

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 999**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2008 PCT/US2008/007601**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2008 WO08156788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2008 E 08768593 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2160414**

54 Título: **Polímeros funcionalizados con halosilanos que contienen un grupo amino**

30 Prioridad:

18.06.2007 US 936070 P
07.03.2008 US 34505 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HOGAN, TERRENCE;
LUO, STEVEN;
OZAWA, YOICHI;
MATSUSHITA, JUNKO;
NAKAGAWA, RYUJI;
TANAKA, KEN y
SUZUKI, EIJU

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 636 999 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 funcionalizados con halosilanos que contienen un grupo amino

Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos de fabricación de polímeros funcionalizados.

5 Antecedentes de la invención

En la técnica de fabricación de neumáticos, es deseable emplear productos de vulcanización de caucho que presenten una histéresis reducida, es decir, menos pérdida de energía mecánica por conversión en calor. Por ejemplo, en los componentes para neumáticos se emplean de forma ventajosa productos de vulcanización de caucho, por ejemplo, en las paredes laterales y en las bandas de rodadura, que presentan una histéresis reducida para obtener neumáticos que ofrecen de forma deseable baja resistencia al rodado. La histéresis de un vulcanizado de caucho se atribuye a menudo a los extremos libres de la cadena de polímero dentro de la red de caucho reticulado, así como a la disociación de los aglomerados de carga. Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la histéresis de vulcanizados de caucho. El grupo funcional del polímero funcionalizado puede reducir el número de extremos libres de la cadena de polímero mediante la interacción con las partículas de carga. Por otra parte, los grupos funcionales pueden reducir la aglomeración de la carga. No obstante, a menudo no puede predecirse si un determinado grupo funcional conferido a un polímero puede reducir la histéresis.

Los polímeros con grupos funcionales terminales se pueden preparar mediante tratamiento de post-polimerización de polímeros reactivos con determinados agentes funcionalizantes. Sin embargo, no se puede predecir si un polímero reactivo se puede funcionalizar mediante tratamiento con un determinado agente funcionalizante. Por ejemplo, los agentes funcionalizantes que actúan con un tipo de sistema de polimerización no lo hacen necesariamente con otro tipo de sistema de polimerización, y viceversa.

En M. A. Peters y col., J. Am. Chem. Soc, 1995, 117, 3380-3388, se describe un nuevo método de síntesis que permite proporcionar grados de funcionalización muy elevados a cadenas poliméricas aniónicas vivientes. Dicho método se fundamenta en reacciones de terminación con derivados clorosilano que contienen grupos funcionales protegidos y se describe haciendo especial hincapié en la introducción de aminas alifáticas primarias y alcoholes alifáticos primarios.

EP-A-1721930 describe una composición de caucho que comprende principalmente (I) del 0,5 al 35 % en peso de un caucho copolimérico basado en dieno conjugado que tiene un grupo amino y un grupo alcoxisililo en una cadena polimérica y que tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 90.000, y (II) de 99,5 a 65 % en peso de un caucho copolimérico basado en dieno conjugado que tiene un peso molecular promedio de 100.000 a 2.000.000 (con la condición de que (I)+(II) = 100 % en peso).

Se sabe que los sistemas de catalizador basados en lantánido son útiles para la polimerización de monómeros de dieno conjugado para formar polidienos que tienen un alto contenido de enlaces *cis*-1,4. Los *cis*-1,4-polidienos resultantes pueden mostrar características pseudovivientes dado que, tras completarse la polimerización, algunas de las cadenas de polímero tienen extremos reactivos que pueden reaccionar con determinados agentes funcionalizantes dando lugar a *cis*-1,4-polidienos funcionalizados.

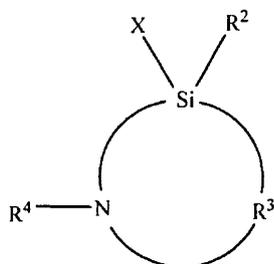
Los *cis*-1,4-polidienos obtenidos con sistemas de catalizador basados en lantánidos tienen de forma típica una cadena principal lineal, que se cree proporciona mejores propiedades bajo tracción, una mayor resistencia a la abrasión, una menor histéresis y una mayor resistencia a la fatiga en comparación con los *cis*-1,4-polidienos preparados con otros sistemas de catalizador tales como sistemas de catalizador basados en titanio, cobalto y níquel. Por lo tanto, los *cis*-1,4-polidienos obtenidos con catalizadores basados en lantánido son especialmente adecuados para usar en componentes para neumáticos tales como las paredes laterales y las bandas de rodadura.

Se sabe que los iniciadores aniónicos son útiles para la polimerización de monómeros de dieno conjugados para formar polidienos que tienen una combinación de enlaces 1,2, *cis*-1,4 y *trans*-1,4. Los iniciadores aniónicos son también útiles para la copolimerización de monómeros de dieno conjugados con compuestos aromáticos sustituidos con vinilo. Los polímeros preparados con iniciadores aniónicos pueden presentar características vivientes dado que, al completarse la polimerización, las cadenas de polímero poseen extremos vivientes que son capaces de reaccionar con monómeros adicionales para un crecimiento adicional de la cadena o de reaccionar con determinados agentes de funcionalización dando lugar a polímeros funcionalizados.

Dado que los polímeros funcionalizados son ventajosos, especialmente en la fabricación de neumáticos, existe una necesidad de desarrollar polímeros funcionalizados novedosos que proporcionen una histéresis reducida.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método de preparación de un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de preparar un polímero reactivo y hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de halosilano definido por la fórmula

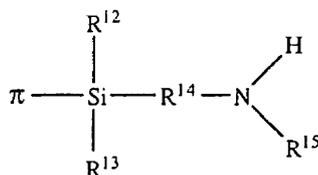


5

donde X es un átomo de halógeno, R² es un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbiloxi, o un grupo orgánico monovalente, R³ es un grupo orgánico divalente, y R⁴ es un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, donde dicha etapa de preparación de un polímero reactivo incluye polimerizar monómero de dieno conjugado y, de forma opcional, monómero copolimerizable con él, y donde en dicha etapa de polimerización se utiliza un iniciador aniónico.

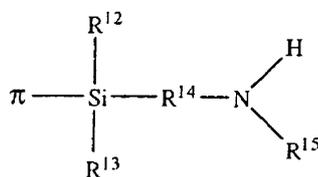
10 Se describe, además, un polímero funcionalizado preparado mediante las etapas de polimerización de monómero para formar un polímero reactivo y hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de halosilano que contiene un grupo amino como se indica en la reivindicación 1.

15 Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un método como se indica en la reivindicación 1, en donde dicha etapa de reacción del polímero reactivo con un compuesto de halosilano produce un polímero funcionalizado definido por la fórmula:



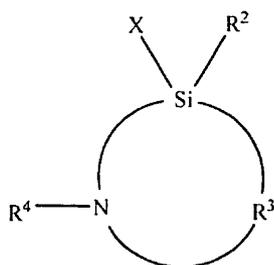
donde R¹² incluye un grupo orgánico monovalente, R¹³ incluye un grupo orgánico monovalente, un grupo hidroxilo, o un átomo de halógeno, donde R¹⁴ incluye un enlace covalente o un grupo orgánico divalente, y R¹⁵ incluye un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, y donde π es una cadena polimérica.

20 Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un método como se indica en la reivindicación 1, en donde dicha etapa de reacción del polímero reactivo con un compuesto de halosilano produce un polímero funcionalizado definido por la fórmula:



25 donde R¹² incluye un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrocarbiloxi, R¹³ incluye un grupo orgánico monovalente, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, o un grupo hidrocarbiloxi, donde R¹⁴ incluye un enlace covalente o un grupo orgánico divalente, y R¹⁵ incluye un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, y donde π es un *cis*-1,4-polidieno que tiene un contenido de enlaces *cis*-1,4 superior a aproximadamente el 60 %.

El compuesto halosilano utilizado en el método de la presente invención se define mediante la fórmula



donde X es un átomo de halógeno, R² es un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbiloxi, o un grupo orgánico monovalente, R³ es un grupo orgánico divalente, y R⁴ es un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La Fig. 1 es una gráfica de pérdida de histéresis ($\tan \delta$) frente a la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 130 °C) para productos de vulcanización preparados a partir de *cis*-1,4-polibutadieno funcionalizado preparado según una o más de las realizaciones de la presente invención en comparación con productos de vulcanización preparados a partir de *cis*-1,4-polibutadieno no funcionalizado.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

- 10 Según una o más realizaciones de la presente invención, un polímero reactivo se prepara mediante polimerización de monómero de dieno conjugado y opcionalmente monómero copolimerizable junto con el mismo, y después este polímero reactivo se puede funcionalizar mediante reacción con un compuesto de halosilano que contiene un grupo amino sililado como se indica en la reivindicación 1. Los polímeros funcionalizados resultantes se pueden utilizar en la fabricación de componentes para neumáticos. En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados resultantes, que incluyen *cis*-1,4-polidienos y poli(estireno-co-butadieno), presentan ventajas de resistencia al escurrimiento plástico y proporcionan componentes para neumáticos que presentan de forma ventajosa poca histéresis.

Ejemplos de monómeros de dieno conjugados incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. En la copolimerización pueden utilizarse también mezclas de dos o más dienos conjugados.

- 20 Ejemplos de monómeros copolimerizables con monómero de dieno conjugado incluyen compuestos aromáticos sustituidos con vinilo tales como estireno, *p*-metilestireno, α -metilestireno y vinilnaftaleno.

En una o más realizaciones, los disolventes adecuados incluyen los compuestos orgánicos que no experimentan polimerización o incorporación en cadenas de polímero que se propagan durante la polimerización de monómero. En una o más realizaciones, dichas especies orgánicas son líquidas a temperatura y presión ambiental.

- 25 Los disolventes orgánicos ilustrativos incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Los ejemplos no limitativos de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Ejemplos no limitativos de hidrocarburos alifáticos incluyen *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano, *n*-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y fracciones ligeras del petróleo. Y ejemplos no limitativos de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano. Se pueden utilizar también mezclas de los hidrocarburos anteriores. Como se conoce en la técnica, por razones medioambientales puede ser deseable emplear hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. Los disolventes hidrocarbonados con bajo punto de ebullición se separan de forma típica del polímero una vez terminada la polimerización.

- 35 Otros ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición de alto peso molecular, tales como aceite parafínico, aceite aromático u otros aceites hidrocarbonados habitualmente utilizados para aumentar con aceite el tamaño de los polímeros. Puesto que dichos hidrocarburos son no volátiles, de forma típica no requieren separación y permanecen incorporados en el polímero.

- 40 En el método de la presente invención, el polímero reactivo se prepara mediante polimerización aniónica, en donde el monómero se polimeriza usando un iniciador aniónico. Las características mecanísticas clave de la polimerización aniónica se han descrito en varios libros (p. ej., Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996) y artículos de revisión (p. ej., Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; *Chem. Rev.* 2001, 101(12), 3747-3792). Los iniciadores aniónicos pueden producir de forma ventajosa polímeros vivos que, antes del enfriado, son capaces de reaccionar con monómeros adicionales para un crecimiento adicional de la cadena o de reaccionar con determinados agentes de funcionalización para dar polímeros funcionalizados.

La práctica de esta invención no está limitada por la selección de cualquiera de los iniciadores aniónicos particulares. En una o más realizaciones, el iniciador aniónico empleado es un iniciador funcional que confiere un grupo funcional en la cabeza de la cadena de polímero (*es decir*, la localización desde la cual se inicia la cadena de polímero). En realizaciones particulares, el grupo funcional incluye uno o más heteroátomos (*p. ej.*, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo) o grupos heterocíclicos. En determinadas realizaciones, el grupo funcional reduce la pérdida de histéresis de 50 °C de productos de vulcanización de cargados con negro de carbón preparados a partir de polímeros que contienen el grupo funcional en comparación con productos de vulcanización cargados con negro de carbón similares preparados a partir de polímero que no incluye el grupo funcional.

Los iniciadores aniónicos ejemplares incluyen compuestos de organolitio. En una o más realizaciones, los compuestos de organolitio pueden incluir heteroátomos. En estas u otras realizaciones, los compuestos de organolitio pueden incluir uno o más grupos heterocíclicos.

Los tipos de compuestos de organolitio incluyen compuesto de alquillitio, arillitio y compuestos de cicloalquillitio. Los ejemplos específicos de compuestos de organolitio incluyen etillitio, *n*-propillitio, isopropillitio, *n*-butillitio, *sec*-butillitio, *t*-butillitio, *n*-amillitio, isoamillitio y fenillitio. Otros iniciadores aniónicos más incluyen compuestos de organosodio, tales como fenilsodio y 2,4,6-trimetilfenilsodio. También se contemplan aquellos iniciadores aniónicos que dan lugar a polímeros di-activos, en donde ambos extremos de una cadena de polímero están activos. Los ejemplos de tales iniciadores incluyen iniciadores de dilitio, tales como aquellos preparados haciendo reaccionar 1,3-diisopropenilbenceno con *sec*-butillitio. Estos e iniciadores difuncionales relacionados se divulgan en la patente US-3.652.516.

También pueden emplearse iniciadores aniónicos de radical, incluyendo aquellos descritos en la patente US-5.552.483.

En realizaciones particulares, los compuestos de organolitio incluyen un compuesto que contiene amina cíclica, tales como litiohexametilénimina. Estos e iniciadores difuncionales útiles relacionados se divulgan en las patentes US-5.332.810, US-5.329.005, US-5.578.542, US-5.393.721, US-5.698.646, US-5.491.230, US-5.521.309, US-5.496.940, US-5.574.109 y US-5.786.441.

En otras realizaciones, los compuestos de organolitio incluyen alquiltioacetales (*p. ej.*, ditianos), tales como 2-litio-2-metil-1,3-ditiano. Estos e iniciadores útiles relacionados se divulgan en las patentes US-7.153.919, y en las publicaciones estadounidenses n.º 2006/0264590 y 2006/0264589.

En otras realizaciones más, los compuestos de organolitio incluyen iniciadores que contienen alcoxisililo, tales como *t*-butildimetilpropoxisilano litiado. Estos e iniciadores útiles relacionados se divulgan en las patentes US-7.335.712.

En una o más realizaciones, el iniciador aniónico empleado es un compuesto de trialkilestañolito, tal como tri-*n*-butilestañolito. Estos e iniciadores útiles relacionados se divulgan en las patentes US-3.426.006 y US-5.268.439.

La polimerización aniónica se puede llevar a cabo en disolventes polares, disolventes no polares y mezclas de los mismos. Previamente, en la presente memoria, se han descrito disolventes ilustrativos. Al preparar copolímeros elastoméricos, como los que contienen monómeros de dienos conjugados y monómeros aromáticos sustituidos por vinilo, los monómeros de dienos conjugados y los monómeros aromáticos sustituidos por vinilo se pueden utilizar con una relación de 95:5 a 50:50, o en otras realizaciones, 95:5 a 65:35. Para promover la aleatorización de comonómeros en copolimerización y para controlar la microestructura (tales como unión 1,2 de monómerode dieno conjugado) del polímero, puede emplearse un aleatorizador, que de forma típica es un coordinador polar, junto con el iniciador aniónico.

Compuestos útiles como aleatorizadores incluyen aquellos que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no enlazados. Los ejemplos incluyen alcanos de oxoanilo oligoméricos lineales y cíclicos; dialquil éteres de mono y oligo alquilenglicoles (también conocidos como éteres "glyme"); éteres de "corona"; aminas terciarias; oligómeros lineales de THF; y similares. Los alcanos de oxoanilo oligoméricos lineales y cíclicos se describen en la patente US-4.429.091. Ejemplos específicos de compuestos útiles como aleatorizadores incluyen 2,2-*bis*(2'-tetrahydrofuril)propano, 1,2-dimetoxietano, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA), tetrahydrofurano (THF), 1,2-dipiperidiletano, dipiperidilmetano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, dimetil éter, dietil éter, tri-*n*-butilamina, y mezclas de los mismos. En otras realizaciones, pueden utilizarse alcóxidos de potasio para aleatorizar la distribución de estireno.

La cantidad de aleatorizador que debe emplearse puede depender de diversos factores, tales como la microestructura deseada del polímero, la proporción de monómero con respecto a comonómero, la temperatura de polimerización, así como la naturaleza del aleatorizador específico empleado. En una o más realizaciones, la cantidad de aleatorizador empleada puede variar entre 0,05 y 100 moles por mol del iniciador aniónico.

El iniciador aniónico y el aleatorizador pueden introducirse en el sistema de polimerización por diversos métodos. En una o más realizaciones, el iniciador aniónico y el aleatorizador pueden añadirse por separado al monómero que va a polimerizarse de una manera por etapas o simultánea. En otras realizaciones, el iniciador aniónico y el aleatorizador pueden premezclarse fuera del sistema de polimerización tanto en ausencia de cualquier monómero

como en presencia de una pequeña cantidad de monómero y la mezcla resultante puede madurarse, si se desea, y después añadirse al monómero que se va a polimerizar.

5 La producción del polímero reactivo se puede lograr polimerizando monómero de dieno conjugado, de forma opcional junto con monómero copolimerizable con monómero de dieno conjugado, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz del iniciador. La introducción del iniciador, el monómero de dieno conjugado, de forma opcional el comonómero, y cualquier disolvente si se emplea, forma una mezcla de polimerización en la que se forma el polímero reactivo. La cantidad de iniciador que debe emplearse puede depender de la interacción de diversos factores como, por ejemplo, el tipo de iniciador empleado, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y conversión deseadas, el peso molecular deseado y muchos otros factores. En consonancia con ello, no se puede emplear definitivamente una cantidad específica del iniciador, sino que se pueden utilizar cantidades catalíticamente eficaces del iniciador.

10 En otras realizaciones, donde se emplea un iniciador aniónico (p. ej., un compuesto de alquil-litio), la carga de iniciador puede variarse de 0,05 a 100 mmol, en otras realizaciones de 0,1 a 50 mmol y, en otras realizaciones, de 0,2 a 5 mmol por 100 gramos de monómero.

15 En una o más realizaciones, la polimerización se puede llevar a cabo en un sistema de polimerización que incluye una cantidad sustancial de disolvente. En una realización, se puede utilizar un sistema de polimerización en solución, en el que tanto el monómero que se va a polimerizar como el polímero formado son solubles en el disolvente. En otra realización, se puede usar un sistema de polimerización de precipitación eligiendo un disolvente en el que el polímero formado es insoluble. En ambos casos, se añade habitualmente al sistema de polimerización una cantidad de disolvente aparte de la cantidad de disolvente que se puede utilizar al preparar el catalizador. El disolvente adicional puede ser el mismo o diferente del disolvente utilizado para preparar el iniciador. Previamente, en la presente memoria, se han descrito disolventes ilustrativos. En una o más realizaciones, el contenido en disolvente de la mezcla de polimerización puede ser superior a 20 % en peso, para otras realizaciones superior a 50 % en peso y, en otras realizaciones, superior a 80 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de polimerización.

25 En otras realizaciones, el sistema de polimerización empleado puede considerarse generalmente un sistema de polimerización a granel que no incluye sustancialmente nada de disolvente o una cantidad mínima de disolvente. Los expertos en la materia apreciarán las ventajas de los procesos de polimerización a granel (es decir, procesos en los que el monómero actúa como disolvente) y, por lo tanto, el sistema de polimerización incluye menos disolvente que afecte negativamente a las ventajas deseadas al llevar a cabo la polimerización a granel. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser inferior a 20 % en peso, en otras realizaciones inferior a 10 % en peso, y en otras realizaciones más inferior a 5 % en peso basado en el peso total de la mezcla de polimerización. En otra realización, la mezcla de polimerización está sustancialmente exenta de disolvente, lo que significa la ausencia de la cantidad de disolvente que tendría si no un efecto apreciable en el proceso de polimerización. Se puede decir también que los sistemas de polimerización que están sustancialmente exentos de disolvente no incluyen prácticamente disolvente. En realizaciones específicas, la mezcla de polimerización está exenta de disolvente.

35 La polimerización puede llevarse a cabo en recipientes de polimerización convencionales cualesquiera conocidos en la técnica. En una o más realizaciones, la polimerización en solución puede llevarse a cabo en un reactor de tanque agitado convencional. En otras realizaciones, la polimerización a granel se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado convencional, especialmente si la conversión monomérica es inferior a 60 %. En otras realizaciones, especialmente si la conversión monomérica en un proceso de polimerización a granel es superior al 60 %, que da lugar de forma típica a un cemento altamente viscoso, la polimerización a granel se puede llevar a cabo en un reactor alargado en el que el cemento viscoso que se polimeriza se impulsa mediante pistón, o sustancialmente mediante pistón. Por ejemplo, para este fin son adecuados los extrusores en los que el cemento se inyecta mediante un husillo único autolimpiador o un agitador de doble husillo. En la publicación estadounidense n.º 2005/0197474 A1 se divulgan ejemplos de procesos de polimerización a granel útiles.

45 En una o más realizaciones se pueden combinar todos los ingredientes utilizados para la polimerización en un único recipiente (p. ej., un reactor de tanque agitado convencional), y todas las etapas del proceso de polimerización se pueden llevar a cabo dentro de dicho recipiente. En otras realizaciones, se pueden combinar previamente dos o más de los ingredientes en un recipiente y transferirlos a otro recipiente en el que se puede llevar a cabo la polimerización del monómero (o al menos una parte mayoritaria de esta).

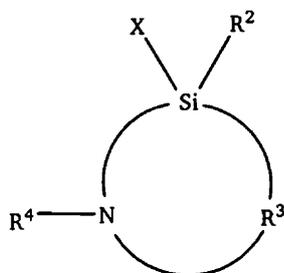
50 La polimerización se puede realizar como un proceso en discontinuo, un proceso continuo o un proceso semicontinuo. En el proceso semicontinuo, el monómero se carga de forma intermitente según sea necesario para reemplazar el monómero ya polimerizado. En una o más realizaciones, las condiciones en las que tiene lugar la polimerización pueden controlarse para mantener la temperatura de la mezcla de polimerización en un intervalo que va de -10 °C a 200 °C, en otras realizaciones de 0 °C a 150 °C, y en otras realizaciones de 20 °C a 100 °C. En una o más realizaciones, el calor de polimerización puede retirarse mediante el enfriamiento externo por parte de una envoltura de reactor térmicamente controlada, enfriamiento interno por evaporación y condensación del monómero a través del uso de un condensador de reflujo conectado al reactor, o una combinación de los dos métodos. También, las condiciones pueden controlarse para realizar la polimerización a una presión de

0,01 megapascal a 5 megapascal (de 0,1 atmósferas a 50 atmósferas), en otras realizaciones de 0,05 megapascal a 2 megapascal (de 0,5 atmósferas a 20 atmósferas) y, en otras realizaciones, de 0,1 megapascal a 1 megapascal (de 1 atmósfera a 10 atmósferas). En una o más realizaciones, las presiones a las que se puede llevar a cabo la polimerización incluyen las que garantizan que la mayor parte del monómero esté en la fase líquida. En estas o en otras realizaciones, la mezcla de polimerización se puede mantener en condiciones anaeróbicas.

Algunas o todas las cadenas de polímero resultantes pueden tener extremos reactivos, que son pseudovivientes o vivientes, antes de desactivar la mezcla de polimerización. Como se ha indicado previamente, se puede decir que el polímero reactivo es un polímero viviente. El porcentaje de cadenas de polímero que poseen un extremo reactivo depende de diversos factores, tales como el tipo de iniciador, el tipo de monómero, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la conversión de monómero y muchos otros factores. En una o más realizaciones, al menos el 20 % de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo, en otras realizaciones al menos el 50 % de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo y en otras realizaciones más al menos el 80 % de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo. En cualquier caso, se puede hacer reaccionar el polímero reactivo con compuesto de halosilano que contiene un grupo amino o mezclas de los mismos para formar el polímero funcionalizado de la presente invención.

Los compuestos de halosilano que contienen un grupo amino como se indica en la reivindicación 1 se pueden denominar en la presente memoria simplemente compuestos de halosilano.

Los halosilanos utilizados en la práctica de la presente invención se definen mediante la fórmula:



donde X es un átomo de halógeno, R² es un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo orgánico monovalente, R³ es un grupo orgánico divalente, y R⁴ es un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable. En una o más realizaciones, los grupos hidrocarbilo incluyen los grupos definidos por la fórmula -OR, donde R es un grupo orgánico monovalente (p. ej., grupos alcoxi o arilo).

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

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

En una o más realizaciones, R² puede ser un grupo alquilo que incluye de 1 a 10 átomos de carbono y, en otras realizaciones, incluye menos de 7 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, R² puede ser un grupo alcoxi que incluye de 1 a 10 átomos de carbono y, en otras realizaciones, incluye grupos alcoxi que incluyen menos de 7 átomos de carbono.

En una o más realizaciones, R³ es un grupo alqueno que incluye de 2 a 10 átomos de carbono y, en otras realizaciones, de 3 a 5 átomos de carbono.

En una o más realizaciones, R⁴ es un grupo alquilo que incluye de 1 a 20 átomos de carbono y, en otras realizaciones, menos de 12 átomos de carbono y, en otras realizaciones, menos de 8 átomos de carbono.

- En una o más realizaciones, R⁴ incluye un grupo protector hidrolizable. Los grupos protectores hidrolizables incluyen aquellos grupos o sustituyentes que son relativamente estables y que, por lo tanto, permanecen químicamente unidos al átomo de nitrógeno, en entornos no acuosos o en aquellos que están desprovistos o sustancialmente desprovistos de agua. Una vez expuestos al agua, sin embargo, los grupos o sustituyentes hidrolizables se hidrolizan y por tanto se escinden del átomo de nitrógeno. Como resultado, los grupos hidrolizables están sustituidos por un átomo de hidrógeno. Un ejemplo de grupo hidrolizable es un grupo sililo, tal como un grupo trihidrocarbilsililo. Ejemplos específicos incluyen grupo trimetilsililo (es decir, (-Si(CH₃)₃), grupo *t*-butildimetilsililo, grupo trietilsililo, grupo tripropilsililo, y grupo trifenilsililo. Se puede usar también un catalizador para eliminar el grupo sililo. Catalizadores adecuados incluyen fluoruro de tetrabutilamonio y ácidos fuertes tales como el ácido clorhídrico.
- 5 Grupos alquilo ilustrativos incluyen los grupos metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *t*-butilo, *n*-pentilo, isopentilo, neopentilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, 2-etilhexilo, *n*-octilo, *n*-nonilo y *n*-decilo.
- Grupos cicloalquilo ilustrativos incluyen los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2-*t*-butilciclohexilo y 4-*t*-butilciclohexilo.
- 15 Los grupos arilo ilustrativos incluyen los grupos fenilo, fenilo sustituido, bifenilo, bifenilo sustituido, arilo bicíclico, arilo bicíclico sustituido, arilo policíclico, y arilo policíclico sustituido. Los grupos arilo sustituidos incluyen aquellos en los que se sustituye un átomo de hidrógeno por un grupo orgánico monovalente tal como un grupo hidrocarbilo.
- En una o más realizaciones, los halosilanos útiles incluyen 1-trihidrocarbilsilil-2-halo-2-hidrocarbilo-1-aza-2-silaciclohidrocarburos, que pueden incluir, aunque no de forma limitativa, 1-tri(C₁-C₁₂)hidrocarbilsilil-2-halo-2-(C₁-C₁₂)hidrocarbilo-1-aza-2-sila (C₁-C₁₂)ciclohidrocarburos.
- 20 Tipos específicos de halosilanos útiles incluyen, aunque no de forma limitativa, 1-trialquilsilil-2-halo-2-alquil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-trialquilsilil-2-halo-2-aril-1-aza-2-silacicloalcano, 1-trialquilsilil-2-halo-2-ciloalquil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-triarilsilil-2-halo-2-alquil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-triarilsilil-2-halo-2-aril-1-aza-2-silacicloalcano, 1-triarilsilil-2-halo-2-ciloalquil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-tricicloalquilsilil-2-halo-2-alquil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-tricicloalquilsilil-2-halo-2-aril-1-aza-2-silacicloalcano, y 1-tricicloalquilsilil-2-halo-2-ciloalquil-1-aza-2-silacicloalcano.
- 25 Ejemplos específicos de halosilanos útiles incluyen, aunque no de forma limitativa, 1-trimetilsilil-2-cloro-2-metil-1-aza-2-silaciclopentano, 1-trietilsilil-2-cloro-2-metil-1-aza-2-silaciclopentano, 1-trimetilsilil-2-cloro-2-fenil-1-aza-2-silaciclopentano, 1-triisopropilsilil-2-cloro-2-fenil-1-aza-2-silaciclopentano, 1-tri-*t*-butilsilil-2-cloro-2-fenil-1-aza-2-silaciclopentano, 1-tri-*n*-butilsilil-2-cloro-2-fenil-1-aza-2-silaciclopentano, 1-trietilsilil-2-cloro-2-metil-1-aza-2-silaciclohexano, 1-trietilsilil-2-cloro-2-metil-1-aza-2-silacicloheptano, 1-trietilsilil-2-cloro-2-ciclopentil-1-aza-2-silaciclopentano, 1-trietilsilil-2-cloro-2-ciclohexil-1-aza-2-silaciclohexano, 1-trifenilsilil-2-cloro-2-metil-1-aza-2-silaciclopentano, 1-trifenilsilil-2-cloro-2-fenil-1-aza-2-silaciclopentano, 1-trifenilsilil-2-cloro-2-etil-1-aza-2-silaciclohexano, 1-ciclopentilsilil-2-cloro-2-etil-1-aza-2-silaciclohexano, y 1-ciclopentilsilil-2-cloro-2-ciclohexil-1-aza-2-silaciclohexano.
- 30 La cantidad del compuesto de halosilano que se puede hacer reaccionar con el polímero reactivo puede depender de diversos factores, incluidos el tipo y la cantidad de iniciador utilizado para iniciar la polimerización y el grado deseado de funcionalización.
- 35 En una o más realizaciones, en las que el polímero reactivo se prepara usando un iniciador aniónico, la cantidad del compuesto de halosilano empleada puede describirse con referencia a la cantidad de catión metálico asociada con el iniciador. Por ejemplo, cuando se emplea un iniciador de organolitio, la proporción molar del compuesto de halosilano con respecto al metal de litio puede ser de 0,1:1 a 2:1, en otras realizaciones de 0,3:1 a 2:1, en otras realizaciones de 0,6:1 a 1,5:1 y, en otras realizaciones, de 0,8:1 a 1,2:1.
- 40 En una o más realizaciones, el halosilano se puede introducir en la mezcla de polimerización como una solución en un disolvente orgánico. Los disolventes adecuados incluyen los descritos en la presente memoria, incluyendo los utilizados para preparar la mezcla de polimerización. En determinadas realizaciones, puede emplearse el mismo disolvente empleado para preparar la mezcla de polimerización para preparar la solución del halosilano. De forma ventajosa, uno o más halosilanos de la presente invención forman soluciones estables y útiles desde un punto de vista tecnológico en disolventes alifáticos como hexano, ciclohexano, y/o derivados de los mismos. En una o más realizaciones, la concentración del halosilano en el disolvente alifático puede ser al menos 0,05 molar, en otras realizaciones al menos 0,5 molar, en otras realizaciones al menos 1 molar y en otras realizaciones de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 molar.
- 45 En una o más realizaciones, el compuesto de halosilano se puede hacer reaccionar con el polímero reactivo junto con otros reactivos o compuestos que pueden reaccionar con el polímero reactivo. Por ejemplo, el compuesto de halosilano se puede emplear junto con un agente acoplador que sirve para acoplar dos o más cadenas de polímero reactivo en una sola macromolécula. Los agentes acopladores ilustrativos incluyen haluros de metal tales como tetracloruro de estaño; haluros de metaloides tales como tetracloruro de silicio y tricloruro de boro; complejos de
- 50

éster-carboxilato de metal tales como el bis(octilmaleato) de dioctilestaño; alcoxilanos tales como el ortosilicato de tetraetilo y el (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano; y alcoxiestanatos, tales como el tetraetoxiestaño.

5 En una o más realizaciones, se puede hacer reaccionar el compuesto de halosilano con el polímero reactivo después de lograr una conversión de monómero deseada pero antes de desactivar la mezcla de polimerización con un agente desactivador. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de halosilano y el polímero reactivo puede tener lugar en 180 minutos, en otras realizaciones en 60 minutos, en otras realizaciones en 30 minutos, en otras realizaciones en 5 minutos, y en otras realizaciones en un minuto, después de que se alcance la temperatura máxima de polimerización. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de halosilano y el polímero reactivo puede suceder una vez que se alcanza la temperatura de polimerización máxima. En otras realizaciones, la reacción entre el compuesto de halosilano y el polímero reactivo puede suceder después de haber almacenado el polímero reactivo. En una o más realizaciones, el almacenamiento del polímero reactivo se produce a temperatura ambiente o inferior a esta en atmósfera inerte. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de halosilano y el polímero reactivo puede tener lugar a una temperatura de 10 °C a 150 °C, y en otras realizaciones de 20 °C a 100 °C. El tiempo requerido para completar la reacción entre el compuesto de halosilano y el polímero reactivo depende de diversos factores, tales como el tipo y cantidad del iniciador usado para preparar el polímero reactivo, el tipo y cantidad del compuesto de halosilano, así como la temperatura a la que se realiza la reacción de funcionalización. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de halosilano y el polímero reactivo puede realizarse de 10 a 60 minutos.

20 En una o más realizaciones, una vez lograda o completada la reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de halosilano, puede añadirse un agente desactivador a la mezcla de polimerización para desactivar las cadenas de polímero reactivo residuales. El agente de enfriamiento puede incluir un compuesto prótico, lo que incluye, aunque no de forma limitativa, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua o una mezcla de los mismos. Puede añadirse un antioxidante como el 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol antes o después de la adición del agente desactivador. La cantidad del antioxidante empleado puede estar en el intervalo de 0,2 % a 1 % en peso del producto de polímero.

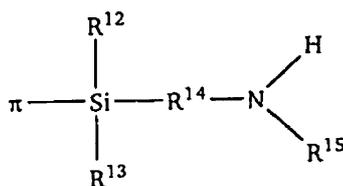
25 En una o más realizaciones, tras la introducción del compuesto de halosilano en el polímero reactivo, de forma opcional tras la adición de un agente desactivador y/o antioxidante, y de forma opcional tras la recuperación o aislamiento del polímero funcionalizado, puede añadirse un acelerador de condensación a la mezcla de polimerización. Aceleradores de condensación útiles incluyen carboxilatos de estaño y/o titanio y alcóxidos de estaño y/o titanio. Un ejemplo específico es el 2-etilhexil óxido de titanio. En la publicación estadounidense n.º 2005/0159554A1 se describen catalizadores de condensación útiles y su uso.

30 Cuando se ha enfriado la mezcla de polimerización, el producto polimérico se puede recuperar de la mezcla de polimerización utilizando procedimientos convencionales de eliminación de disolvente y secado conocidos en la técnica. El polímero se puede recuperar, por ejemplo, sometiendo el cemento polimérico a eliminación de disolvente mediante vapor, seguido de secado de los trozos de polímero resultantes en un túnel de aire caliente. De forma alternativa, el polímero se puede recuperar mediante secado directo del cemento polimérico en un tambor de secado. El contenido de las sustancias volátiles en el polímero seco puede ser inferior a 1 % y, en otras realizaciones, inferior a 0,5 % en peso del polímero.

40 En una o más realizaciones, una vez lograda o completada la reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de halosilano, de forma opcional tras la adición de un agente desactivador y/o catalizador de condensación, y de forma opcional tras la recuperación o aislamiento del polímero funcionalizado, se pueden llevar a cabo reacciones adicionales con el polímero funcionalizado. Por ejemplo, el producto de polímero funcionalizado se puede tratar con un alcohol, de forma opcional en presencia de catalizadores adecuados, lo que se cree da lugar a la formación de grupos hidrocarbiloxi en lugar de grupos hidroxilo o átomos de halógeno que se pueden asociar con el grupo funcional del polímero. En estas u otras realizaciones, los polímeros funcionalizados obtenidos de la ejecución de la presente invención se pueden exponer a o tratar con agua, de forma opcional en presencia de un de un catalizador, para escindir o reemplazar los grupos protectores hidrolizables que puedan estar presentes en o asociados con el grupo funcional del polímero. Para este fin se pueden utilizar catalizadores ácidos fuertes, tales como los descritos en la presente memoria.

50 Aunque se cree que el compuesto de halosilano y el polímero reactivo reaccionan produciendo polímeros funcionalizados novedosos, se desconoce la estructura química exacta del polímero funcionalizado producido en cada realización, especialmente debido a que la estructura guarda relación con el residuo transmitido al extremo de la cadena de polímero mediante el compuesto de halosilano. De hecho, se cree que la estructura del polímero funcionalizado puede depender de diversos factores, tales como las condiciones empleadas para preparar el polímero reactivo (*p. ej.*, el tipo y la cantidad del iniciador) y las condiciones empleadas para hacer reaccionar el compuesto de halosilano con el polímero reactivo (*p. ej.*, el tipo y cantidad del compuesto de halosilano).

En una o más realizaciones, uno de los productos resultantes de la reacción entre el compuesto de halosilano y el polímero reactivo puede incluir un polímero funcionalizado definido por la fórmula:



donde R¹² incluye un grupo orgánico monovalente, R¹³ incluye un grupo orgánico monovalente, un grupo hidroxilo, o un átomo de halógeno, R¹⁴ incluye un enlace covalente o un grupo orgánico divalente, R¹⁵ incluye un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, y π es unpolímero. En determinadas realizaciones, donde π es un *cis*-1,4-polidieno que tiene un contenido de enlaces *cis*-1,4 superior a aproximadamente 60 %, R¹², R¹³ o R¹² y R¹³ pueden ser un grupo hidrocarbilo.

En una o más realizaciones, la cadena de polímero (π) del polímero funcionalizado contiene alguna insaturación. En estas o en otras realizaciones, la cadena de polímero es vulcanizable. En realizaciones específicas, en las que el polímero reactivo se prepara empleando un iniciador aniónico funcional, la cabeza de la cadena de polímero (π) incluye un grupo funcional que es el residuo del iniciador funcional.

Los polímeros funcionalizados preparados según la presente invención pueden tener una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a 0 °C, en otras realizaciones inferior a -20 °C y, en otras realizaciones, inferior a -30 °C. En una realización, los polímeros pueden presentar una única temperatura de transición vítrea.

En una o más realizaciones, la cadena principal de polímero, que se puede denominar cadena de polímero (p. ej., π), preparada según la presente invención puede ser de tipo *cis*-1,4-polidienos con un contenido en enlaces *cis*-1,4 (que puede denominarse contenido "mérico") superior a 60 %, en otras realizaciones superior a 75 %, en otras realizaciones superior a 90 % y, en otras realizaciones, superior a 95 %. Asimismo, dichos polímeros pueden tener una cantidad de enlaces 1,2 inferior a 7 %, en otras realizaciones inferior a 5 %, en otras realizaciones inferior a 2 % y, en otras realizaciones, inferior a 1 %. La cantidad de enlaces *cis*-1,4 y 1,2 se puede determinar mediante espectroscopía de infrarrojo. El peso molecular promedio en número (M_n) de estos polímeros puede ser de 1.000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 5.000 a 200.000, en otras realizaciones de 25.000 a 150.000 y, en otras realizaciones, de 50.000 a 120.000, determinado usando cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersidad (M_w/M_n) de estos polímeros puede ser de 1,5 a 5,0, y en otras realizaciones de 2,0 a 4,0.

En una o más realizaciones, la cadena principal de polímero (p. ej., π) preparada según la presente invención pueden incluir *cis*-polidieno medios o inferiores (o copolímeros de polidieno). Dichos polidienos pueden tener un contenido *cis* de 10 % a 60 %, en otras realizaciones de 15 % a 55 % y, en otras realizaciones, de 20 % a 50 %, donde los porcentajes se basan en el número de unidades repetitivas de dieno en la configuración *cis* con respecto al número total de unidades repetitivas de dieno. Estos polidienos pueden tener también un contenido de enlaces 1,2 (es decir, contenido vinílico) de 10 % a 90 %, en otras realizaciones de 10 % a 60 %, en otras realizaciones de 15 % a 50 % y, en otras realizaciones, de 20 % a 45 %, donde los porcentajes se basan en el número de unidades repetitivas de dieno en la configuración vinílica frente al número total de unidades repetitivas de dieno. El resto de las unidades dieno puede estar en la configuración de unión *trans*-1,4.

En realizaciones específicas, la cadena principal de polímero (p. ej., π) está constituida por copolímeros de butadieno, estireno y, de forma opcional, isopreno. Estos pueden incluir copolímeros al azar. En otras realizaciones, los polímeros son copolímeros en bloques de polibutadieno, poliestireno y, de forma opcional, poliisopreno. En realizaciones específicas, los polímeros son hidrogenados o parcialmente hidrogenados. En realizaciones particulares, en las que los polímeros de polidieno se preparan empleando un iniciador aniónico funcional, la cabeza de la cadena de polímero (p. ej., π) incluye un grupo funcional que es el residuo del iniciador funcional.

En una o más realizaciones, la cadena de polímero π es un polímero polimerizado aniónicamente seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) funcionalizado, poli(isopreno-co-estireno) funcionalizado y poli(butadieno-co-isopreno) funcionalizado. El peso molecular promedio en número (M_n) de estos polímeros puede ser de 1.000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 5.000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 50.000 a 500.000 y en otras realizaciones de 100.000 a 300.000, según se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersidad (M_w/M_n) de estos polímeros puede ser de 1,0 a 3,0, y en otras realizaciones de 1,1 a 2,0.

También se preparan según la presente invención polímeros aniónicos funcionalizados, incluidos polibutadieno funcionalizado, poliisopreno funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) funcionalizado, poli(isopreno-co-estireno) y poli(butadieno-co-isopreno). El peso molecular promedio en número (M_n) de los polímeros puede ser de 1.000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 5.000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 50.000 a 500.000 y, en otras realizaciones, de 100.000 a 300.000, determinado usando cromatografía

de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersidad de estos polímeros puede ser de 1,0 a 3,0 y, en otras realizaciones, de 1,1 a 2,0.

De forma ventajosa, los polímeros funcionalizados preparados según la presente invención presentan una resistencia al escurrimiento plástico mejorada y proporcionan productos de vulcanización que presentan una menor histéresis.

5 Los polímeros funcionalizados son especialmente útiles en la preparación de componentes para neumáticos. Dichos componentes para neumáticos se pueden preparar utilizando los polímeros funcionalizados solos o junto con otros polímeros de caucho (es decir, polímeros que se pueden vulcanizar formando composiciones que poseen propiedades elastoméricas). Otros polímeros de tipo caucho que se pueden utilizar incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos se derivan normalmente de la polimerización de monómeros de dieno conjugados. Dichos monómeros de dienos conjugados se pueden copolimerizar con otros monómeros como, por ejemplo, monómeros aromáticos sustituidos con vinilo. Otros polímeros de tipo caucho se pueden obtener mediante la polimerización de etileno con una o más α -olefinas y, de forma opcional, con uno o más monómeros de dieno.

15 Los polímeros de caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclohidrina y mezclas de los mismos. Dichos elastómeros pueden tener innumerables estructuras macromoleculares, incluidas forma lineal, ramificada y de estrella. Se pueden añadir también otros ingredientes utilizados de forma típica en la preparación de mezclas de caucho.

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

25 Se pueden utilizar muchos agentes de curado de caucho (también llamados agentes de vulcanización), incluidos sistemas de curado basados en azufre o en peróxido. Se describen agentes de curado en *Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, Vol. 20, págs. 365-468, (3ª ed. 1982), particularmente *Vulcanization Agents and Auxiliary Materials*, páginas 390-402, y A.Y. Coran, *Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, (2ª Ed. 1989). Los agentes vulcanizantes se pueden utilizar solos o combinados.

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

30 Dichas composiciones de caucho son útiles para formar componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, subbandas de rodadura, flancos negros, capas de refuerzo, rellenos de talón y similares. Preferiblemente, los polímeros funcionales se emplean en formulaciones de bandas de rodadura y de paredes laterales.

Estas formulaciones de banda de rodadura pueden incluir del 10 % al 100 % en peso, del 35 % al 90 % en peso, o del 50 % al 80 % en peso del polímero funcionalizado basado en el peso total del caucho dentro de la formulación.

35 La composición de caucho vulcanizable se puede preparar formando una mezcla maestra inicial que incluye el componente de caucho y carga (comprendiendo el componente de caucho de forma opcional el polímero funcionalizado de la presente invención). Este concentrado de color inicial se puede mezclar a una temperatura inicial de 25 °C a 125 °C con una temperatura de descarga de 135 °C a 180 °C. Para evitar la vulcanización prematura (también conocida como *scorch*), este concentrado de color inicial puede no contener agentes vulcanizantes. Una vez procesado el concentrado de color inicial, los agentes vulcanizantes se pueden introducir y mezclar con el concentrado de color inicial a temperaturas bajas en una etapa de mezclado final, que preferiblemente no inicia el proceso de vulcanización. Por ejemplo, los agentes de vulcanización pueden introducirse a una temperatura inferior a 140 °C, inferior a 120 °C, o inferior a 110 °C. De forma opcional, pueden emplearse etapas adicionales de mezcla, algunas veces denominadas remolidos, entre la etapa de mezcla de la mezcla maestra y la etapa de mezcla final. Durante dichas etapas de remolienda pueden añadirse diversos ingredientes, incluido el polímero funcionalizado preparado según la presente invención. Las técnicas de composición de caucho y los aditivos empleados en las mismas se conocen generalmente como divulgados en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, in *Rubber Technology* (2ª Ed. 1973).

50 Las condiciones de mezclado y los procedimientos aplicables a las formulaciones para neumáticos rellenos de sílice también son bien conocidos y se describen en las patentes US-5.227.425, US-5.719.207, US-5.717.022 y en la patente europea n.º 890.606.

Si se emplea sílice como agente de carga (sola o en combinación con otras cargas), se puede añadir un agente de acoplamiento y/o de apantallamiento a la formulación de caucho durante el mezclado. Se describen agentes de acoplamiento y de apantallamiento útiles en las patentes US-3.842.111, US-3.873.489, US-3.978.103, US-3.997.581,

US-4.002.594, US-5.580.919, US-5.583.245, US-5.663.396, US-5.674.932, US-5.684.171, US-5.684.172, US-5.696.197, US-6.608.145, US-6.667.362, US-6.579.949, US-6.590.017, US-6.525.118, US-6.342.552 y US-6.683.135.

En un ejemplo, la mezcla maestra inicial se prepara incluyendo el polímero funcionalizado preparado según la presente invención y sílice prácticamente en ausencia de agentes de acoplamiento y de apantallamiento.

- 5 Si se emplean las composiciones de caucho vulcanizable en la fabricación de neumáticos, dichas composiciones se pueden transformar en componentes de neumáticos de acuerdo con técnicas ordinarias de fabricación de neumáticos, incluidas técnicas estándar de conformado, moldeado y curado de caucho. De forma típica, la vulcanización se lleva a cabo calentando la composición vulcanizable en un molde; p. ej., puede calentarse de 140 a 180 °C. Las composiciones de caucho curado o reticulado pueden denominarse vulcanizadas, que contienen generalmente redes poliméricas tridimensionales termoendurecidas. El resto de ingredientes, por ejemplo, los coadyuvantes de procesamiento y las cargas se pueden dispersar de manera uniforme por toda la red vulcanizada. Los neumáticos se pueden fabricar como se describe en las patentes US-5.866.171, US-5.876.527, US-5.931.211 y US-5.971.046.

15 Los siguientes ejemplos fueron preparados y probados para demostrar la práctica de la presente invención. No obstante, dichos ejemplos no se deben contemplar como limitativos del ámbito de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

Ejemplos

Preparación de halosilano

20 Se preparó N-trimetilsilil-2-cloro-2-metil-1-aza-2-silaciclopentano (APMCS cíclico, que se puede denominar c-APCMS) del modo siguiente. A una botella con purga de nitrógeno de 300 ml dotada de una varilla de agitación se añadieron 20,1 g (0,1 mol) de N,N-bis(trimetilsilil)alilamina, 11,5 g (0,1 mol) de diclorometilsilano y 0,81 ml de catalizador de Karstedt al 2,4 % en peso en xileno. La solución se agitó durante 72 horas y se calentó a continuación a 65 °C durante 2 horas y después a 100 °C durante 3 días más. El producto se destiló a 85-90 °C a 3,3 kPa (25 mm Hg). La estructura se confirmó mediante GC/MS. Para determinar la estructura se utilizó también RMN de protón.

25 De la síntesis de c-APMCS se retiró una segunda fracción de punto de ebullición más elevado (120 °C a 1 kPa (8 mm Hg)). Mediante GC/MS se confirmó que era el [N,N-bis(trimetilsilil)-(3-amino-1-propil)](metil)(dicloro)silano (APMCS lineal, que se puede denominar l-APMCS).

Muestra 1 (para comparar)

30 A un reactor de 20 l equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 5,79 kg de hexano, 1,36 kg de estireno al 34 % en peso en hexano y 4,11 kg de butadieno al 22,2 % en peso en hexano. Se añadieron al reactor 7,09 ml de butil litio 1,6 M en hexano, 0,85 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano, y 0,79 ml de *t*-amilato de potasio 1,0 M y se calentó la temperatura de la camisa a 82 °C. Cuando el lote alcanzó 82 °C se inundó la camisa con agua fría. La temperatura máxima de 86,8 °C se alcanzó 4 minutos más tarde. Veinte minutos después de alcanzarse la temperatura máxima, se añadieron 10,21 ml de [N,N-bis(trimetilsilil)-(3-amino-1-propil)](metil)(dietoxi)silano (APMDEOS) 1 M al reactor. Al cabo de 120 minutos, el contenido del reactor se vertió sobre isopropanol que contenía antioxidante y se secó en tambor. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: $M_n=122,6$ kg/mol, $M_w=135,8$ kg/mol, $T_g=-39,9$ °C.

Muestra 2

40 A un reactor de 8 l equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1,66 kg de hexano, 0,68 kg de estireno al 34,0 % en peso en hexano y 2,10 kg de butadieno al 21,7 % en peso en hexano. Se añadieron al reactor 3,54 ml de butil litio 1,6 M en hexano, 0,21 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano, y 0,33 ml de *t*-amilato de potasio 1,2 M y se calentó la temperatura de la camisa a 82 °C. Cuando el lote alcanzó 82 °C se inundó la camisa con agua fría. La temperatura máxima de 92,2 °C se alcanzó 3 minutos más tarde. Catorce minutos después de alcanzarse la temperatura máxima, se añadieron al reactor 1,06 g de c-APMCS. Al cabo de 20 minutos, el contenido del reactor se transfirió a botellas con purga de nitrógeno. A continuación, se añadieron al cemento 3 eq de 2-etilhexilóxido de titanio por butil litio. A continuación, se coaguló el cemento en isopropanol que contenía antioxidante y se secó en tambor. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: $M_n=137,8,4$ kg/mol; $M_w=176,5$ kg/mol, $T_g=-44,8$ °C; Estireno=36,4 %; RMN estireno bloque (3 o más unidades repetitivas de estireno)=19,2 %; 1,2-butadieno(Vinilo) = 23,6 %.

Muestra 3 (para comparar)

50 A un reactor de 8 l equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1,43 kg de hexano, 0,67 kg de estireno al 34 % en peso en hexano y 2,34 kg de butadieno al 19,7 % en peso en hexano. Se añadieron al reactor 3,54 ml de butil litio 1,6 M en hexano, 0,18 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano, y 0,40 ml de *t*-amilato de potasio 1,0 M y se calentó la temperatura de la camisa a 82 °C. Cuando el lote alcanzó 82 °C se inundó la camisa con agua fría. La temperatura máxima

de 91,3 °C se alcanzó 4 minutos más tarde. Diez minutos después de alcanzarse la temperatura máxima, se añadieron al reactor 5,10 ml de APMDEOS 1 M. Al cabo de 67 minutos, el contenido del reactor se transfirió a botellas con purga de nitrógeno. Se añadió a cada botella 2-etilhexilóxido de titanio en una relación de 1 mol/mol de BuLi. A continuación, se coaguló el cemento en isopropanol que contenía antioxidante. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: $M_n=116,4$ kg/mol; $M_w=132,5$ kg/mol; $T_g = -49,6$ °C; Estireno 35,2 %; RMN estireno bloque =18,2 %; Vinilo=20,4 %.

Muestra 4

A un reactor de 8 l equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1,43 kg de hexano, 0,67 kg de estireno al 34 % en peso en hexano y 2,34 kg de butadieno al 19,7 % en peso en hexano. Se añadieron al reactor 3,54 ml de butil litio 1,6 M en hexano, 0,18 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano, y 0,40 ml de *t*-amilato de potasio 1,0 M y se calentó la temperatura de la camisa a 82 °C. Cuando el lote alcanzó 82 °C se inundó la camisa con agua fría. La temperatura máxima de 91,3 °C se alcanzó 4 minutos más tarde. Diez minutos después de alcanzarse la temperatura máxima, se añadieron al reactor 1,06 g de c-APMCS. Al cabo de 67 minutos, el contenido del reactor se transfirió a botellas con purga de nitrógeno. Se añadió a cada botella 2-etilhexilóxido de titanio en una relación de 1 mol/mol de BuLi. A continuación, se coaguló el cemento en isopropanol que contenía antioxidante. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: $M_n=113,0$ kg/mol; $M_w=130,8$ kg/mol; $T_g = -50,7$ °C; % Estireno 34,6 %; RMN bloque de estireno= 18,2 %; Vinilo=21,1 %.

Muestra 5 (para comparar)

A un reactor de 8 l equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1,43 kg de hexano, 0,67 kg de estireno al 34 % en peso en hexano y 2,34 kg de butadieno al 19,7 % en peso en hexano. Se añadieron al reactor 3,54 ml de butil litio 1,6 M en hexano, 0,18 ml de 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano, y 0,40 ml de *t*-amilato de potasio 1,0 M y se calentó la temperatura de la camisa a 82 °C. Cuando el lote alcanzó 82 °C se inundó la camisa con agua fría. La temperatura máxima de 91,3 °C se alcanzó 4 minutos más tarde. Dos minutos después de alcanzarse la temperatura máxima, se añadieron 1,61 g de [N,N-bis(trialquilsilil)-(3-amino-1-propil)(metil)(dicloro)silano (I-APMCS) al reactor. Al cabo de 169 minutos, el contenido del reactor se transfirió a botellas con purga de nitrógeno. Se añadió a cada botella 2-etilhexilóxido de titanio en una relación de 1 mol/mol de BuLi. A continuación, se coaguló el cemento en isopropanol que contenía antioxidante. El polímero aislado tenía las siguientes propiedades: $M_n=148,4$ kg/mol; $M_w=216,1$ kg/mol; % de acoplamiento 49,3, $T_g=-51,4$ °C; Estireno 35,2 %; RMN estireno bloque =20,7 %; Vinilo=22,6 %.

Mezclado

Los polímeros de las muestras 1-5 se formularon en composiciones de caucho del tipo que resulta útil en la preparación de bandas de rodadura. En concreto, las composiciones de caucho se prepararon en un mezclador Banbury de 65 g en funcionamiento a 60 rpm y 133 °C empleando los ingredientes y un procedimiento de mezclado en tres etapas como se indica en la Tabla 1. En primer lugar, se colocó el polímero en el mezclador y al cabo de 0,5 minutos se añadieron el resto de ingredientes excepto el ácido esteárico. El ácido esteárico se añadió 3 minutos más tarde. Los materiales iniciales se mezclaron durante 5-6 minutos. Al final del mezclado, la temperatura era de aproximadamente 165 °C. La muestra se transfirió a un molino con una temperatura de operación de 60 °C, donde se laminó y seguidamente se enfrió a temperatura ambiente. El remolido se mezcló añadiendo simultáneamente la mezcla maestra inicial y el agente de blindaje de silano al mezclador. La temperatura de mezclado inicial fue de 95 °C y la operación se efectuó a 60 rpm. El material final se retiró del mezclador al cabo de tres minutos, cuando la temperatura del material era de 145 °C. La muestra se transfirió a un molino con una temperatura de operación de 60 °C, donde se laminó y seguidamente se enfrió a temperatura ambiente. El material final se mezcló añadiendo simultáneamente el remolido y los materiales de curado al mezclador. La temperatura de mezclado inicial fue de 65 °C y la operación se efectuó a 60 rpm. El material final se retiró del mezclador al cabo de 2,5 minutos, cuando la temperatura del material era de entre 90-95 °C.

Tabla 1

Ingrediente	Partes en peso
Etapa de mezclado inicial	
Muestra de polímero	80
Caucho natural	20
Sílice	52,5
Antioxidante	0,95

ES 2 636 999 T3

Ácido esteárico	2
Aceite	10
Cera	2
Etapa de mezclado de remolino	
Agente de blindaje de silano	5
Sílice	2,5
Etapa de mezclado final	
Azufre	1,5
Aceleradores	3,1
Óxido de cinc	2,5

Los materiales finales se laminaron en botones Dynastat y láminas de 15,24 cm x 15,24 cm x 0,19 cm. Las muestras se curaron a 171 °C durante 15 minutos en moldes estándar situados en una prensa térmica. Las muestras curadas y no curadas se sometieron a análisis de diversas propiedades y los resultados se indican en la Tabla 2.

5 Tabla 2

Número de muestra	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Tipo de polímero	(Comparativo)	c-APMCS "Modificado"	(Comparativo)	c-APMCS	I-APMCS "Modificado"
ML ₁₊₄ (100 °C)	82,8	105,1	82,5	77,4	83,1
Módulo 200 % a 23 °C (MPa)	9,03	8,47	7,65	8,50	8,52
T _b a 23 °C (MPa)	21,23	22,99	30,81	23,85	28,25
E _b a 23 °C (%)	302	320	376	326	350
tan δ 5 % E, 60 °C, 10 Hz	0,106	0,090	0,102	0,091	0,114
G' (MPa), 5 % E, 60 °C, 10 Hz	2,920	2,521	1,949	1,851	2,809
ΔG' (50 °C) (MPa)	1,357	0,798	0,560	0,405	1,335

10 Se determinó la viscosidad Mooney (ML₁₊₄) del compuesto no curado a 130 °C utilizando un viscosímetro de Alpha Technologies Mooney con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Los datos correspondientes al efecto Payne (ΔG') y los datos de histéresis (tanδ) de los productos de vulcanización se obtuvieron a partir de un experimento de barrido de deformación dinámico, que se llevó a cabo a 50 °C y 15 Hz con un barrido de deformación de 0,1 % a 15 %. ΔG' es la diferencia entre G' para una deformación de 0,1 % y G' para una deformación de 14,5 %. Las propiedades mecánicas, incluidas el módulo, la resistencia a la tracción en el punto de ruptura (T_b) y el alargamiento en el punto de ruptura (E_b) se determinaron según el método ASTM D 412.

15 Como se indica en la Tabla 2, el polímero funcionalizado mostró un valor tan δ más bajo a 60 °C, indicando una mayor resistencia a la laminación. Asimismo, el valor ΔG' del polímero funcionalizado es mucho menor, lo que indica que se ha reducido el efecto Payne. Por lo tanto, el polímero y la carga interaccionan más en el polímero funcionalizado de halosilano que en el polímero de control, lo que indica que la terminación fue más eficaz con el clorosilano.

Muestra 6 (para comparar)

A un reactor de 8 l equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1,605 kg de hexano y 2,861 kg de butadieno al 22,2 % en peso en hexano. Se preparó un catalizador formado previamente mezclando 7,35 ml de metilaluminóxano 4,32 M en tolueno, 1,54 g de 1,3-butadieno al 22,2 % en peso en hexano, 0,59 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 6,67 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,27 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se añadió al reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó a 65 °C. Sesenta minutos después de añadir el catalizador se redujo la temperatura de la mezcla de polimerización hasta alcanzar la temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor de secado. La viscosidad Mooney (ML₁₊₄) del polímero a 100 °C fue de 27,3, medida utilizando un viscosímetro Monsanto Mooney utilizando un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Como se determinó por cromatografía de permeación en gel (GPC), el polímero tenía un peso molecular promedio en número (M_n) de 112.400, un peso molecular promedio en peso (M_w) de 206.800 y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,84. El análisis espectroscópico de infrarrojos del polímero indicó una cantidad de enlaces *cis*-1,4 de 94,7 %, una cantidad de enlaces *trans*-1,4 de 4,8 % y una cantidad de enlaces 1,2 de 0,5 %. Las propiedades del polímero se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestras	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	Muestras 9 (Comparativo)
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	c-APMCS-modificado	APMDEOS-modificado
Viscosidad Mooney	27,3	45,0	34,9	23,7
M _n	112.400	130.700	112.200	105.000
M _w	206.800	260.500	227.200	210.400
M _w /M _n	1,84	1,99	2,03	2,00
Microestructura:				
% <i>cis</i>	94,7	95,0	94,2	94,2
% <i>trans</i>	4,8	4,4	5,2	5,2
% <i>vinilo</i>	0,5	0,5	0,6	0,6

Muestra 7 (para comparar)

A un reactor de 8 l equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1,631 kg de hexano y 2,835 kg de butadieno al 22,4 % en peso en hexano. Se preparó un catalizador preformado mezclando 6,10 ml de metilaluminóxano 4,32 M en tolueno, 1,27 g de 1,3-butadieno al 22,4 % en peso en hexano, 0,49 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 5,53 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,05 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se añadió al reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó a continuación a 65 °C. Setenta minutos después de añadir el catalizador se redujo la temperatura de la mezcla de polimerización hasta alcanzar la temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor de secado. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla 3.

Muestra 8 (para comparar)

A un reactor de 8 l equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1,499 kg de hexano y 2,967 kg de butadieno al 21,4 % en peso en hexano. Se preparó un catalizador formado previamente mezclando 7,35 ml de metilaluminóxano 4,32 M en tolueno, 1,60 g de 1,3-butadieno al 21,4 % en peso en hexano, 0,59 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 6,67 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,27 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se añadió al reactor. La

temperatura de la camisa del reactor se fijó a continuación a 65 °C. Cincuenta y cinco minutos después de añadir el catalizador se redujo la temperatura de la mezcla de polimerización hasta alcanzar la temperatura ambiente.

5 Se transfirieron 0,420 kg del cemento de polímero no modificado resultante desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno y a continuación se añadieron 7,52 ml de 1-trimetilsilil-2-cloro-2-metil-1-aza-2-silaciclopentano (c-APMCS) 0,31 M en hexano. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65 °C. La mezcla resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor de secado. Las propiedades del polímero modificado con c-APMCS resultante se resumen en la Tabla 3.

Muestra 9 (para comparar)

10 Se preparó *cis*-1,4-polibutadieno modificado con N,N-bis(trimetilsilil)-3-aminopropilmetildietoxisilano (APMDEOS) haciendo reaccionar 425 g del cemento de polímero no modificado de la Muestra 8 con 2,38 ml de APMDEOS 1,00 M en hexano. Las condiciones de reacción y el procedimiento de preparación del polímero fueron idénticos a los de la Muestra 8. Las propiedades del polímero modificado con APMDEOS resultante se resumen en la Tabla 3.

Muestras 10-13

15 Las muestras de polímero producidas en las Muestras 6-9 se evaluaron en un compuesto de caucho con relleno de negro de carbón. Los ingredientes empleados en la preparación de las composiciones de caucho se presentan en la Tabla 4, en donde los números se expresan como partes en peso por cada cien partes de peso de caucho (pcc). El mezclado se realizó empleando un procedimiento de mezclado convencional que comprendía la preparación de una mezcla maestra remolida y el sistema de curado se añadió en una etapa de mezclado final.

Tabla 4

Ingrediente	Partes en peso
Etapa de mezclado inicial	
Muestra de polímero	80
Poliisopreno	20
Negro de carbón	50
Aceite	10
Cera	2
Antioxidante	1
Ácido esteárico	2
Etapa de mezclado final	
Óxido de cinc	2,5
Aceleradores	1,3
Azufre	1,5

20

Las propiedades físicas de los productos de vulcanización preparados a partir de las composiciones de caucho resumen en la Tabla 5 y en la Figura 1.

Tabla 5

Muestras	Muestra 10	Muestra 11	Muestra 12	Muestra 13
Polímero utilizado	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	(Comparativo)
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	c-APMCS-modificado	APMDEOS-modificado
ML del compuesto a 130 °C	52,3	69,3	57,7	48,4
T _b a 23 °C (MPa)	16,2	16,0	18,3	17,1
E _b a 23 °C (%)	417	392	446	443
ΔG' (MPa)	1,95	1,83	1,45	1,86
tan δ a 50 °C, 3 % de tensión	0,135	0,115	0,107	0,133

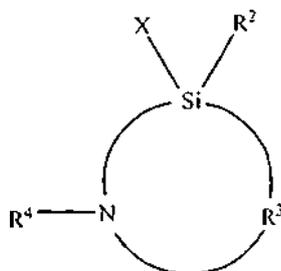
5 Como se puede ver en la Tabla 5 y en la Figura 1, el *cis*-1,4-polibutadieno modificado con c-APMCS da un valor de tan δ a 50 °C inferior al polímero no modificado, lo que indica que la modificación con c-APMCS reduce la histéresis. El polímero modificado con c-APMCS también da un valor de ΔG' inferior al polímero no modificado, lo que indica que el efecto Payne se ha reducido debido a una interacción más fuerte entre los polímeros modificados y el negro de carbono. En cambio, el *cis*-1,4-polibutadieno modificado con APMDEOS no proporcionan una reducción significativa de la histéresis ni del efecto Payne.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:

(i) preparar un polímero reactivo; y

(ii) hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de halosilano definido por la fórmula:



5

donde X es un átomo de halógeno, R² es un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbiloxi, o un grupo orgánico monovalente, R³ es un grupo orgánico divalente, y R⁴ es un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, donde dicha etapa de preparación de un polímero reactivo incluye polimerizar monómero de dieno conjugado y, de forma opcional, monómero copolimerizable con él, y donde en dicha etapa de polimerización se utiliza un iniciador aniónico.

10

2. El método de la reivindicación 1, donde R⁴ es un grupo sililo.

3. El método de la reivindicación 1, donde el halosilano se selecciona del grupo que consiste en 1-trialquilsilil-2-halo-2-alkil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-trialquilsilil-2-halo-2-aril-1-aza-2-silacicloalcano, 1-trialquilsilil-2-halo-2-cicloalquil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-triarilsilil-2-halo-2-alkil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-triarilsilil-2-halo-2-aril-1-aza-2-silacicloalcano, 1-triarilsilil-2-halo-2-cicloalquil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-tricicloalquilsilil-2-halo-2-alkil-1-aza-2-silacicloalcano, 1-tricicloalquilsilil-2-halo-2-aril-1-aza-2-silacicloalcano y 1-tricicloalquilsilil-2-halo-2-cicloalquil-1-aza-2-silacicloalcano.

15

4. El método de la reivindicación 1, donde dicho iniciador aniónico es un compuesto de organolitio.

5. El método de la reivindicación 4, donde dicho iniciador aniónico es un iniciador funcional que transmite un grupo funcional a la cabeza del polímero.

20

6. El método de la reivindicación 1, donde dicho polímero reactivo es un cis-1,4-polidieno que tiene un contenido en enlaces cis-1,4 superior a aproximadamente 90 %.

7. El método de la reivindicación 1, en donde dicho polímero reactivo es un polidieno o un copolímero de polidieno de cis medio o bajo que tiene un contenido cis de aproximadamente 10 % a aproximadamente 60 %.

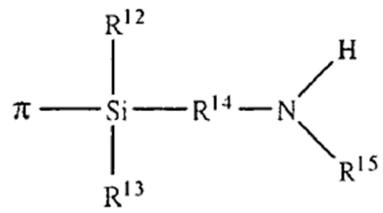
25

8. El método de la reivindicación 1, donde dicha etapa de hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de halosilano tiene lugar dentro de un disolvente orgánico.

9. El método de la reivindicación 1, donde dicha etapa de hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de halosilano produce un polímero funcionalizado seleccionado del grupo que consiste en un polibutadieno funcionalizado, poliisopreno funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) funcionalizado, poli(isopreno-co-estireno) funcionalizado y poli(butadieno-co-isopreno) funcionalizado.

30

10. El método de la reivindicación 1, donde dicha etapa de hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de halosilano produce un polímero funcionalizado definido por la fórmula:



donde R^{12} incluye un grupo orgánico monovalente, R^{13} incluye un grupo orgánico monovalente, un grupo hidroxilo, o un átomo de halógeno, R^{14} incluye un enlace covalente o un grupo orgánico divalente, R^{15} incluye un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, y π es un polímero.

Fig. 1

