

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 660**

51 Int. Cl.:

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2007 PCT/US2007/009078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.10.2007 WO07120797**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2007 E 07755375 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2004744**

54 Título: **Composición que incluye múltiples polímeros funcionalizados**

30 Prioridad:

13.04.2006 US 791806 P

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

12.03.2018

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
1-1, Kyobashi 3-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

YAN, YUAN-YONG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 658 660 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

Composición que incluye múltiples polímeros funcionalizados

Antecedentes de la invención

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

10 Típicamente, el(los) material(es) de carga, el(los) material(es) elastómero(s) y los aditivos se escogen a fin de proporcionar una composición a partir de la cual se pueda fabricar artículos de caucho con un compromiso o equilibrio aceptables de sus propiedades de rendimiento, tales como la tracción, la resistencia a la abrasión, la histéresis, etc. El garantizar que el(los) material(es) de carga de refuerzo se disperse(n) bien por todo el(los) material(es) elastómero(s) mejora la procesabilidad y sirve para mejorar sus propiedades físicas. La dispersión de los materiales de carga se puede mejorar aumentando su interacción con el(los) elastómero(s). Los ejemplos de tentativas de este tipo incluyen el mezclado a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, la oxidación superficial de materiales combinados, el injerto superficial y las modificaciones químicas en los extremos terminales de los polímeros.

15 La modificación o funcionalización química de los polímeros para aumentar la interactividad entre el polímero y el(los) material(es) de carga en forma de partículas también puede contrarrestar la tendencia de las partículas del material de carga a aglomerarse. La disociación de tales aglomerados puede afectar negativamente a las propiedades físicas de los artículos fabricados a partir de composiciones cargadas; por consiguiente, la reducción de la tendencia de las partículas de material de carga a aglomerarse también es deseable.

20 El uso de composiciones que emplean más de un tipo de material de carga en forma de partículas está creciendo. Los polímeros funcionalizados, es decir, los polímeros que incluyen uno o más grupos funcionales (típicamente una funcionalidad terminal), interactúan de distinta manera con los diferentes materiales de carga. A menudo se busca la adecuada interactividad mezclando dos o más polímeros funcionalizados de manera distinta; un enfoque así supone que los grupos funcionales que interactúan con un particular material de carga presentan una interactividad igual o similar en un sistema de material de carga mixto. Se han realizado algunos intentos para proporcionar funcionalidades múltiples en un único esquema de reacción; véase, p. ej., la publicación de patente de EE.UU. N° 2006/0135701 A1, que enseña un procedimiento de funcionalización-terminación secuencial en el que a la misma cadena polímera se pueden unir múltiples grupos funcionales.

25 Si un elastómero se fabrica mediante técnicas de polimerización aniónica, la unión de determinados grupos funcionales se dificulta debido al hecho de que los carbaniones, tales como los polímeros vivos, terminan con átomos de hidrógeno activo presentes en, p. ej., los grupos amino primarios y secundarios. Sin embargo, los grupos funcionales amino proporcionan una interacción deseable con los materiales de carga en forma de partículas, especialmente con el negro de carbón, por lo que siguen siendo deseables los métodos comercialmente útiles para proporcionar polímeros vivos con funcionalidad amino. Debido a que la interactividad con los materiales de carga tiende a aumentar a medida que aumenta el número de hidrógenos unidos al nitrógeno amino, el suministro de polímeros funcionalizados con aminas secundarias y primarias es especialmente deseable.

30 K. Ueda et al. describen un procedimiento para proporcionar funcionalidad amino a polímeros iniciados aniónicamente en "Synthesis of Polymers with Amino End Groups - 3. Reactions of Anionic Living Polymers with α -Halo- ω -aminoalkanes with a Protected Amino Functionality," *Macromolecules*, 1990, 23, 939-45. Un poliestireno aniónico vivo se hace reaccionar con un α -halo- ω -aminoalcano, lo que se sigue por la desprotección de la funcionalidad amino protegida con trialkilsililo para proporcionar un poliestireno funcionalizado con amina primaria. Las condiciones empleadas en un laboratorio académico limitan la utilidad de este procedimiento, un hecho, sin embargo, reconocido por otras publicaciones académicas; véase, p. ej., R. Quirk et al., "Anionic Synthesis of ω -Dimethylamino-Functionalized Polymers by Functionalization of Polymeric Organolithiums with 3-Dimethylaminopropyl Chloride," *Polym. Int.*, 1999, 48, 99-108. La patente WO 2004/111094 describe un método para funcionalizar secuencialmente polímeros vivos. Los primeros compuestos de funcionalización reaccionan y proporcionan unas cadenas polímeras con una primera funcionalidad que no termina en los extremos vivos. A esto le sigue la reacción con un segundo compuesto de funcionalización que luego proporciona a esas mismas cadenas una segunda funcionalidad. El resultado del método se describe como una mezcla de cadenas no funcionalizadas, cadenas que solo tienen la primera funcionalidad y cadenas que tienen tanto la primera como la segunda funcionalidad.

35 La patente EP-A-1113024 enseña la reacción de un polímero vivo con un compuesto que tiene funcionalidad tanto imino como silano. A consecuencia de la reacción, algunas cadenas polímeras reaccionan con una de las funcionalidades, mientras que otras cadenas reaccionan con la otra. La patente EP-A-1790666 se refiere a un procedimiento de terminación secuencial en el que dos reactivos se añaden secuencialmente a un polímero (vivo o pseudovivo) terminalmente activo, a fin de proporcionar múltiples funcionalidades en la misma cadena. La patente WO 2006/128158 describe una reacción posterior a la funcionalización del catión ácido de la funcionalidad amina primaria o secundaria terminal con un compuesto reactivo frente a los ácidos (base). La patente US-2005/0176895 A1 se refiere a un procedimiento de múltiples etapas en el que (1) para ensamblar

algunas cadenas polímeras se usa una cantidad menor que la estequiométrica de un polisiloxano, y (2) las demás cadenas se funcionalizan con un compuesto que contiene un grupo carbonilo.

Sumario de la invención

5 Las reivindicaciones adjuntas describen un procedimiento para preparar polímeros que incluyen diferentes grupos funcionales.

En un aspecto, que no es según la presente invención pero que se incluye a modo de referencia, se proporciona una composición que incluye un primero y un segundo polímeros funcionalizados, un material de carga en forma de partículas de negro de carbón y un material de carga en forma de partículas de sílice. El primer polímero funcionalizado incluye al menos un grupo funcional que incluye al menos un átomo de nitrógeno, el segundo polímero funcionalizado incluye al menos un grupo funcional que incluye al menos un resto alcoxisilano, y uno del primero y el segundo polímeros funcionalizados se crea en presencia del otro. El primer tipo de grupo funcional constituye de 25 a 50% de la suma del primero y el segundo tipo de grupos funcionales.

En otro aspecto, que no es según la presente invención pero que se incluye a modo de referencia, se proporciona una composición que incluye, al menos, dos tipos de material de carga en forma de partículas. La composición se fabrica mediante un procedimiento que incluye proporcionar una composición que incluye cadenas polímeras vivas; permitir que una parte de las cadenas reaccione con una primera composición, a fin de proporcionar un primer polímero funcionalizado; e introducir en la composición un segundo compuesto y permitir que otra parte de las cadenas reaccione con el segundo compuesto, a fin de proporcionar un segundo polímero funcionalizado en presencia de dicho primer polímero funcionalizado. El primer polímero funcionalizado interactúa, preferencialmente, con uno de los tipos de material de carga en forma de partículas, y el segundo polímero funcionalizado interactúa, preferencialmente, con otro de los tipos de material de carga en forma de partículas.

El método para fabricar una composición cargada según la presente invención comprende a) proporcionar una composición que comprende cadenas polímeras carbaniónicas; b) permitir que una parte de las cadenas reaccione con un primer compuesto, a fin de proporcionar un primer polímero funcionalizado que está funcionalizado terminalmente; c) introducir un segundo compuesto en la composición formada en la etapa b) y permitir que otra parte de las cadenas carbaniónicas reaccione con el segundo compuesto, a fin de proporcionar un segundo polímero funcionalizado en presencia del primer polímero funcionalizado, en donde dicho primer compuesto produce una funcionalización amino y en donde dicho segundo compuesto es un silicato que proporciona una funcionalización (alcoxi)silano. El primer polímero funcionalizado interactúa, preferencialmente, con uno de los tipos de material de carga en forma de partículas, y el segundo polímero funcionalizado interactúa, preferencialmente, con otro de los tipos de material de carga en forma de partículas.

La siguiente descripción detallada explica con mayor detalle los aspectos anteriores y puede incluir otros aspectos. Para ayudar a la comprensión de esta descripción, inmediatamente a continuación se proporcionan algunas definiciones, las cuales se pretende aplicar en toda su extensión a menos que el texto contiguo 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 que se deriva de una sola molécula reactiva (p. ej., la mero del etileno tiene la fórmula general $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

40 “copolímero” significa un polímero que incluye unidades mero derivadas de dos reactivos (normalmente monómeros), e incluye los copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto, etc.;

“interpolímero” significa un polímero que incluye unidades mero derivadas de al menos dos agentes reactivos (normalmente monómeros), e incluye los copolímeros, los terpolímeros, los tetrapolímeros y similares;

45 “polieno” significa una molécula con al menos dos dobles enlaces situados en la parte o cadena más larga de la misma, e incluye específicamente los dienos, los trienos y similares;

“término” significa un extremo de una cadena polímera;

cuando se utiliza como adjetivo, “terminal” significa aquel grupo o resto situado en el término de una molécula o cadena polímera (por ejemplo, un grupo amino terminal sería un grupo amino que está situado en un término);

50 “temperatura de caída” significa la temperatura más alta prescrita a la que un compuesto se descarga desde el equipo de mezcla (p. ej., un mezclador Banbury) a un laminador para ser elaborado en láminas;

“grupo amino protegido” significa un grupo amino que tiene un átomo de nitrógeno amino unido a átomos distintos al hidrógeno, pero que se pueden convertir en un grupo amino primario o secundario a condición de que el grupo no termine (es decir, reaccione directamente) con un carbanión, tal como un polímero vivo; e

“histéresis” significa la diferencia entre la energía aplicada para deformar un artículo fabricado a partir de un compuesto elastómero y la energía liberada cuando el artículo vuelve a su estado inicial no deformado.

Descripción detallada de unas realizaciones preferidas

- 5 La composición producida según el método de la presente invención incluye, al menos, dos tipos de polímeros funcionalizados. Uno de los polímeros funcionalizados incluye una cadena polímera con un grupo funcional terminal amino; el grupo funcional amino puede incluir, al menos, un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno, es decir, una amina primaria o secundaria. Otro de los polímeros funcionalizados incluye una cadena polímera con un grupo funcional (alcoxi)silano. El primer polímero funcionalizado puede constituir de 25 a 50% de la cantidad total de polímeros funcionalizados. Uno de los polímeros funcionalizados se prepara en presencia de otro de los polímeros funcionalizados.
- 10 La cadena polímera puede ser elastómera y puede incluir unidades mero que incluyan insaturaciones. Tales unidades se pueden derivar de polienos, especialmente dienos y trienos (p. ej., el mircenos). Los polienos ilustrativos incluyen dienos de C_4 - C_{12} , especialmente dienos conjugados tales como, pero sin limitarse a ellos, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno. Los homopolímeros y los interpolímeros que solo incluyen unidades mero derivadas del polieno constituyen un tipo ilustrativo de elastómero.
- 15 La cadena polímera también puede incluir grupos aromáticos colgantes, tales como los que se pueden proporcionar mediante la incorporación de unidades mero derivadas de compuestos vinilaromáticos, en particular compuestos vinilaromáticos de C_8 - C_{20} tales como, p. ej., el estireno, el α -metilestireno, el *p*-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se usan junto con uno o más polienos, las unidades mero con aromaticidad colgante pueden constituir de 1% a 50% en peso, de 10% a 45% en peso o de 20% a 35% en peso de la cadena polímera; tales interpolímeros constituyen una clase ilustrativa de polímeros. La microestructura de tales interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades mero derivadas de cada tipo de monómero constituyente no forman, preferiblemente, bloques y, en su lugar, están incorporadas de un modo esencialmente simultáneo, no repetitivo. La microestructura aleatoria puede proporcionar una particular ventaja en determinadas aplicaciones de uso final, tales como, p. ej., en las composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura para neumáticos.
- 20 Los elastómeros ilustrativos incluyen el poli(butadieno), el (poli)isopreno (tanto natural como sintético), y los interpolímeros de butadieno y estireno, tales como, p. ej., el copolímero de estireno/butadieno, también conocido como SBR.
- Los polienos se pueden incorporar en las cadenas polímeras de más de una manera. Especialmente para las aplicaciones de bandas de rodadura para neumáticos, puede ser deseable controlar la manera de la incorporación.
- 30 Para ciertas aplicaciones de uso final puede ser deseable tener una cadena polímera con una microestructura 1,2 global, expresada como un porcentaje numérico en base al contenido total de polieno, de 10 a 80%, opcionalmente de 25 a 65%. Un polímero con 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 total de polieno, se considera que es «sustancialmente lineal».
- 35 El peso molecular medio numérico (M_n) del polímero típicamente es tal que una muestra inactivada presenta una viscosidad Mooney de 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. Los valores de M_n ilustrativos oscilan de 5.000 a 200.000, habitualmente de 25.000 a 150.000 y, típicamente, de 50.000 a 125.000.
- 40 Los polímeros anteriores se pueden fabricar mediante polimerización en emulsión o polimerización en solución, proporcionando esta última un mayor control con respecto a propiedades tales como la aleatoriedad, la microestructura, etc. Desde aproximadamente mediados del siglo XX se han realizado polimerizaciones en solución; sus aspectos generales son conocidos por los expertos en la técnica, pero en esta memoria se proporcionan algunos aspectos por conveniencia de referencia.
- 45 La polimerización en solución típicamente implica un iniciador. Los iniciadores ilustrativos incluyen compuestos de organolitio, en particular compuestos de alquilitio. Los ejemplos de iniciadores de organolitio incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butillitio; tributilestaño litio; compuestos de dialquilaminolitio, tales como el dimetilaminolitio, el dietilaminolitio, el dipropilaminolitio, el dibutilaminolitio y similares; compuestos de dialquilaminoalquillitio, tales como el dietilaminopropillitio; y aquellos compuestos de trialquil estanol litio que implican grupos alquilo de C_1 - C_{12} ,
- 50 preferiblemente de C_1 - C_4 .
- También se pueden usar iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo vivo; sin embargo, el uso de estos iniciadores puede producir polímeros con diferentes funcionalidades en cada término, lo que, en algunas circunstancias, puede presentar dificultades de tratamiento, p. ej., elevadas viscosidades Mooney del compuesto no deseables. Los ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, pero sin limitarse a ellos, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitioanftaleno, 1,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitiociclohexano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano y 4,4'-dilitiobifenilo.
- 55

También son útiles los llamados iniciadores funcionalizados que llegan a incorporarse en la cadena polímera, proporcionando de este modo un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Los ejemplos de tales materiales incluyen el producto de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, los compuestos orgánicos que contienen N (p. ej., aldiminas sustituidas, cetiminas, aminas secundarias, etc.) que se han hecho reaccionar previamente de forma opcional con un compuesto tal como el diisopropenilbenceno. Una descripción más detallada de estos materiales se puede encontrar, p. ej., en las patentes de EE.UU. números 5.153.159 y 5.567.815.

Los solventes típicos para la polimerización en solución incluyen diversos alcanos cíclicos y acíclicos de C₅-C₁₂, así como sus derivados alquilados, determinados compuestos aromáticos líquidos y las mezclas de los mismos. Los solventes que contienen átomos de hidrógeno activo pueden inactivar la polimerización aniónica y, por consiguiente, (típicamente) se evitan.

En las polimerizaciones en solución, se puede aumentar tanto la aleatorización de las unidades mero como el contenido de vinilo (es decir, la microestructura 1,2) por medio de la inclusión en los ingredientes de polimerización de un coordinador, normalmente un compuesto polar. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo la cantidad de, p. ej., la cantidad del contenido de vinilo deseada, el nivel de monómero distinto del polieno empleado, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que tienen un heteroátomo con un par de electrones no ligados (p. ej., O o N). Los ejemplos incluyen éteres dialquílicos de mono y oligo alquilen glicoles; éteres corona; aminas terciarias, tales como tetrametiletilendiamina; THF; oligómeros de THF; alcanos de oxolanilo oligómeros lineales y cíclicos, tales como 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, dipiperidiletano, hexametilfosforamida, *N,N'*-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina y similares. En la patente de EE.UU. Nº 4.429.091 se pueden encontrar detalles de coordinadores de oxoanilo oligómeros lineales y cíclicos.

Las condiciones que se emplean, típicamente, en la polimerización en solución son conocidas, aunque se proporciona una descripción representativa para la comodidad del lector. Lo siguiente se basa en un procedimiento discontinuo, aunque la ampliación de esta descripción a otros procedimientos, tales como procedimientos semidiscontinuos o continuos, se encuentra dentro de la capacidad de los expertos en la técnica.

Las polimerizaciones empiezan, típicamente, cargando una mezcla de monómero(s) y solvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido por la adición de un coordinador (si se usa) y un iniciador, que con frecuencia se añaden como parte de una solución o mezcla; alternativamente, se puede añadir al iniciador uno o varios monómeros y un coordinador. Típicamente se emplean unas condiciones anaerobias anhidras. Los agentes reactivos se pueden calentar a una temperatura de hasta 150°C, y agitar. Después de haber alcanzado el grado de conversión deseado, la fuente de calor (si se usa) se puede retirar. Si el recipiente de reacción se va a reservar únicamente para las polimerizaciones, la mezcla de reacción se puede retirar a un recipiente de polimerización posterior para su funcionalización y/o desactivación.

En este punto, la mezcla de reacción se denomina habitualmente «cemento polímero», debido a su relativamente alta concentración de polímero, típicamente concentraciones de al menos el doble que las encontradas en los tipos de polimerizaciones a escala de laboratorio empleadas por Ueda et al., comentadas anteriormente. El cemento polímero se puede considerar como una composición relativamente viscosa que incluye numerosas cadenas polímeras activas (carbanión). La funcionalización se produce antes de que sean desactivados estos carbaniones.

La descripción de la funcionalización secuencial siguiente usa dos etapas para proporcionar dos polímeros funcionalizados; esta enseñanza puede ser ampliada por los expertos en la técnica para cubrir el suministro de más de dos polímeros funcionalizados mediante el uso de etapas adicionales, el uso de múltiples compuestos de funcionalización en una o más de las reacciones de funcionalización, y similares.

Además, la siguiente descripción enseña el suministro de una funcionalidad interactiva con el negro de carbón, primeramente, seguida por el suministro de una funcionalidad interactiva con la sílice, concretamente, la reacción con un compuesto que conduce a una funcionalización amino, seguida por la reacción con un silicato para proporcionar una funcionalización (alcoxi)silano.

Si se considera el orden de la funcionalización, una cuestión que puede tener algún efecto o consecuencia prácticas es la tendencia de algunos grupos funcionales a producir reacciones de acoplamiento no deseadas, lo que puede complicar el tratamiento de los polímeros funcionalizados. Por consiguiente, en la siguiente descripción, puede ser preferible el hecho de hacer reaccionar primeramente algunas de las cadenas polímeras con un compuesto que contiene un grupo amino protegido, porque esta reacción produce un grupo funcional que no tiende a participar en las reacciones de acoplamiento.

La primera funcionalización se puede efectuar introduciendo en el cemento polímero un compuesto que incluya, al menos, un grupo amino protegido. Los expertos en la técnica pueden concebir muchos de tales compuestos, pero con fines de ilustración se proporcionan dos amplias categorías.

Un material que contiene un grupo amino incluye, al menos, una funcionalidad nucleófila además de un grupo amino protegido; en la presente memoria, a estos materiales se les denomina reactivos de categoría A. Un grupo nucleófilo adecuado es un átomo de halógeno (preferiblemente Cl, Br o I), que puede reaccionar fácilmente con el

contratación del polímero vivo (carbanión), típicamente un ion de metal alcalino, tal como el Li^+ . En estos materiales, el átomo de nitrógeno del grupo amino protegido se puede unir a grupos que generalmente no son reactivos frente a los polímeros vivos, pero se puede retirar selectiva y completamente bajo unas condiciones que no degraden a tales polímeros. Los ejemplos de tales materiales incluyen la clase de materiales conocida como aza-disilacicloalcanos, especialmente aquellos donde la estructura del anillo incluye 5 o 6 átomos y aquellos donde cada átomo de Si es disustituido; los ejemplos específicos incluyen 1-(3-halopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, 1-(3-halopropil)-2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, 1-(3-halopropil)-2,2,6,6-tetrametil-1-aza-2,6-disilaciclopentano, 1-(3-halopropil)-2,2,6,6-tetraetil-1-aza-2,6-disilaciclohexano, 1-(2-haloetil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, y similares. El átomo de halógeno puede estar separado del nitrógeno amino por una cadena alquílica de C_2 - C_3 , y los grupos alquilo unidos a los átomos de Si pueden ser (independientemente) grupos alquilo de C_1 - C_2 . Por razones que incluyen el coste y la disponibilidad comercial, un reactivo de la categoría A preferido es el 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano. Dada la reactividad de los polímeros vivos con restos nucleófilos tales como los átomos de halógeno, la reacción de los reactivos de la categoría A con los polímeros vivos se puede realizar rápidamente (p. ej., ~15-60 min.) usando unas condiciones relativamente suaves (p. ej., ~25-75 °C y presión atmosférica, o presiones ligeramente superiores).

También se puede proporcionar un polímero vivo con un grupo funcional amino protegido, haciendo reaccionar el polímero vivo con un compuesto que incluya al menos una parte $-\text{NR}'\text{-C}(\text{Z})$, p. ej., un compuesto heterocíclico que incluya dentro de la estructura de su anillo una o más unidades $-\text{NR}'\text{-C}(\text{Z})$, donde Z puede ser S u O y R' es un grupo alquilo o arilo; a estos materiales se les denomina, en la presente memoria, reactivos de categoría B. No se cree que el tamaño de la estructura del anillo sea esencial, aunque, típicamente, están más fácilmente disponibles los compuestos con anillos de 5 a 8 miembros. En estos compuestos, la unión entre el átomo de nitrógeno sustituido y el grupo carbonilo tiende a abrirse fácilmente en presencia de un carbanión tal como un polímero vivo; esto proporciona un mecanismo adecuado para introducir un grupo funcional amino protegido en un polímero vivo. Los ejemplos específicos de reactivos de la categoría B incluyen lactamas N-sustituida, tales como N-metil- β -propiolactama, N-terc-butil- β -propiolactama, N-fenil- β -propiolactama, N-naftil- β -propiolactama, N-metil- ϵ -caprolactama, N-fenil- ϵ -caprolactama, N-vinil- ϵ -caprolactama, N-bencil- ϵ -caprolactama, N-naftil- ϵ -caprolactama, N-metil- ω -laurilolactama, N-fenil- ω -laurilolactama, N-terc-butil- ω -laurilolactama, N-vinil- ω -laurilolactama, N-bencil- ω -laurilolactama, N-metiloctalactama, y similares; pirrolidinonas (frecuentemente denominadas pirrolidonas) tales como N-metil-2-pirrolidona, N-terc-butil-2-pirrolidona, N-fenil-2-pirrolidona, N-vinil-2-pirrolidona, N-bencil-2-pirrolidona, N-naftil-2-pirrolidona, N-metil-5-metil-2-pirrolidona, N-terc-butil-5-metil-2-pirrolidona, N-fenil-5-metil-2-pirrolidona, y similares; imidazolidinonas, tales como, p. ej., 1,3-dialquil-2-imidazolidinona; piperidonas tales como N-metil-2-piperidona, N-terc-butil-2-piperidona, N-fenil-2-piperidona, N-metoxifenil-2-piperidona, N-vinil-2-piperidona, N-bencil-2-piperidona, N-naftil-2-piperidona, y similares; y pirimidinonas, p. ej., 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2-(1H)-pirimidinona. (Aunque cada uno de los ejemplos anteriores utiliza O como Z, también se pueden mencionar como materiales ilustrativos los compuestos correspondientes donde Z es S).

La primera funcionalización también se puede efectuar introduciendo en el cemento polímero un compuesto que incluya al menos un resto $\text{C}=\text{N}$, tal como, por ejemplo, oximas, iminas e hidrazonas. Algunos de estos compuestos, especialmente las hidrazonas, permiten un control estequiométrico más preciso que los reactivos de las categorías A o B debido a que no incluyen sitios que puedan estar implicados en reacciones secundarias.

Cuando los compuestos anteriores se añaden a un cemento polímero, estos reaccionan en la posición de la parte aniónica del carbanión, típicamente los extremos de la cadena polímera más larga. Cuando durante la polimerización se emplea un iniciador multifuncional, la reacción con los tipos de compuestos anteriores se puede producir en cada término del polímero.

La mezcla de un tipo comúnmente empleado en los procedimientos comerciales es suficiente para garantizar una reacción casi completa entre el polímero vivo y el(los) compuesto(s) que proporciona(n) un grupo funcional amino protegido.

Dado que se prevé una reacción posterior con otro tipo de compuesto (a fin de proporcionar un segundo tipo de funcionalidad), se usa una cantidad inferior a la estequiométrica del(de los) compuesto(s) que proporciona(n) un grupo funcional amino protegido. Esto deja un cierto número de cadenas polímeras vivas disponibles para una funcionalización adicional diferente. La cantidad inferior a la estequiométrica puede oscilar desde algo menos de 1,0 hasta algo más de cero, ambas en base a la cantidad de equivalentes de iniciación disponibles (es decir, la cantidad de compuesto de funcionalización usada se basa en los equivalentes de iniciador añadidos al reactor, lo cual puede reflejar o no la cantidad de iniciador efectivamente asociada con las cadenas polímeras). Como ejemplo de lo anteriormente expuesto, un mol de un iniciador de organolitio estándar teóricamente origina un mol de cadenas polímeras vivas (carbanión), lo que significa que está disponible para la funcionalización un mol de sitios disponibles, típicamente situados en cada extremo terminal de cada cadena, y que se añade o proporciona menos de un equivalente del primer agente de funcionalización. La cantidad del primer compuesto de funcionalización usada o añadida (en base a los equivalentes de iniciador) típicamente no es mayor que 0,75 equivalentes, más habitualmente no es mayor que 0,6 equivalentes, y lo más habitualmente no es mayor que 0,5 equivalentes. Un intervalo útil de las cantidades del primer compuesto de funcionalización es de 0,2 a 0,5 equivalentes; otro es de 0,25 a 0,4 equivalentes; y otro más es de 0,3 a 0,35 equivalentes. (Dado que muchos reactivos de las categorías A y B incluyen sitios que pueden estar implicados en reacciones secundarias, la adición de un número

particular de equivalentes de estos tipos de primeros compuestos de funcionalización no produce necesariamente un número idéntico de polímeros funcionalizados. Por consiguiente, la adición de 0,32 equivalentes de un primer compuesto de funcionalización de la categoría A puede producir, p. ej., 0,29-0,31 equivalentes de polímeros funcionalizados).

- 5 El uso de una cantidad inferior a la estequiométrica del primer compuesto de funcionalización deja un cierto número de sitios vivos, es decir, cadenas polímeras vivas (carbanión) disponibles para la reacción con un segundo compuesto de funcionalización. Si el primer compuesto proporciona una funcionalización que puede interactuar con un determinado material de carga en forma de partículas, tal como un negro de carbón, el segundo compuesto de funcionalización proporciona una funcionalización que puede interactuar con otro material de carga en forma de partículas, tal como la sílice.
- 10 En base a los números e intervalos descritos anteriormente, con respecto al primer compuesto de funcionalización en relación a los equivalentes de iniciador, se puede deducir la cantidad restante de cadenas polímeras vivas. Obviamente, en gran medida, estos intervalos pueden depender de la relación de los materiales de carga utilizados. No obstante, el número y los intervalos proporcionados en la presente memoria se consideran que son representativos.
- 15 Para garantizar una funcionalización completa, es decir, para garantizar que todas las cadenas polímeras disponibles se funcionalicen, se usa, típicamente, una cantidad mayor que la estequiométrica del segundo compuesto de funcionalización. En otras palabras, la suma de equivalentes del primero y el segundo compuesto de funcionalización es, típicamente, ligeramente mayor que los equivalentes de iniciador utilizados. (De nuevo, la cantidad de compuesto de funcionalización usada se basa en los equivalentes de iniciador añadidos al reactor, lo
- 20 cual no refleja necesariamente la cantidad de iniciador efectivamente asociada a las cadenas polímeras).

Como se ha descrito anteriormente con respecto a los materiales reactivos A, algunos tipos de los primeros compuestos de funcionalización reaccionan con el contracción del carbanión por medio de, al menos, una funcionalidad nucleófila, p. ej., un átomo de halógeno. Cada vez que se produce este tipo de reacción se dispone de una cadena polímera menos para otra funcionalización o reacción. Aunque la publicación de patente de EE.UU. N° 2006/0135701 A1 enseña que en la cadena polímera es preferible una múltiple funcionalización, en determinados aspectos de la presente invención, un número relativamente pequeño de cadenas polímeras puede incluir múltiples funcionalidades. Por ejemplo, el porcentaje de cadenas con múltiples funcionalidades puede ser no más de 25%, menos de 25%, no más de 20%, no más de 15%, no más de 10%, no más de 5%, no más de 2%, no más de 1%, o incluso 0% (es decir, prácticamente exento de cadenas polímeras con múltiples funcionalidades).

- 30 Los segundos compuestos de funcionalización útiles incluyen los que son conocidos por proporcionar interactividad con los materiales de carga de sílice. Estos incluyen ortosilicatos de tetraalquilo, p. ej., el ortosilicato de tetraetilo (TEOS), y alcoxisilanos de alquilo de fórmula general $R^1_pSi(OR^2)_{4-p}$, donde los grupos alcoxi pueden ser iguales o diferentes; cada R^1 independientemente puede ser un grupo alifático de C_1-C_{20} , cicloalifático de C_5-C_{20} o aromático de C_6-C_{20} ; cada R^2 independientemente puede ser de C_1-C_6 ; y p es un número entero de 1 a 3. En una realización, al menos un grupo R^1
- 35 contiene de 6 a 20 átomos de carbono y el resto de los grupos R^1 , de haberlos, contiene de 1 a 3 átomos de carbono. En una realización, R^2 puede contener de 1 a 4, preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono y preferiblemente es un grupo alquilo. Al menos un grupo R^1 puede ser mucho más grande (en términos del número de átomos de carbono que incluya) que cualquier grupo R^2 . Los ejemplos no limitativos incluyen trietoxisilano de octilo, trimetoxisilano de octilo, etoxisilano de trimetilo, trietoxisilano de ciclohexilo, trietoxisilano de isobutilo, trimetoxisilano de etilo, tributoxisilano de ciclohexilo, dietoxisilano de dimetilo, trietoxisilano de metilo (MTES), trietoxisilano de propilo, trietoxisilano de hexilo, trietoxisilano de heptilo, trietoxisilano de nonilo, trietoxisilano de octadecilo, dietoxisilano de metilooctilo, dimetoxisilano de dimetilo, trimetoxisilano de metilo, trimetoxisilano de propilo, trimetoxisilano de hexilo, trimetoxisilano de heptilo, trimetoxisilano de nonilo, trimetoxisilano de octadecilo, dimetoxisilano de metilooctilo, y las mezclas de los mismos.

- 45 Como segundos compuestos de funcionalización también se pueden utilizar alcoxisilanos funcionalizados. Los ejemplos incluyen N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, N-alil-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano, N-(n-butyl)-aza-2,2-dimetoxisilaciclopentano, 2,2-dimetoxi-1-tia-2-silaciclopentano y anhídrido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico, todos ellos comercializados por suministradores tales como Gelest, Inc. (Morrisville, Pensilvania).

Tales materiales producen o proporcionan grupos funcionales alcoxilano, que son conocidos por proporcionar una excelente interactividad con materiales de carga de sílice.

- 50 Se ha descubierto que si el primer polímero funcionalizado incluye, al menos, un grupo funcional que incluya, al menos, un átomo de nitrógeno, y el segundo polímero funcionalizado incluye, al menos, un grupo funcional que incluya, al menos, un resto alcoxisilano, se obtienen determinadas propiedades deseables de las composiciones cuando el primer tipo de grupo funcional (es decir, el grupo funcional incluido en el primer polímero funcionalizado) constituye de 25 a 50% de la suma del primero y el segundo tipo de grupos funcionales. Otros intervalos del porcentaje del primer grupo
- 55 funcional para la suma del primero y el segundo grupo funcional incluyen de 25 a 40%, de 25 a 35%, de 25 a 30%, de 30 a 50%, de 30 a 45%, de 30 a 40%, de 30 a 35%, de 35 a 45%, de 35 a 40%, de 40 a 50% y de 40 a 45%.

Si se desea, la combinación de polímeros funcionalizados se puede hacer reaccionar o tratar adicionalmente, por ejemplo por medio de hidrólisis. Por ejemplo, un grupo funcional amino protegido se puede desproteger por medio de hidrólisis

efectuada, típicamente, mediante la introducción de un ácido. Con respecto a los reactivos de la categoría A, se puede administrar un ácido protónico inorgánico fuerte en, p. ej., un solvente orgánico polar. El uso de un ácido protónico relativamente fuerte garantiza, típicamente, una desprotección considerable; en otras palabras, el átomo de nitrógeno previamente disustituido a partir del reactivo de la categoría A (habitualmente situado en el término del polímero) proporciona un catión ácido, es decir, un grupo -NH_3^+ , y el carbanión se convierte en un polímero que incluye un catión ácido de una funcionalidad amina primaria. Con respecto a los reactivos de la categoría B, la hidrólisis ácida proporciona un catión ácido, es decir, un grupo -NRH_2^+ , y el carbanión se convierte en un polímero que incluye un catión ácido de una funcionalidad amina secundaria.

Tal hidrólisis también puede convertir los grupos alcoxi (unidos al átomo de Si del alcoxilano) en grupos hidroxilo que, después, se pueden condensar para proporcionar reticulaciones de Si-O-Si entre grupos funcionales.

Una sal de amina (es decir, un catión ácido de una funcionalidad amina primaria o secundaria) puede presentar menos interactividad con el material de carga en forma de partículas que la amina (libre) primaria o secundaria correspondiente. Por consiguiente, la neutralización (es decir, la desprotonación) puede ser deseable. Sin embargo, como se comenta más detalladamente a continuación, la composición de polímero se puede someter a un tratamiento adicional antes de la neutralización. Este tratamiento adicional puede comenzar, opcionalmente, con una desactivación y/o una desolventización.

La desactivación se lleva a cabo, típicamente, agitando los polímeros funcionalizados y un compuesto que contenga hidrógeno activo (p. ej., un alcohol) durante hasta 120 minutos a temperaturas de 30°C a 150°C . El solvente se puede retirar mediante técnicas convencionales, tales como secado en tambor, secado en extrusora, secado al vacío o similares, que se pueden combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor de agua, desolvatación térmica, etc.; si se realiza una coagulación, puede ser deseable un secado en horno. El secado en tambor puede ayudar a proteger el catión ácido de la funcionalidad amino y, si se utiliza la coagulación, puede ser preferible mantener unas condiciones neutras o muy ligeramente ácidas.

Después de la desolventización, los polímeros resultantes se almacenan frecuentemente en forma de bloques o planchas. Al dejar que la funcionalidad amino de algunos de los polímeros permanezca en la forma de catión ácido mencionada anteriormente, la funcionalidad amino se protege frente a un acoplamiento no deseable, a saber, una dimerización, provocado por oxidación. En otras palabras, la forma de sal ácida es menos susceptible a la oxidación (del átomo de nitrógeno) y al acoplamiento resultante que sigue frecuentemente.

Los polímeros funcionalizados se pueden utilizar en un compuesto de mezcla madre para bandas de rodadura o se pueden mezclar con cualquier caucho de mezcla madre para bandas de rodadura empleado convencionalmente, incluidos el caucho natural y/o los cauchos sintéticos no funcionalizados, tales como, p. ej., uno o más de poli(isopreno), SBR, poli(butadieno), caucho de butilo, neopreno, EPDM, NBR, cauchos 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 los polímeros funcionalizados se mezclan con uno o varios cauchos convencionales, las cantidades pueden variar de 5% a 99% en peso del caucho total, constituyendo el(los) caucho(s) convencional(es) el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en buena medida del grado de reducción de histéresis deseado.

Como material de carga se puede utilizar sílice amorfa (SiO_2). Las sílices se clasifican en general como sílices hidratadas tratadas en húmedo, debido a que se producen mediante 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 se combinan a su vez menos fuertemente formando aglomerados. La "sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tenga una capacidad muy sustancial para desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastómera, propiedad que se puede observar mediante microscopía de secciones delgadas.

El área superficial proporciona una medición fiable del carácter de refuerzo 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 las sílices generalmente es menor que $450 \text{ m}^2/\text{g}$, y los intervalos útiles del área superficial incluyen de 32 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$, 100 a $250 \text{ m}^2/\text{g}$ y 150 a $220 \text{ m}^2/\text{g}$.

El pH del material de 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 la Hi-Sil™ 215, la Hi-Sil™ 233 y la Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pensilvania). Entre otros suministradores de sílice comercialmente disponible se incluye a Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp., (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey) y J. M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

Se puede emplear sílice en una cantidad de 1 a 100 partes en peso (pep) por 100 partes de polímero (phr, por sus siglas en inglés), preferiblemente en una cantidad de 5 a 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad comunicada por los materiales de carga de este tipo.

Otros materiales de carga útiles incluyen todas las formas de negro de carbón, incluidas, pero sin limitarse a ellas, el negro de horno, los negros de canal y los negros de lámpara. Los ejemplos específicos 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; se pueden usar las mezclas de dos o más de estos. Se prefieren los negros de carbón con un área superficial (EMSA) de al menos 20 m²/g, preferiblemente al menos 35 m²/g; los valores de área superficial se pueden determinar mediante la norma ASTM D-1765 usando la técnica de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los negros de carbón pueden estar en forma peletizada o en forma de masa floculenta no peletizada, aunque para uso en ciertos mezcladores se puede preferir el negro de carbón no peletizado.

La cantidad de negro de carbón puede ser de hasta aproximadamente 50 phr, siendo típica una cantidad de 5 a 40 phr. Cuando se usa negro de carbón con sílice, se puede disminuir la cantidad de sílice hasta un valor tan bajo como 1 phr; a medida que disminuye la cantidad de sílice, se pueden emplear cantidades menores de agentes adyuvantes de tratamiento, más silano si lo hubiera.

Típicamente, se cargan compuestos elastómeros hasta una fracción de volumen, que es el volumen total del(de los) material(es) de carga añadido(s) dividido entre el volumen total de la mezcla madre elastómera, de 25%; por consiguiente, las cantidades típicas (combinadas) de materiales de carga de refuerzo, es decir, sílice y negro de carbón, son 30 a 100 phr.

Es habitual añadir un agente de acoplamiento, tal como un silano, a fin de mejorar la mezcla del material de carga de sílice en, y la interacción con, el(los) elastómero(s). En general, la cantidad de silano que se añade varía entre 4 y 20% en peso, en base al peso del material de carga de sílice presente en el compuesto elastómero.

Los agentes de acoplamiento pueden tener la fórmula general Q-T-X, en la que Q representa un grupo funcional capaz de unirse, física y/o químicamente, con un grupo sobre la superficie del material de carga de sílice (p. ej., grupos silanol superficiales); T representa un enlace de grupo hidrocarbonado; y X representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p. ej., por medio de un enlace que contenga azufre). Tales agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurados (véanse, p. ej., las patentes de EE.UU. números 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172 y 5.696.197, etc.) o poliorganosiloxanos que lleven las funcionalidades X y Q mencionadas previamente. Un agente de acoplamiento preferido es el bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro.

La adición de un adyuvante de tratamiento se puede usar para reducir la cantidad de silano empleada. Para una descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como agentes adyuvantes de tratamiento véase, p. ej., la patente de EE.UU. N° 6.525.118. Los materiales de carga adicionales útiles como adyuvantes de tratamiento incluyen, pero sin limitarse a ellos, materiales de carga minerales, tales como la arcilla (silicato de aluminio hidratado), el talco (silicato de magnesio hidratado) y la mica, así como materiales de carga no minerales tales como la urea y el sulfato sódico. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también son útiles otras variantes. Los materiales de carga adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta 40 phr, preferiblemente hasta 20 phr.

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

Todos los ingredientes se pueden mezclar usando equipos convencionales, tales como, p. ej., mezcladores Banbury o Brabender. Típicamente, la mezcla se produce en dos o más etapas. Durante la primera etapa (es decir, aquella que no va a preceder inmediatamente a la vulcanización, denominada a menudo como etapa de la mezcla madre) típicamente la mezcla comienza a una temperatura de 120 a 130°C, y aumenta hasta que se alcanza la denominada temperatura de caída, típicamente 165°C; una parte significativa del mezclado en esta etapa se produce a una temperatura entre 140 y 160°C, a menudo entre 145 y 155°C. Cuando la formulación incluye sílice, a menudo se suele emplear una etapa de re-molienda para la adición por separado del(de los) componente(s) del silano. Esta etapa a menudo se realiza a temperaturas similares, aunque a menudo ligeramente inferiores, a las empleadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, ascendiendo desde 90°C hasta la temperatura de caída de 150°C.

De forma ventajosa, algunos de los aditivos anteriormente mencionados, incluidos especialmente (pero sin limitarse necesariamente a ellos) determinados agentes de curado y antidegradantes, son de naturaleza básica debido a, p. ej., la presencia de funcionalidades que incluyen restos que contienen NH (p. ej., aminas y amidas). Por ejemplo, como se describe de forma más detallada conjuntamente con las Tablas 1a y 1b siguientes, los antioxidantes típicos incluyen aminas, tal como p. ej., la *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenildiamina, y los aceleradores típicos (es decir, los agentes de curado) incluyen amidas, tales como, p. ej., la benzotiazil-2-ciclohexisulfenamida, la di(feniltio)acetamida, etc., y amidinas, tales como, p. ej., la *N,N'*-difenilguanidina.

Después de ser mezclados con el(los) polímero(s) funcionalizados, estos tipos de aditivos básicos se ponen en contacto con cualquier sal de amina que esté presente y, de hecho, neutralizan el catión amina ácido, creando de ese modo una funcionalidad amino libre. Típicamente, esta neutralización no requiere labores o etapas de tratamiento adicionales, es decir, se puede producir de forma natural durante el mezclado y el almacenamiento de la mezcla madre de caucho resultante, con independencia de su forma (p. ej., de plancha, ondulada, etc.).

Si se desea, en los componentes mezclados se puede incluir una base inorgánica fuerte, un sistema de base mixto, tal como piridina/NaOH, o una base orgánica muy fuerte, tal como un hidróxido de tetraalquilamonio (p. ej., $[(CH_3)_4NOH]$). Sin embargo, en la mayoría de las circunstancias no es necesario el uso de tales bases adicionales.

5 La neutralización produce polímeros con grupos funcionales amino primarios o secundarios, situados de forma óptima en un término del polímero. Se ha descubierto que ambos proporcionan una interactividad significativa con los materiales de carga en forma de partículas, aunque el efecto de los grupos funcionales amino primarios parece ser especialmente alto.

10 Los compuestos de caucho de refuerzo se curan convencionalmente con 0,2 a 5 phr de uno o más agentes de vulcanización conocidos, tales como, por ejemplo, los sistemas de curado a base de azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes de vulcanización 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 vulcanización, aceleradores, etc., se añaden en la etapa de mezclado final. Para reducir las posibilidades de un chamuscado y/o un inicio prematuro de la vulcanización indeseables, esta etapa de mezclado a menudo se realiza a temperaturas inferiores, p. ej., comenzando en 60 a 65°C y sin superar 105 a 15 110°C.

20 La presencia de la funcionalidad amino protegida con un catión ácido también puede influir en el mezclado de una manera positiva. En al menos algunas circunstancias, se ha descubierto que la presencia de polímeros con funcionalidad amino protegida con catión ácido reduce la temperatura de caída durante el mezclado inicial (es decir, la etapa de mezcla maestra) y, tras la neutralización parcial o total del catión ácido a fin de proporcionar polímeros con funcionalidad amino libre, eleva la temperatura de caída durante el mezclado final. Ambos efectos son, típicamente, deseables.

25 Las mezclas completamente combinadas se tratan, típicamente (p. ej., se laminan) en láminas antes de ser conformadas en una variedad cualquiera de componentes y después se vulcanizan, lo que típicamente se produce a una temperatura de 5 a 15°C más alta que las temperaturas más altas empleadas durante las etapas de mezclado, lo más habitualmente 170°C.

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

Ejemplos

30 En los siguientes ejemplos para todos los preparados se usaron recipientes de vidrio secos previamente cerrados herméticamente con revestimientos de membrana extraídos y tapones corona perforados bajo una purga positiva de N_2 . Se usaron butadieno en hexano, estireno (33% en peso) en hexano, hexano, n-butillitio, 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)-propano (solución 1,6 M en hexano, almacenada sobre CaH_2) e hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.

35 Los siguientes reactivos y materias primas comercialmente disponibles, todos los cuales se adquirieron en Sigma-Aldrich Co. (St. Luis, Misuri), salvo que se indique lo contrario, se usaron sin una purificación adicional: 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (97% de pureza), MTES (99% de pureza) y TEOS (99%+ de pureza).

40 Los datos de los ensayos de los ejemplos se realizaron con unas composiciones cargadas fabricadas según las formulaciones que se muestran en las Tablas 1a y 1b. En estas tablas, la *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenildiamina actúa como un antioxidante, mientras que la benzotiacil-2-ciclohexil-sulfenamida, la *N,N'*-difetilguanidina y la di(feniltio)acetamida actúan como aceleradores. Cada uno de estos materiales es una amina y, como se ha descrito anteriormente, puede actuar para neutralizar el catión ácido de la funcionalidad amino.

Tabla 1a: Formulación del compuesto, solo negro de carbón.

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero	100
negro de carbón (tipo N343)	55
cera	1
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenildiamina	0,95
ZnO	2,5
ácido esteárico	2
aceite de procesamiento aromático	10
<u>Final</u>	
azufre	1,3
benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,7
<i>N,N'</i> -difenilguanidina	0,2
TOTAL	174,65

Tabla 1b: Formulación del compuesto, negro de carbón y sílice.

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero	100
sílice	30
negro de carbón (tipo N343)	35
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenildiamina	0,95
ácido esteárico	1,5
aceite de procesamiento aromático	10
<u>Re-molienda</u>	
disulfuro silano al 60 % en un vehículo	4,57
<u>Final</u>	
ZnO	2,5
azufre	1,7
benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,5
di(feniltio)acetamida	0,25
<i>N,N'</i> -difenilguanidina	0,2
TOTAL	188,47

5 Los datos que corresponden a “tan δ Dynastat a 50°C” se adquirieron a partir 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 12,25 N (1,25 kg), una muestra de caucho vulcanizado cilíndrico (diámetro de 9,5 mm x altura de 16 mm) y 50°C.

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).

Ejemplo de control 1, Ejemplos comparativos 2-4 y Ejemplos 5-6.

10 Ejemplo de control 1 y Ejemplos comparativos 2-4.

A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,78 kg de hexano, 0,38 kg de estireno y 2,32 kg de butadieno (21,9% en peso en hexano). El reactor se cargó con 3,67 ml de *n*-butilitio (1,54 M en hexano), y seguidamente con 1,05 ml de una solución de 2,2-bis(2'-tetrahydrofuril)propano. La camisa del reactor

se calentó a 50°C y, después de ~30 minutos, la temperatura del lote alcanzó su valor máximo a ~56°C. Después de 15 minutos adicionales, el cemento polímero se transfirió desde el reactor a los recipientes de vidrio secos.

5 Dos partes se hicieron reaccionar con 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano (muestra 2) y TEOS (muestra 3), respectivamente, en un baño a 50°C durante 30 minutos. Estas partes y un polímero no funcionalizado (muestra 1) se coagularon en un isopropanol que contenía BHT y se secaron en un tambor.

10 Una parte de la muestra 2 se hidrolizó con una solución de HCl en THF al 1% (~1 hora a temperatura ambiente), seguida por una neutralización con una solución acuosa de NaOH al 10% durante unos pocos minutos a temperatura ambiente, para proporcionar un polímero terminado con un grupo funcional amino primario sin proteger (identificado más adelante como muestra 4). Esta se coaguló y se secó en un tambor como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos 5-6.

Se repitió el procedimiento de polimerización anterior, con la excepción de que se usó una solución de 3,47 ml de n-butilitio y la temperatura del lote alcanzó un valor máximo de ~58 °C después de ~24 minutos.

15 Después de 15 minutos adicionales, se añadieron al reactor 0,63 ml de 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano en THF, 3,89 M; esto produjo una relación de ~1:2 del primer compuesto de funcionalización con respecto al iniciador. Después de ~5 minutos, se añadieron 1,1 ml de TEOS en hexano 4,55 M; esto proporcionó una relación de ~1:1 del segundo compuesto de funcionalización con respecto al iniciador (es decir, un exceso de compuestos de funcionalización totales). La mezcla se agitó a ~50°C durante 30 minutos adicionales.

20 Una parte de esta composición de polímero multifuncional se hidrolizó y neutralizó como se ha indicado anteriormente; esta parte pasó a ser la muestra 6, mientras que la parte no hidrolizada pasó a ser la muestra 5. Estas muestras se coagularon y se secaron en un tambor como se ha indicado anteriormente.

Preparación del compuesto.

25 Utilizando las formulaciones mostradas en la Tabla 1a y 1b, a partir de las muestras 1-6 se prepararon unos compuestos elastómeros vulcanizables que contenían materiales de carga de refuerzo. Los resultados de los ensayos físicos sobre estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 2. En aquellas filas que incluyen dos apuntes de datos, el superior es para la formulación de la Tabla 1a y el inferior es para la formulación de la Tabla 1b.

Tabla 2: Datos de ensayo del Ejemplo de control 1, los Ejemplos comparativos 2-4 y los Ejemplos 5-6.

	1	2	3	4	5	6
M _n (kg/mol)	106	116	147	78	180	204
M _w /M _n	1,06	1,28	2,24	1,80	1,62	1,90
% de acoplamiento	0	38,7	45,7	83,8	62,2	68,7
T _g (°C)	-36,5	-36,6	-35,0	-36,9	-38,0	-37,9
Caucho ligado (%)	12,0	38,3	31,2	35,5	37,3	40,8
	15,5	32,1	62,0	34,6	50,1	51,1
MDR t ₅₀ 171°C (min)	2,9	2,9	2,9	2,7	2,8	2,4
	7,5	5,2	6,1	5,7	5,5	4,4
MH-ML 171°C [N-m (kg-cm)]	1,71 (17,4)	1,66 (16,9)	1,69 (17,2)	1,70 (17,3)	1,67 (17,0)	1,69 (17,2)
	2,26 (23,0)	2,33 (23,8)	2 (20,4)	2,45 (25,0)	2,17 (22,1)	2,09 (21,3)
ML ₁₊₄ a 130°C	26,2	60,0	44,4	60,0	70,7	71,9
	62,5	--	93,0	117,0	115,3	99,9
Módulo 300% a 23°C (MPa)	10,6	13,3	11,7	13,2	12,5	14,0
	9,1	10,5	15,0	11,7	12,6	14,2
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	17,9	19,1	20,1	18,9	19,9	18,1
	13,4	15,8	18,6	14,2	18,4	18,9
Barrido temperatura tan δ 0°C	0,212	0,236	0,209	0,237	0,229	0,232
	0,184	0,188	0,245	0,192	0,202	0,220

	1	2	3	4	5	6
Barrido temperatura $\tan \delta$ 50°C	0,273	0,195	0,236	0,197	0,212	0,179
	0,221	0,195	0,189	0,194	0,199	0,194
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	4,496	0,923	3,349	0,981	2,059	2,317
	9,638	5,493	3,197	6,449	3,919	2,771
$\tan \delta$ barrido de deformación RDA 50°C (deformación del 5%)	0,2514	0,1280	0,2148	0,1162	0,1619	0,1684
	0,2235	0,1695	0,1778	0,1666	0,1533	0,1414
$\tan \delta$ Dynastat 50°C	0,2421	0,2206	0,2023	0,1237	0,1620	0,1618
	0,2087	0,1735	0,1627	0,1727	0,1663	0,1565

Los datos del barrido de deformación a 50°C de la Tabla 2 muestran que los compuestos de interpolímeros de estireno/butadieno con múltiples grupos funcionales (Ejemplos 5 y 6) proporcionan una reducción ligeramente menor del valor de $\tan \delta$ en la formulación de solo negro de carbón, que los interpolímeros correspondientes con solo un grupo amino protegido o un grupo funcional amino primario (Ejemplos comparativos 2 y 4, respectivamente). Sin embargo, los compuestos multifuncionales presentan una reducción del valor de $\tan \delta$ notablemente mejorada en el sistema de material de carga mixto.

De forma similar, comparando los mismos datos para el Ejemplo 5 y el Ejemplo comparativo 3, se puede conseguir una mejora significativa en la reducción del valor de $\tan \delta$ en la formulación de solo negro de carbón y una mejora moderada en la formulación de material de carga mixto. Esto último es especialmente sorprendente a la vista del hecho de que parece que un número menor de cadenas incluye la funcionalidad alcoxisilano.

Los valores de $\tan \delta$ a 0°C más elevados corresponden generalmente a una mejor prestación de tracción en húmedo. Los datos de la Tabla 2 indican que los Ejemplos 5 y 6 se comportan de una forma al menos comparable a aquellos que no implican una combinación de grupos funcionales (Ejemplos comparativos 2-4).

Ejemplo de control 7, Ejemplo comparativo 8 y Ejemplos 9-12.

Se repitió en una parte sustancial el procedimiento de polimerización descrito con respecto al Ejemplo de control 1, los Ejemplos comparativos 2-4 y los Ejemplos 5-6. Se trató un polímero de control no funcionalizado como se ha descrito con respecto al Ejemplo de control 1, los Ejemplos comparativos 2-4 y los Ejemplos 5-6 (muestra 7).

Para comparación, una parte del cemento polímero se hizo reaccionar con un exceso de MTES (muestra 8) antes de ser coagulada en isopropanol y secada en un tambor.

Unas partes del polímero se hicieron reaccionar con 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano. Una parte se hizo reaccionar con ~0,5 equivalentes (en base a la cantidad de iniciador de n-BuLi utilizada), otra con ~0,3 equivalentes y una tercera con ~0,7 equivalentes. Estas se designan a continuación como muestras funcionalizadas A, B y C.

La muestra funcionalizada A se hizo reaccionar adicionalmente con 1 equivalente (en base a la cantidad de iniciador de n-BuLi) de MTES. Una parte de ella (muestra 11) se coaguló en isopropanol y se secó en un tambor. Otra parte de esta composición de polímero multifuncional se hidrolizó y neutralizó como se ha indicado anteriormente, antes de ser coagulada y secada en un tambor (muestra 12).

La muestra funcionalizada B se hizo reaccionar adicionalmente con 1 equivalente de MTES (muestra 10) antes de ser coagulada en isopropanol y secada en un tambor.

La muestra funcionalizada C se hizo reaccionar adicionalmente con 1 equivalente de MTES (muestra 9) antes de ser coagulada en isopropanol y secada en un tambor.

Utilizando las formulaciones mostradas en las Tablas 1a y 1b anteriores, a partir de las muestras 7-12 se prepararon unos compuestos elastómeros vulcanizables que contenían materiales de carga de refuerzo. Los resultados de los ensayos físicos sobre estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 3.

35

Tabla 3: Datos de ensayos del Ejemplo de control 7, el Ejemplo comparativo 8 y los Ejemplos 9-12.

	7	8	9	10	11	12
M _n (kg/mol)	100	109	117	124	122	126
M _w /M _n	1,06	1,11	1,15	1,15	1,16	1,27
% de acoplamiento	1,8	15,9	28,6	27,1	37,1	55,1
T _g (°C)	-38,1	-38,5	-38,8	-38,2	-36,4	-36,5
Caucho ligado (%)	8,1	13,9	24,5	21,6	18,3	21,5
	16,5	60,0	73,6	66,3	64,5	60,7
MDR t ₅₀ 171°C (min)	2,6	2,6	2,8	2,7	2,6	2,0
	7,9	5,6	5,7	5,1	5,4	4,9
MH-ML 171°C [N-m (kg-cm)]	1,74 (17,7)	1,79 (18,3)	1,77 (18,0)	1,80 (18,4)	1,75 (17,9)	1,59 (16,2)
	2,15 (21,9)	1,81 (18,5)	1,74 (17,7)	1,81 (18,5)	1,73 (17,6)	1,89 (19,3)
ML ₁₊₄ a 130°C	23,6	30,8	39,2	42,5	38,9	56,3
	58,9	89,6	85,2	99,9	91,6	96,3
Módulo 300% a 23°C (MPa)	10,9	11,5	13,2	13,0	12,7	11,6
	8,7	14,7	15,9	14,6	14,7	14,5
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	16,0	17,1	18,7	16,9	18,9	18,5
	12,8	18,3	15,5	19,0	16,2	17,7
Barrido temperatura tan δ 0°C	0,191	0,203	0,213	0,209	0,219	0,213
	0,160	0,187	0,228	0,203	0,216	0,212
Barrido temperatura tan δ 50°C	0,261	0,253	0,235	0,236	0,252	0,239
	0,231	0,187	0,162	0,177	0,180	0,179
RDA 0,25-14% ΔG' (MPa)	5,009	4,333	1,938	2,067	3,052	2,203
	9,283	2,113	2,149	1,948	2,188	2,758
tan δ barrido de deformación RDA 50°C (deformación del 5%)	0,2543	0,2209	0,1694	0,1731	0,2078	0,1875
	0,2314	0,1609	0,1525	0,1413	0,1572	0,1543
tan δ Dynastat 50°C	0,2390	0,2144	0,1647	0,1611	0,1941	0,1779
	0,2062	0,1565	0,1518	0,1437	0,1502	0,1559

5 Los datos del barrido de deformación a 50°C de la Tabla 3 muestran que los compuestos de interpolímeros de estireno/butadieno con múltiples grupos funcionales (Ejemplos 9-12) proporcionan reducciones en el valor de tan δ en ambas formulaciones de materiales de carga de solo negro de carbón y mixto (sílice/negro de carbón), con respecto a los interpolímeros correspondientes sin o con una funcionalización de solo MTES (Ejemplo de control 7 y Ejemplo comparativo 8, respectivamente).

Los mismos datos muestran que el Ejemplo 10 (~0,3:1 para la primera funcionalización y ~0,7:1 para la segunda funcionalización) presenta la máxima reducción del valor de tan δ en la formulación de material de carga mixto.

10 Con respecto a los valores de tan δ a 0°C, los datos de la Tabla 3 indican que los Ejemplos 9-12 eran comparables al Ejemplo comparativo 8.

Ejemplo de control 13, Ejemplos 14-15 y Ejemplos comparativos 16-17.

15 Se repitió en una parte sustancial el procedimiento de polimerización descrito con respecto al Ejemplo de control 1, los Ejemplos comparativos 2-4 y los Ejemplos 5-6. Sin embargo, se usó un iniciador difuncional fabricado haciendo reaccionar sec-butillitio con 1,3-diisopropenilbenceno de modo que la mayor parte de los polímeros vivos (carbaniones) formados tuvieran dos sitios vivos en lugar de uno.

Se trató un polímero de control no funcionalizado (muestra 13) como se ha descrito anteriormente con respecto a la muestra 1.

Una cierta cantidad del cemento vivo se hizo reaccionar secuencialmente con 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano y TEOS, como se ha descrito anteriormente para las muestras 5-6. Una parte de este polímero funcionalizado secuencialmente se hidrolizó como se ha descrito anteriormente con respecto a la muestra 6. Ellas pasaron a ser las muestras 14 y 15, respectivamente.

- 5 Otra parte del cemento vivo se hizo reaccionar con 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, como se ha descrito anteriormente con respecto a la muestra 2. Una parte de este polímero funcionalizado se hidrolizó como se ha descrito anteriormente con respecto a la muestra 4. Ellas pasaron a ser las muestras 16 y 17, respectivamente.

Todas las muestras se coagularon y se secaron en un tambor como en los ejemplos anteriores.

- 10 Utilizando las formulaciones mostradas en las Tablas 1a y 1b anteriores, a partir de las muestras 13-17 se prepararon unos compuestos elastómeros vulcanizables que contenían materiales de carga de refuerzo. Los resultados de los ensayos físicos sobre estos compuestos se muestran a continuación en la Tabla 4. (El Ejemplo 14 no podría ser tratado en un sistema de material de carga mixto, por lo que en la siguiente tabla no se incluye un segundo conjunto de datos).

Tabla 4: Datos de ensayos del Ejemplo de control 13, los Ejemplos 14-15 y los Ejemplos comparativos 16-17.

	13	14	15	16	17
M _n (kg/mol)	118	113	89	152	154
M _w /M _n	1,05	1,94	2,18	1,43	1,45
% de acoplamiento	0,0	53,8	56,4	57,4	58,9
T _g (°C)	-38,1	-36,2	-36,7	-36,7	-36,9
Caucho ligado (%)	13,7	66,8	53,6	67,6	62,1
	19,1	n/a	67,8	52,4	51,4
MDR t ₅₀ 171°C (min)	3,0	2,6	1,8	2,4	2,3
	7,1	n/a	3,4	3,9	3,5
MH-ML 171°C [N-m (kg-cm)]	1,74 (17,7)	1,61 (16,4)	1,51 (15,4)	1,45 (14,8)	1,52 (15,5)
	2,25 (22,9)	n/a	2,11 (21,5)	2,04 (20,8)	2,38 (24,3)
ML ₁₊₄ a 130°C	31,1	(A)	109,9	(A)	(A)
	71,7	n/a	(A)	(A)	(A)
Módulo 300% a 23°C (MPa)	10,9	15,2	14,5	15,9	16,2
	9,4	n/a	17,0	13,6	13,9
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	18,1	17,7	20,4	19,3	18,8
	14,8	n/a	19,2	16,4	19,0
Barrido temperatura tan δ 0°C	0,187	0,260	0,242	0,254	0,247
	0,192	n/a	0,250	0,223	0,217
Barrido temperatura tan δ 50°C	0,247	0,127	0,139	0,119	0,126
	0,226	n/a	0,147	0,158	0,158
RDA 0,25-14% ΔG' (MPa)	4,079	1,823	1,383	0,993	1,174
	8,458	n/a	4,144	2,980	3,719
tan δ barrido de deformación RDA 50°C (deformación del 5%)	0,2377	0,1345	0,1302	0,1062	0,1129
	0,2232	n/a	0,1457	0,1325	0,1344
tan δ Dynastat 50°C	0,2395	0,1298	0,1256	0,1077	0,1092
	0,2119	n/a	0,1420	0,1332	0,1352
(A) Demasiado alto para ser medido con el equipo usado.					

- 15 Los datos de la Tabla 4 muestran que el uso de iniciadores multifuncionales puede producir polímeros que tienen múltiples funcionalidades en la misma cadena, pero que estos polímeros pueden presentar algunos problemas de

tratamiento cuando se incorporan en composiciones cargadas. No obstante, tales polímeros funcionalizados pueden producir reducciones significativas del valor de $\tan \delta$ en ambas formulaciones de solo negro de carbón y mixta de sílice/negro de carbón, con respecto a los interpolímeros correspondientes sin funcionalización.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para fabricar una composición cargada, que comprende:
- a) proporcionar una composición que comprende unas cadenas polímeras carbaniónicas;
- 5 b) permitir que una parte de dichas cadenas reaccione con un primer compuesto a fin de proporcionar un primer polímero funcionalizado que está funcionalizado terminalmente; e
- c) introducir un segundo compuesto en la composición formada en la etapa b) y permitir que otra parte de dichas cadenas polímeras carbaniónicas reaccione con dicho segundo compuesto a fin de proporcionar un segundo polímero funcionalizado en presencia de dicho primer polímero funcionalizado,
- 10 en donde dicho primer polímero funcionalizado interactúa, preferencialmente, con un tipo de material de carga en forma de partículas, y dicho segundo polímero funcionalizado interactúa preferencialmente con otro tipo de material de carga en forma de partículas, y
- en donde dicho primer compuesto produce una funcionalización amino y en donde dicho segundo compuesto es un silicato que proporciona una funcionalización (alcoxi)silano.
- 15 2.- El método de la reivindicación 1, en donde dicho primer compuesto comprende un grupo amino protegido y en donde dicho primer polímero funcionalizado comprende al menos un grupo funcional que comprende al menos un átomo de nitrógeno, habiéndose derivado dicho al menos un grupo funcional de dicho grupo amino protegido.
- 3.- El método de la reivindicación 2, en donde dicho primer compuesto comprende además una funcionalidad nucleófila o al menos un resto -NR'-C(Z), donde Z es S u O y R' es un grupo alquilo o arilo.
- 4.- El método de la reivindicación 1, en donde dicho primer compuesto comprende al menos un resto C=N.
- 20 5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho segundo compuesto es un ortosilicato de tetraalquilo o un alcoxilisilano de alquilo, y en donde dicho segundo polímero funcionalizado comprende al menos un grupo funcional que comprende un resto alcoxilano, habiéndose derivado dicho al menos un grupo funcional de dichos ortosilicato de tetraalquilo o alcoxilisilano de alquilo.
- 25 6.- El método de la reivindicación 5, en donde dicho al menos un grupo funcional que comprende al menos un átomo de nitrógeno comprende de aproximadamente 25 a aproximadamente 35% de la suma de los grupos funcionales que comprenden al menos un átomo de nitrógeno y los grupos funcionales que comprenden un resto alcoxisilano.
- 7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicha composición comprende además un solvente.
- 30 8.- El método de la reivindicación 7, que comprende además retirar sustancialmente de dicha composición la totalidad de dicho solvente y mezclar dicha composición con materiales que comprenden al menos dos tipos de materiales de carga en forma de partículas y al menos un acelerador de vulcanización y un antioxidante.
- 9.- El método de la reivindicación 8, que comprende además añadir un agente de vulcanización.
- 10.- El método de la reivindicación 9, que comprende además una etapa de vulcanización para preparar un vulcanizado.
- 35 11.- El método de la reivindicación 1, que comprende además añadir al menos dos tipos de material de carga en forma de partículas.