,23	1,31	1,12	1,35	1,23	1,18
M ₃₀₀ (MPa)	6,08	8,42	10,12	9,77	7,01	7,28	6,84
T _b (MPa)	17,9	20,7	20,4	20,5	17,4	20,9	17,2
E _b (%)	756	610	518	517	638	669	594
<u>Tracción a 100°C (final, no envejecido)</u>							
M ₅₀ (MPa)	1,00	1,00	1,19	0,95	1,08	1,08	0,95
M ₃₀₀ (MPa)	5,22	7,39	8,79	8,39	5,98	5,13	5,92
T _b (MPa)	8,1	8,7	9,9	9,9	9,0	7,0	9,1
E _b (%)	440	338	328	338	424	323	414
<u>Barrido de tensión (60°C, 10 Hz, final)</u>							
G' al 5% de tensión (MPa)	3,027	2,184	2,222	2,102	2,808	2,359	2,193
G'' al 5% de tensión (MPa)	0,689	0,321	0,204	0,202	0,516	0,235	0,276
$\tan \delta$ al 5% de tensión	0,2277	0,1468	0,0920	0,0960	0,1837	0,0997	0,1260
$\Delta G'$ (MPa)	4,217	1,069	0,579	0,538	2,519	0,755	0,826
<u>Barrido de temp. (2% de tensión, 10 Hz, final)</u>							
G' (MPa)	13,482	11,511	9,074	8,247	13,062	8,701	9,080
	5,051	4,158	3,849	3,408	4,866	3,661	3,445
G'' (MPa)	4,884	4,874	3,829	3,549	5,436	3,710	4,024
	1,170	0,749	0,458	0,390	0,925	0,445	0,516
$\tan \delta$	0,3618	0,4224	0,4208	0,4295	0,4154	0,4255	0,4418
	0,2315	0,1801	0,1190	0,1143	0,1901	0,1215	0,1498

Tabla 6: Propiedades del compuesto y el vulcanizado, Ejemplos comparativos 29-32 y Ejemplos 33-35 (sílice)

	29	30	31	32	33	34	35
<i>polímero sintético (n.º de ejemplo)</i>	15	16	17	18	19	20	21
Caucho ligado (%)	24,3	21,5	37,2	33,6	35,2	50,2	35,6
MDR2000 a 171°C (final)							
ML N·m (kg·cm)	0,18 (1,83)	0,17 (1,78)	0,18 (1,83)	0,34 (3,50)	0,18 (1,82)	0,22 (2,24)	0,33 (3,37)
MH N·m (kg·cm)	2,44 (24,84)	2,55 (26,01)	2,31 (23,53)	2,66 (27,08)	2,34 (23,89)	2,14 (21,81)	2,46 (25,09)
t ₉₀ (min)	6,73	7,75	6,51	6,75	6,09	4,55	6,40
ML ₁₊₄ del compuesto a 130°C (final)	20,3	15,9	35,9	43,1	27,2	66,8	47,3
Tan δ de Dynastat™ a 60°C (final)	0,1327	0,1125	0,0684	0,0933	0,1146	0,0614	0,1065
Tracción a 23°C (final, no envejecido)							
M ₅₀ (MPa)	1,91	2,00	1,91	2,19	1,89	1,75	2,00
M ₃₀₀ (MPa)	10,43	11,49	13,86	12,64	11,24	12,63	11,15
T _b (MPa)	15,0	13,1	15,4	14,5	15,0	15,3	14,3
E _b (%)	406	333	327	334	381	349	371
Tracción a 100°C (final, no envejecido)							
M ₅₀ (MPa)	1,68	1,78	1,95	1,99	1,74	1,74	1,88
M ₂₀₀ (MPa)	5,85	6,30	7,80	7,02	6,36	6,96	6,53
T _b (MPa)	7,2	8,4	8,1	8,8	7,7	7,4	6,9
E _b (%)	243	257	207	246	239	209	213
Barrido de tensión (60°C, 10 Hz, final)							
G' al 5% de tensión (MPa)	4,008	3,921	2,659	4,212	3,439	2,366	3,515
G'' al 5% de tensión (MPa)	0,621	0,568	0,236	0,502	0,481	0,172	0,430
tan δ al 5% de tensión	0,1548	0,1449	0,0887	0,1193	0,1399	0,0726	0,1222
ΔG' (MPa)	4,524	4,068	1,144	3,636	3,238	0,754	2,770
Barrido de temp. (2% de tensión, 10 Hz, final)							
G' (MPa)	14,917	13,811	10,566	13,636	14,180	9,640	14,427
	7,236	7,235	5,564	7,133	6,473	4,450	6,751
G'' (MPa)	4,815	4,389	3,751	4,192	5,346	4,250	5,256
	0,938	0,915	0,562	0,751	0,788	0,360	0,785
tan δ	0,3224	0,3171	0,3545	0,3069	0,3767	0,4412	0,3643
	0,1296	0,1265	0,1010	0,1052	0,1217	0,0808	0,1162

Tabla 7: Resultados (tan δ) de los ensayos de barrido de tensión a 60°C, Ejemplos comparativos 22-25 y Ejemplos 26-28 (negro de carbón)

Tensión (%)	22	23	24	25	26	27	28
0,249	0,1045	0,0920	0,0612	0,0709	0,0972	0,0712	0,0889
0,498	0,1324	0,1010	0,0660	0,0745	0,1156	0,0745	0,0933
0,746	0,1576	0,1096	0,0704	0,0776	0,1326	0,0783	0,0982

ES 2 633 097 T3

Tensión (%)	22	23	24	25	26	27	28
0,994	0,1767	0,1176	0,0741	0,0811	0,1457	0,0821	0,1028
1,243	0,1908	0,1238	0,0776	0,0840	0,1559	0,0854	0,1068
1,491	0,2014	0,1290	0,0802	0,0864	0,1635	0,0883	0,1103
1,738	0,2091	0,1331	0,0827	0,0885	0,1696	0,0908	0,1132
1,990	0,2149	0,1365	0,0847	0,0903	0,1741	0,0929	0,1158
2,237	0,2193	0,1391	0,0865	0,0918	0,1775	0,0946	0,1179
2,485	0,2226	0,1412	0,0878	0,0929	0,1803	0,0961	0,1197
2,735	0,2251	0,1430	0,0890	0,0938	0,1823	0,0971	0,1213
2,983	0,2268	0,1442	0,0898	0,0945	0,1837	0,0980	0,1224
3,230	0,2282	0,1452	0,0905	0,0951	0,1847	0,0987	0,1234
3,482	0,2289	0,1460	0,0910	0,0955	0,1852	0,0992	0,1242
3,731	0,2299	0,1465	0,0915	0,0959	0,1855	0,0994	0,1247
3,983	0,2293	0,1468	0,0918	0,0960	0,1856	0,0997	0,1252
4,230	0,2291	0,1469	0,0919	0,0961	0,1854	0,0998	0,1256
4,478	0,2287	0,1471	0,0921	0,0960	0,1864	0,0999	0,1258
4,729	0,2283	0,1472	0,0921	0,0961	0,1843	0,0999	0,1260
4,976	0,2277	0,1469	0,0920	0,0960	0,1838	0,0998	0,1260
5,475	0,2264	0,1464	0,0918	0,0957	0,1826	0,0994	0,1261
5,974	0,2247	0,1459	0,0916	0,0955	0,1812	0,0990	0,1257
6,470	0,2229	0,1452	0,0913	0,0949	0,1797	0,0986	0,1254
6,968	0,2209	0,1443	0,0908	0,0945	0,1780	0,0980	0,1251
7,476	0,2188	0,1434	0,0905	0,0940	0,1762	0,0974	0,1246
7,975	0,2168	0,1425	0,0898	0,0934	0,1744	0,0969	0,1240
8,470	0,2148	0,1415	0,0893	0,0930	0,1728	0,0963	0,1235
8,970	0,2128	0,1406	0,0888	0,0925	0,1711	0,0956	0,1231
9,469	0,2109	0,1396	0,0884	0,0920	0,1694	0,0951	0,1225
9,968	0,2090	0,1387	0,0879	0,0917	0,1679	0,0946	0,1219
10,463	0,2072	0,1378	0,0874	0,0912	0,1663	0,0940	0,1214
10,956	0,2054	0,1370	0,0869	0,0907	0,1647	0,0934	0,1208
11,450	0,2036	0,1362	0,0864	0,0903	0,1631	0,0929	0,1202
11,943	0,2020	0,1353	0,0861	0,0898	0,1619	0,0924	0,1196
12,443	0,2005	0,1345	0,0857	0,0896	0,1605	0,0920	0,1192
12,941	0,1991	0,1339	0,0851	0,0892	0,1593	0,0916	0,1188
13,443	0,1976	0,1331	0,0848	0,0888	0,1580	0,0911	0,1184
13,931	0,1961	0,1323	0,0843	0,0886	0,1567	0,0907	0,1179
14,393	0,1941	0,1318	0,0840	0,0882	0,1550	0,0901	0,1172

Tabla 8: Resultados (tan δ) de los ensayos de barrido de tensión a 60°C, Ejemplos comparativos 29-32 y Ejemplos 33-35 (sílice)

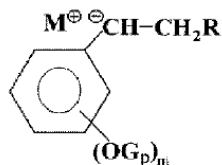
Tensión (%)	29	30	31	32	33	34	35
0,243	0,0760	0,0554	0,0635	0,0744	0,0679	0,0457	0,0664
0,499	0,0902	0,0597	0,0719	0,0907	0,0799	0,0475	0,0765

ES 2 633 097 T3

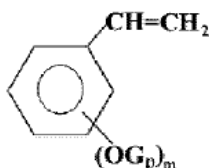
Tensión (%)	29	30	31	32	33	34	35
0,750	0,1028	0,0645	0,0808	0,1053	0,0926	0,0495	0,0864
1,001	0,1114	0,0689	0,0885	0,1165	0,1031	0,0522	0,0946
1,251	0,1179	0,0728	0,0946	0,1245	0,1113	0,0549	0,1008
1,502	0,1231	0,0762	0,0991	0,1303	0,1180	0,0570	0,1057
1,751	0,1269	0,0783	0,1029	0,1348	0,1224	0,0592	0,1096
2,001	0,1303	0,0807	0,1060	0,1383	0,1269	0,0611	0,1121
2,251	0,1329	0,0820	0,1083	0,1412	0,1300	0,0629	0,1147
2,500	0,1349	0,0839	0,1103	0,1437	0,1326	0,0641	0,1163
2,751	0,1366	0,0847	0,1123	0,1456	0,1346	0,0657	0,1179
3,001	0,1379	0,0858	0,1134	0,1476	0,1362	0,0671	0,1189
3,250	0,1390	0,0865	0,1147	0,1491	0,1376	0,0682	0,1197
3,503	0,1403	0,0869	0,1158	0,1501	0,1384	0,0690	0,1207
3,753	0,1415	0,0874	0,1165	0,1515	0,1395	0,0698	0,1212
4,003	0,1426	0,0877	0,1171	0,1522	0,1395	0,0704	0,1215
4,253	0,1431	0,0882	0,1178	0,1530	0,1395	0,0710	0,1218
4,503	0,1436	0,0883	0,1184	0,1539	0,1399	0,0718	0,1220
4,752	0,1443	0,0887	0,1186	0,1544	0,1398	0,0723	0,1223
5,003	0,1447	0,0887	0,1192	0,1548	0,1399	0,0726	0,1222
5,502	0,1456	0,0889	0,1194	0,1558	0,1400	0,0733	0,1222
6,001	0,1463	0,0889	0,1199	0,1564	0,1394	0,0737	0,1220
6,502	0,1468	0,0889	0,1200	0,1569	0,1387	0,0745	0,1218
7,006	0,1470	0,0888	0,1198	0,1575	0,1378	0,0744	0,1211
7,507	0,1470	0,0889	0,1199	0,1572	0,1372	0,0747	0,1207
8,008	0,1472	0,0885	0,1199	0,1572	0,1362	0,0747	0,1202
8,509	0,1471	0,0883	0,1196	0,1573	0,1358	0,0749	0,1196
9,010	0,1473	0,0882	0,1194	0,1568	0,1343	0,0749	0,1190
9,510	0,1468	0,0879	0,1191	0,1565	0,1336	0,0748	0,1183
10,011	0,1467	0,0877	0,1188	0,1559	0,1326	0,0748	0,1179
10,514	0,1464	0,0875	0,1183	0,1556	0,1318	0,0747	0,1172
11,015	0,1459	0,0871	0,1180	0,1552	0,1309	0,0747	0,1166
11,517	0,1457	0,0868	0,1177	0,1548	0,1301	0,0744	0,1157
12,018	0,1454	0,0866	0,1174	0,1541	0,1289	0,0743	0,1150
12,519	0,1449	0,0860	0,1168	0,1537	0,1280	0,0741	0,1144
13,019	0,1444	0,0860	0,1164	0,1529	0,1272	0,0739	0,1142
13,520	0,1440	0,0857	0,1160	0,1524	0,1265	0,0739	0,1132
14,026	0,1435	0,0854	0,1155	0,1518	0,1257	0,0735	0,1127
14,526	0,1432	0,0851	0,1151	0,1511	0,1250	0,0733	0,1119

REIVINDICACIONES

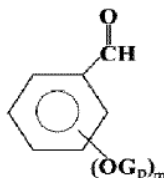
1. Un método para fabricar un polímero funcionalizado en un recipiente de reacción, comprendiendo dicho método iniciar la polimerización de uno o más tipos de monómeros insaturados con un compuesto que tiene la fórmula general



- 5 donde
- M es un átomo de metal alcalino,
- R es un grupo hidrocarbilo,
- cada Gp independientemente es un grupo protector, y
- 10 m es un número entero de 1 a 5 inclusive,
- con la condición de que, cuando $m = 1$, el sustituyente (OGp) está en la posición para con respecto al sustituyente que contiene M.
2. El método para preparar un polímero funcionalizado según la reivindicación 1 que comprende un proceso para proporcionar el compuesto de la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso hacer reaccionar un compuesto de hidrocarbilo de metal alcalino con un compuesto estirénico que tiene la fórmula general
- 15



- donde
- cada Gp independientemente es un grupo protector, y
- 20 m es un número entero de 1 a 5 inclusive, con la condición de que, cuando $m = 1$, el sustituyente (OGp) está en la posición para con respecto al grupo vinilo,
- proporcionando de este modo dicho compuesto iónico.
3. El método según la reivindicación 2, en donde dicho compuesto estirénico se proporciona a partir de la metilación del carbonilo de un aldehído que tiene la fórmula general



- 25 donde
- cada Gp independientemente es un grupo protector, y
- m es un número entero de 1 a 5 inclusive,
- con la condición de que, cuando $m = 1$, el sustituyente (OGp) está en la posición para con respecto al sustituyente que contiene carbonilo.

4. El método según la reivindicación 2, en donde dicho compuesto de hidrocarbilo de metal alcalino tiene la fórmula general R^3M donde R^3 es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo y M representa un átomo de metal alcalino.
5. El método según la reivindicación 4, en donde R^3 es un grupo alquilo C_2-C_{10} .
- 5 6. El método según la reivindicación 4, en donde dichos uno o más tipos de monómeros insaturados comprenden al menos un tipo de dieno, siendo opcionalmente al menos un tipo de dieno conjugado.
7. El método según la reivindicación 6, en donde dichos uno o más tipos de monómeros insaturados además comprenden al menos un tipo de compuesto de vinilo aromático.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 7, en donde partes de al menos uno de dichos uno o más tipos de monómeros insaturados se añaden a dicho recipiente de reacción tras el inicio de dicha polimerización.
- 10 9. El método según la reivindicación 8, en donde al menos uno de dicho compuesto iniciador y dichos uno o más tipos de monómeros insaturados se añaden a dicho recipiente de reacción de forma continuada.
10. El método según la reivindicación 1, en donde dicho recipiente de reacción se mantiene a una temperatura de al menos 70°C.
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 10, en donde M es un átomo de litio.
- 15 12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 10, en donde R es un grupo alquilo.
13. El método según la reivindicación 12, en donde R es un grupo alquilo C_2-C_6 .
14. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 10, en donde m es 2.