



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 195**

51 Int. Cl.:  
**C08F 36/04** (2006.01)  
**C08C 19/44** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08F 4/48** (2006.01)  
**C08F 4/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **98112479 .5**  
86 Fecha de presentación : **06.07.1998**  
87 Número de publicación de la solicitud: **0890587**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.01.1999**

54 Título: **Elastómeros iniciados por amina que tienen una interacción con sílice que reduce la histéresis.**

30 Prioridad: **11.07.1997 US 893806**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2008**

73 Titular/es: **Bridgestone Corporation**  
**10-1, Kyobashi 1-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es: **Hergenrother, William L. y**  
**Lynch, Thomas J.**

74 Agente:  
**Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio**

ES 2 299 195 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

Elastómeros iniciados por amina que tienen una interacción con sílice que reduce la histéresis.

5 La presente invención se refiere a la polimerización aniónica de elastómeros poliméricos y copoliméricos de dieno cargado con sílice. Más específicamente, la presente invención se refiere a la polimerización aniónica que emplea un iniciador de amina de litio y diversos compuestos terminadores que proporcionan una mejor dispersión de la sílice en compuestos elastoméricos.

10 Los compuestos cargados con sílice que incluyen estos polímeros y copolímeros de dieno funcionales preparados de acuerdo con la presente invención tienen características de menor histéresis. Los artículos tales como cubiertas, cinturones de seguridad y similares que se preparan a partir de estos compuestos muestran un mayor rebote, menor resistencia al rodamiento y menor acumulación de calor durante operaciones de tensión mecánica.

### 15 Antecedentes de la invención

En la técnica es deseable producir compuestos elastoméricos que muestren una menor histéresis cuando se combinan de forma adecuada con otros ingredientes tales como agentes de refuerzo, seguido de vulcanización. Tales elastómeros, cuando se combinan, fabrican y vulcanizan para dar componentes para construir artículos tales como cubiertas, cinturones de seguridad y similares, manifestarán propiedades de mayor rebote, menor resistencia al rodamiento y menos acumulación de calor cuando se someten a tensión mecánica durante el uso normal.

20 La histéresis de un compuesto elastomérico se refiere a la diferencia entre la energía aplicada para deformar un artículo fabricado de un compuesto elastomérico y la energía liberada cuando el compuesto elastomérico vuelve a su estado inicial no deformado. En cubiertas neumáticas, las propiedades de menor histéresis están asociadas con una menor resistencia al rodamiento y una menor la acumulación de calor durante la operación de la cubierta. Estas propiedades, a su vez, producen características deseables tales como un menor consumo de combustible de los vehículos que usan estas cubiertas.

30 En tales contextos, la propiedad de menor histéresis de composiciones elastoméricas vulcanizables compuestas es particularmente significativa. En la técnica se conocen ejemplos de tales sistemas elastoméricos compuestos y están compuestos por al menos un elastómero (es decir, un polímero natural o sintético que muestra propiedades elastoméricas, tal como un caucho), un agente de carga de refuerzo (tal como negro de carbón finamente dividido, negro térmico o cargas minerales tales como arcilla y similares) y un sistema de vulcanización tal como un sistema de vulcanización que contiene azufre (es decir, de curado).

40 Los intentos anteriores para preparar productos con menor histéresis se han centrado en una mayor interacción entre el elastómero y los materiales de composición tales como el negro de carbón, incluyendo mezcla a alta temperatura de las mezclas de carga-caucho en presencia de promotores que reaccionan de manera selectiva para promover el refuerzo de los materiales de composición, oxidación superficial de los materiales de composición, modificaciones químicas en el extremo de los polímeros usando 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), agentes de acoplamiento de estaño y similares, e injertos de superficie.

45 También se ha reconocido que el negro de carbón, empleado como carga de refuerzo en compuestos de caucho, debe estar bien distribuido por todo el caucho para mejorar diversas propiedades físicas. Se proporciona un ejemplo de este reconocimiento en la Sol. de Patente Europea EP 0 316 255 A2 que describe un proceso para la protección terminal de polidienos por reacción de un polidieno terminado con metal con un agente de protección terminal tal como un nitrilo halogenado, un compuesto heterocíclico aromático que contiene nitrógeno o un benzoato de alquilo. Además, la solicitud describe que los dos extremos de las cadenas de polidieno pueden protegerse terminalmente con grupos polares utilizando iniciadores funcionalizados, tales como compuestos de dialquilamino y litio. Sin embargo, los resultados de tal iniciación demuestran que no se consigue una mejora en la histéresis cuando las composiciones elastoméricas se cargan con negro de carbón.

55 En la técnica también se conocen diversos iniciadores de la polimerización de organolitio. La Patente de Estados Unidos N° 3.439.049, propiedad del cesionario de registro, describe un iniciador de organolitio preparado a partir de un halofenol en un medio de hidrocarburo.

60 La Patente de Estados Unidos N° 4.015.061 se refiere a iniciadores con funcionalidad amino que polimerizan monómeros de dieno para formar polímeros de dieno con extremos mono- o di-aril amina primaria después de una hidrólisis ácida. La Patente de Estados Unidos N° 4.914.147 describe agentes de modificación terminales que incluyen compuestos de vinilo aromáticos sustituidos con dialquilamino tales como N,N'-dimetilaminobenzofenona y p-dimetilaminoestireno, en composiciones de caucho que tienen características de menor histéresis. En la Patente de Estados Unidos N° 4.894.409, un monómero que contiene un grupo amino, tal como 2-N,N-dimetilaminoestireno, se polimeriza para formar un polímero basado en dieno que contiene un grupo amino.

65 Otras patentes propiedad del cesionario registrado, dirigidas a iniciadores de la polimerización que contienen amina, incluyen las Patentes de Estados Unidos N° 5.238.893; 5.274.106; 5.329.005; 5.332.810; 5.393.721; 5.496.940; 5.519.086; 5.521.309; 5.523.371; y 5.552.473. Lawson, *et al.*, en Anionic Polymerization of Dienes Using Homoge-

neous Lithium Amide (N-Li) Initiators, ACS Preprint, Polymer Division, 37 (2) 1996, en la página 728, describen que, en el caso de los compuestos cargados con negro de carbón, sólo los iniciadores cíclicos de amino y litio de un cierto tamaño proporcionan compuestos elastoméricos que muestran una baja histéresis. Los compuestos elastoméricos cargados con negro de carbón que contienen iniciadores amino alifáticos no reducen la histéresis.

5 La Patente de Estados Unidos N° 5.502.131 describe un iniciador de la polimerización aniónico que incluye el producto de reacción C-litio de un compuesto de organolitio y un amino alillitio terciario o un amino xilillitio terciario. Cuando se usa en una polimerización aniónica, un grupo funcional del iniciador se incorpora en la cabeza del polímero en desarrollo y un átomo de litio se incorpora en el extremo "vivo" de la cadena polimérica antes de la inactivación. El iniciador puede usarse para polimerizar uno o más monómeros, incluyendo monómeros de diolefina, monómeros aromáticos de monovinilo y trienos. Estos polímeros muestran una mayor eficacia en reacciones de terminación de acoplamiento, y los productos preparados a partir de estos polímeros muestran mejores características de histéresis. Pueden prepararse productos tales como cubiertas y similares a partir de tales polímeros y a partir de composiciones elastoméricas vulcanizables que emplean los polímeros.

15 La solicitud de patente europea EP 0 767 179 A2 describe un método para producir una composición de caucho en la que un monómero tal como un monómero de butadieno y/o un monómero de estireno se polimerizan usando un iniciador de litio orgánico, y el extremo activo polimérico del (co)polímero obtenido de esta manera se modifica con un modificador específico que tiene reactividad con una superficie de sílice, por ejemplo,  $\gamma$ -glicidoxipropil trimetoxisilano y  $\gamma$ -metacriloxipropil trimetoxisilano, y después el (co)polímero modificado terminalmente se mezcla con una sílice en un disolvente orgánico. El caucho obtenido puede usarse en una la banda de rodamiento de una cubierta y similares.

25 La sílice precipitada se ha usado cada vez más como una carga de refuerzo en forma de partículas en componentes de caucho cargados con negro de carbón de cubiertas y artículos metálicos. Las reservas de caucho cargadas con sílice, sin embargo, muestran una elasticidad relativamente deficiente y, por lo tanto, una mayor histéresis.

30 La presente invención proporciona iniciadores para la polimerización aniónica que se incorporan en la cadena elastomérica, así como diversos terminadores para la polimerización, y producen grupos funcionales que mejoran enormemente la dispersión de la carga de sílice a lo largo de toda la composición elastomérica durante el proceso de composición. Como se describirá a continuación en este documento, estos iniciadores y terminadores contienen grupos amina. El iniciador contiene adicionalmente un resto de litio fugitivo.

35 Hasta ahora se desconocía la utilización de una combinación de iniciadores productores de amina y terminadores para aumentar la dispersión de la carga de sílice en compuestos elastoméricos poliméricos y copoliméricos de dieno y, por lo tanto, para reducir la histéresis de los compuestos curados.

### Sumario de la invención

40 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar iniciadores de la polimerización aniónica y terminadores que mejoren la dispersión de la carga de sílice en elastómeros poliméricos de dieno.

45 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para reducir la histéresis de compuestos vulcanizables elastoméricos cargados con sílice.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar compuestos elastoméricos vulcanizables cargados con sílice que, después de la vulcanización, muestren una menor histéresis.

50 Es otro objeto más de la presente invención proporcionar una cubierta neumática mejorada que tenga una menor resistencia al rodamiento.

55 Los objetos anteriores, junto con las ventajas de los mismos con respecto a la técnica existente, que serán evidentes tras la lectura de la memoria descriptiva que se proporciona más adelante, se consiguen por la invención tal como se describe y se reivindica a continuación en este documento.

La presente invención proporciona un proceso para la producción de composiciones elastoméricas basadas en dieno que tienen propiedades de menor histéresis cuando forman compuestos con una carga de sílice y se vulcanizan, comprendiendo el proceso: mezclar un monómero de dieno y opcionalmente un monómero aromático de monovinilo o un trieno con un compuesto iniciador de amina de litio opcionalmente en presencia de un modificador, donde el compuesto iniciador de amina de litio se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos de las fórmulas  $R'_2N-Li$  y  $R'_2N-R''-Li$ , donde los grupos  $R'$  son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbilo  $C_{1-12}$  y donde  $R''$  es un grupo hidrocarbilo divalente de 2 a 20 carbonos y el átomo de litio no está unido a un carbono que está unido directamente al nitrógeno de la amina; aplicar condiciones de polimerización; terminar la polimerización con un agente de terminación productor de grupos amina para formar un elastómero de dieno con funcionalidad amina; combinar el elastómero de dieno con funcionalidad amina con una carga de sílice amorfa en una cantidad tal que proporcione la carga de refuerzo principal, y un agente de vulcanización; y realizar la vulcanización del compuesto elastomérico cargado con dieno y funcionalizado, cargado con sílice.

La presente invención proporciona además un compuesto cargado con sílice vulcanizable que comprende un elastómero de dieno que contiene una funcionalidad derivada del iniciador de amina de litio y una funcionalidad derivada de un terminador productor de grupos amino, una carga de sílice amorfa presente en una cantidad tal que proporciona la carga de refuerzo principal, y un agente de vulcanización, donde la funcionalidad derivada del iniciador de amina de litio es un resto de un iniciador de amina de litio obtenido a partir de una reacción de una amina secundaria con un hidrocarbilo litio y de la fórmula  $R'_2N-Li$ , donde los grupos  $R'$  son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbilo  $C_{1-12}$  y el átomo de litio no está unido a un carbono que está unido directamente al nitrógeno de la amina.

La presente invención proporciona también un compuesto cargado con sílice vulcanizable que comprende un elastómero de dieno que contiene una funcionalidad derivada de amina de litio y una funcionalidad derivada de un terminador que produce un grupo amino, una carga de sílice amorfa presente en una cantidad para proporcionar la carga de refuerzo principal, y un agente de vulcanización, donde la funcionalidad derivada de amina de litio es un resto de una amina terciaria sustituida con litio-hidrocarburo de la fórmula  $R'_2N-R''-Li$ , donde los grupos  $R'$  son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbilo  $C_{1-12}$ , y donde  $R''$  es un grupo hidrocarbilo divalente de 2 a 20 carbonos y el átomo de litio no está unido a un carbono que está unido directamente al nitrógeno de la amina.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En general, la presente invención proporciona la obtención de mejores interacciones de cargas poliméricas con sílice, reduciendo de esta manera la histéresis. Esto se consigue mediante el uso de iniciadores que contienen amino (es decir, iniciadores de amina de litio) y terminadores productores de grupos amino. Por "terminador productores de grupos" se entiende un compuesto precursor que contiene nitrógeno que actúa como terminador para un polímero de dieno "vivo", y que después de la terminación, contiene o proporciona un grupo amino para formar un elastómero de dieno con funcionalidad amina. Esta combinación de iniciadores que contienen amino y terminadores productores de grupos amino tiene la ventaja de que la iniciación pondrá un grupo reactivo en casi todas las cadenas poliméricas y después cualquier protección terminal adicional durante la terminación proporcionará polímeros que tienen un mayor nivel de reactividad hacia cargas de sílice en comparación con los polímeros iniciados convencionalmente modificados únicamente por terminación.

Los iniciadores de amina de litio usados en la presente invención incluyen imidas de litio en las que un átomo de litio está unido directamente al nitrógeno de una amina secundaria o de una amina sustituida (litio-hidrocarbilo), donde el átomo de litio está unido directamente a un carbono que forma parte de un grupo hidrocarbilo que, a su vez, está unido a un nitrógeno. Son ejemplos representativos del primer caso (es decir, litio unido al nitrógeno) compuestos de la fórmula estructural  $R'_2N-Li$ , y del último caso (es decir, litio unido a un carbono), compuestos de la fórmula estructural  $R'_2N-R''-Li$ , donde cada  $R'$  en cualquier fórmula es un grupo hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 12 carbonos y  $R''$  es un grupo hidrocarbilo divalente que tiene de 2 a 20 carbonos. Más particularmente, el  $R'$  en cualquiera de la fórmulas puede ser un grupo hidrocarbilo  $C_{1-12}$ , tal como, por ejemplo, un grupo alilo  $C_{1-12}$ . En la última fórmula, se apreciará que el átomo de litio no está unido a un carbono que está unido directamente al nitrógeno de la amina, sino que está separado por al menos uno y, más preferiblemente, al menos 3 átomos de carbono.

Los iniciadores de amina de litio de acuerdo con la presente invención se emplean para preparar cualquier elastómero polimerizado aniónicamente, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno y similares, y copolímeros de los mismos con compuestos aromáticos de monovinilo tales como estireno, alfa metil estireno y similares, o trienos tales como mirceno. Por lo tanto, los elastómeros incluyen homopolímeros de dieno, A, y copolímeros de los mismos con polímeros aromáticos de monovinilo, B. Son homopolímeros de dieno ejemplares los que se preparan a partir de monómeros de diolefina que tienen de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Son polímeros aromáticos de vinilo ejemplares los que se preparan a partir de monómeros que tienen de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ejemplos de monómeros de dieno conjugados, y similares, útiles en la presente invención incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno, y los monómeros de vinilo aromáticos incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, viniltoluenos y vinilnaftalenos. El monómero de dieno conjugado y el monómero de vinilo aromático se usan habitualmente en proporciones en peso de aproximadamente 90/10 a aproximadamente 55/45, preferiblemente de aproximadamente 80/20 a aproximadamente 65/35.

Los elastómeros preferidos incluyen homopolímeros de dieno tales como polibutadieno y poliisopreno y copolímeros tales como caucho de estireno butadieno (SBR). Los copolímeros pueden comprender de aproximadamente un 99 a un 55 por ciento en peso de unidades de dieno y de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 45 por ciento en peso de unidades aromáticas de monovinilo o trieno, sumando un total del 100 por ciento. Los polímeros y copolímeros de la presente invención pueden tener la porción dieno con un contenido de microestructura 1,2 que varía de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 80 por ciento, teniendo los polímeros o copolímeros preferidos un contenido de microestructura 1,2 de aproximadamente un 25 a un 65 por ciento. Preferiblemente, el peso molecular del polímero que se produce de acuerdo con la presente invención es tal que una muestra inactivada por protones mostrará una viscosidad Mooney de goma ( $ML_4/212^\circ F$ ) de aproximadamente 10 a aproximadamente 150. Preferiblemente, los copolímeros son copolímeros aleatorios que son el resultado de una copolimerización simultánea de los monómeros, como se conoce en la técnica.

Los iniciadores de amina de litio de la presente invención incluyen preferiblemente 3-dimetilaminopropil-litio (es decir,  $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2Li$ ), y las imidas de litio de dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina y similares. Se prefieren aminas de litio obtenidas a partir de aminas más básicas ( $pK_b$  de menos de aproximadamente 6),

## ES 2 299 195 T3

en vista de las interacciones basadas en ácido que se producen con la carga de sílice. Se conocen estos iniciadores de amina de litio útiles de ambos tipos y se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 5.238.893; 5.274.106; 5.332.810; 5.491.230; 5.496.940; y 5.502.131.

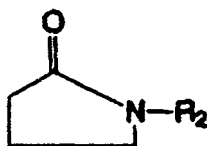
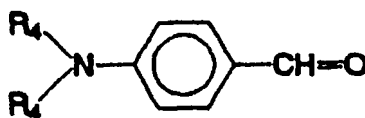
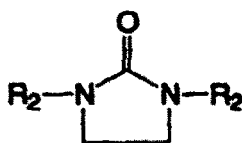
5 La polimerización se realiza habitualmente en un disolvente convencional para polimerizaciones aniónicas tales como los diversos hexanos, heptanos, octanos, pentanos cíclicos y acíclicos, sus derivados alquilados y mezclas de los mismos, así como disolventes aromáticos tales como benceno, t-butilbenceno, tolueno y similares. Pueden emplearse otras técnicas de polimerización, tales como la polimerización semicontinua y continua. Con el fin de promover la aleatorización en la copolimerización y de aumentar el contenido de vinilo, puede añadirse opcionalmente un modifi-  
10 cador a los ingredientes de polimerización. Las cantidades varían entre 0 a 90 o más equivalentes por equivalente de litio. La cantidad depende de la cantidad de vinilo deseada, del nivel de estireno empleado y de la temperatura de las polimerizaciones, así como de la naturaleza del coordinador polar específico (modificador) empleado.

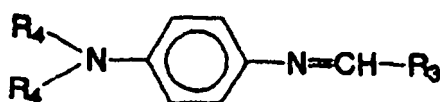
15 Los compuestos útiles como modificadores son orgánicos e incluyen los que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no enlazados. Los ejemplos incluyen dialquil éteres de mono- y oligo-alkilenglicoles; éteres de "corona"; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina (TMEDA); THF; oligómeros de THF; oxolanil alcanos oligoméricos lineales y cíclicos, tales como 2-2'-di(tetrahidrofuril)propano, di-piperidil etano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina y similares. Pueden encontrarse detalles de modificadores de oxolanilo oligoméricos lineales y cíclicos en la Patente de Estados Unidos N°  
20 4.429.091, propiedad del cesionario registrado.

La polimerización se inicia habitualmente cargando una mezcla del monómero o monómeros y el disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de la adición del modificador y el iniciador. Como alternativa, el monómero y el modificador pueden añadirse al iniciador. El procedimiento se realiza en condiciones anaerobias anhidras. Los reactivos se calientan a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 150°C y se agitan durante aproximadamente 0,1 a 24 horas. Después de completarse la polimerización, el producto se retira del calor y se termina de una o más formas.

Para terminar la polimerización, puede emplearse un agente de terminación, agente de acoplamiento o agente de unión, denominándose todos estos agentes de forma colectiva en este documento "agentes de terminación". Algunos de estos agentes pueden proporcionar al polímero resultante una multifuncionalidad. Es decir, los polímeros iniciados de acuerdo con la presente invención tienen al menos un grupo funcional amina como se ha analizado anteriormente en este documento, y también tienen un segundo grupo funcional seleccionado y obtenido a partir del grupo que consiste en agentes de terminación, agentes de acoplamiento y agentes de unión.

35 De acuerdo con la presente invención, los agentes de terminación, acoplamiento o unión incluyen un grupo productor de amino, ejemplificado, pero sin limitación, por los siguientes: 4,4'-bis(dialquilamino)benzofenona (tal como 4,4'-{dimetilamino}benzofenona o similares); N,N-dialquilamino-benzaldehído (tal como dimetilaminobenzaldehído o similares); 1,3-di-alkil-2-imidazolidinonas (tales como 1,3-dimetil-2-imidazolidinona o similares); pirrolidinonas 1-alkil-sustituidas; pirrolidinonas 1-aril-sustituidas; dialquil- y dicioalquil-carbodiimidias que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

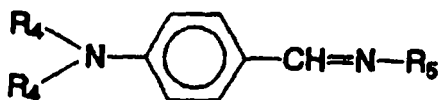




5

y

10



15

donde los grupos  $R_2$  son iguales o diferentes y son un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo, que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Por ejemplo,  $R_2$  puede incluir metilo, etilo, nonilo, t-butilo, fenilo o similares.

20

$R_3$  es un grupo alquilo, fenilo, alquilfenilo o dialquilaminofenilo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Por ejemplo,  $R_3$  pueden incluir t-butilo, 2-metil-4-penteno-2-ilo, fenilo, p-tolilo, p-butilfenilo, p-dodecilfenilo, p-dietil-aminofenilo, p-(pirrolidino)fenilo y similares.

25

Los grupos  $R_4$  son iguales o diferentes y son un grupo alquilo o cicloalquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Dos de los grupos  $R_4$  pueden formar juntos un grupo cíclico. Por ejemplo,  $R_4$  pueden incluir metilo, etilo, octilo, tetrametileno, pentametileno, ciclohexilo o similares.

30

$R_5$  puede incluir alquilo, fenilo, alquilfenilo o dialquilaminofenilo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Por ejemplo,  $R_5$  puede incluir metilo, butilo, fenilo, p-butilfenilo, p-nonilfenilo, p-dimetilaminofenilo, p-dietilaminofenilo, p-(piperidino)fenilo o similares.

35

Otros agentes de terminación útiles pueden incluir los de la fórmula estructural  $(R_1)_a Z X_b$ , donde Z es estaño o silicio. Se prefiere que, cuando Z es estaño, el agente de terminación sea  $(R_1)_3 Sn X$ , donde  $R_1$  es un grupo alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquilo que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un grupo arilo que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un grupo aralquilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono. X es un halógeno tal como cloro o bromo o un grupo alcoxi. Cuando Z es silicio, el agente de terminación puede ser  $(R_1)_a Si X_b$ , donde  $R_1$  es un grupo alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquilo que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un grupo arilo que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un grupo aralquilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Por ejemplo,  $R_1$  pueden incluir metilo, etilo, n-butilo, neofilo, fenilo, ciclohexilo o similares. X es un halógeno tal como cloro o bromo, "a" es un número entero de 0 a 3, y "b" es un número entero de aproximadamente 1 a 4; donde  $a + b = 4$ . Los ejemplos de tales agentes de terminación incluyen tetracloruro de silicio,  $(R_1)_3 Si Cl$ ,  $(R_1)_2 Si Cl$  y  $R_1 Si Cl_3$ . Preferiblemente, el agente de terminación está desprovisto de cualquier grupo alcoxilano ( $-Si(OR_1)X$ ).

45

50

Los ejemplos de agentes de terminación adicionales incluyen agua, vapor, un alcohol tal como isopropanol, carbodiimidas, N-metilpirrolidina, amidas cíclicas, ureas cíclicas, isocianatos, bases de Schiff, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y similares.

55

El agente de terminación se añade al recipiente de reacción y el recipiente se agita durante aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 minutos. Como resultado, se produce un elastómero que tiene una afinidad aún mayor por materiales compuestos con sílice, y por lo tanto, una histéresis aún más reducida. Otros ejemplos de agentes de terminación incluyen los que se encuentran en la Patente de Estados Unidos N° 4.616.069. Debe apreciarse que la práctica de la presente invención no se limita únicamente a estos terminadores puesto que pueden seleccionarse otros compuestos que sean reactivos con el resto de litio unido al polímero para proporcionar un grupo funcional deseado.

60

La inactivación se realiza habitualmente por agitación del polímero y el agente de inactivación durante aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 horas a temperaturas de aproximadamente 30°C a 120°C para garantizar que se completa la reacción. Después, los polímeros terminados con un grupo funcional como se ha analizado anteriormente en este documento, se inactivan con alcohol u otro agente de inactivación como se ha descrito anteriormente en este documento.

65

En último lugar, el disolvente se retira del polímero por técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado en extrusor, secado al vacío o similares, que pueden combinarse con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolventización térmica o cualquier otro método adecuado. Si se usa coagulación con agua o vapor, puede ser deseable el secado en horno.

## ES 2 299 195 T3

Los polímeros de la presente invención contienen un grupo funcional tanto en la cabeza de la cadena polimérica como en el extremo terminal de la cadena. Estos grupos funcionales tienen afinidad para la sílice. Tal composición da como resultado productos que muestran una histéresis reducida, lo que significa un producto tiene un mayor rebote, menor resistencia al rodamiento y menor acumulación de calor cuando se somete a tensión mecánica. Se prevén productos que incluyen cubiertas, cinturones de seguridad y similares. La menor resistencia al rodamiento es, por supuesto, una propiedad útil para las cubiertas de neumáticos, tanto de tipo radial como diagonales y, por lo tanto, las composiciones elastoméricas vulcanizables de la presente invención pueden utilizarse para formar un material de rodamiento para tales cubiertas.

Los polímeros de la presente invención pueden utilizarse como 100 partes del caucho en el compuesto del material de rodamiento, o pueden mezclarse con cualquier caucho de material de rodamiento empleado convencionalmente que incluye caucho natural, caucho sintético y mezclas de los mismos. Estos cauchos son bien conocidos por los especialistas en la técnica e incluyen caucho de poliisopreno sintético, caucho de estireno/butadieno (SBR), polibutadieno, caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno/propileno, caucho de etileno/propileno/dieno (EPDM), caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, los fluoroelastómeros, caucho de etileno acrílico, copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), cauchos de epíclorhidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno y similares. Cuando los polímeros de la presente invención se mezclan con cauchos convencionales, las cantidades pueden variar ampliamente en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 99 por ciento en peso del caucho total. Debe apreciarse que la cantidad mínima dependerá principalmente del grado de histéresis reducida que se desee.

De acuerdo con la presente invención, se utiliza sílice amorfa (dióxido de silicio) como carga para el elastómero. Las sílices se clasifican generalmente como sílices hidratadas, de proceso húmedo, debido a que se producen por una reacción química en agua, de la cual precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Sin embargo, la carga de sílice ha encontrado un uso limitado en el pasado debido a su naturaleza ácida y a que interfiere con el proceso de curado. Ha sido necesaria una compensación para este fenómeno.

Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados, que a su vez se combinan con menor fuerza en aglomerados. El área superficial, medida por el método BET, proporciona la mejor medida del carácter de refuerzo de diferentes sílices. En el caso de las sílices de interés para la presente invención, el área superficial debe ser preferiblemente de aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, prefiriéndose más el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g, y prefiriéndose aún más el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m<sup>2</sup>/g. El pH de la carga de sílice es, en general, de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7 o ligeramente superior, preferiblemente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8.

La sílice puede emplearse en una cantidad de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 100 partes por 100 partes de polímero (phr), preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 5 a más de 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad conferida por las cargas de este tipo. Algunas de las sílices disponibles en el mercado que pueden usarse incluyen: Hi-Sil<sup>®</sup> 190, Hi-Sil<sup>®</sup> 215 y Hi-Sil<sup>®</sup> 233, producidas por PPG Industries. Además, están disponibles varios grados comerciales útiles de diferentes sílices en De Gussa Corporation, Rhone Poulenc y J. M. Huber Corporation.

Los polímeros también pueden combinarse con todas las formas de negro de carbón en cantidades que varían de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 partes en peso, por 100 partes de caucho (phr), prefiriéndose menos de aproximadamente 5 phr en algunos casos. Los negros de carbón pueden incluir cualquiera de los negros de carbón producidos en el mercado comúnmente disponibles, pero se prefieren los que tienen un área superficial (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/gramo y más preferiblemente de al menos 35 m<sup>2</sup>/gramo hasta 200 m<sup>2</sup>/gramo o más. Los valores del área superficial usados en esta solicitud son los determinados por el ensayo D-1765 de la ASTM usando la técnica de bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB). Entre los negros de carbón útiles se encuentran el negro de horno, negros de canal y negros de humo. Más específicamente, los ejemplos de los negros de carbón incluyen negros de horno de superabrasión (SAF), negros de horno de alta abrasión (HAF), negros de horno de extrusión rápida (FEF), negros de horno finos (FF), negros de horno de superabrasión intermedia (ISAF), negros de horno semi-reforzantes (SRF), negros de canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento fuerte y negros de canal de conducción. Otros negros de carbón que pueden utilizarse incluyen negros de acetileno. Pueden usarse mezclas de dos o más de los negros anteriores para preparar los productos de negro de carbón de la invención. En la TABLA I que se muestra a continuación en este documento se resumen los valores típicos para las áreas superficiales de negros de carbón que pueden utilizarse.

# ES 2 299 195 T3

TABLA I

*Negros de Carbón*

	<b>Denominación ASTM (D-1765-82a)</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g) (D-3765)</b>
5	N-110	126
	N-220	111
10	N-339	95
	N-330	83
15	N-351	74
	N-550	42
	N-660	35

20 Los negros de carbón utilizados en la preparación de los compuestos de caucho de la invención pueden estar en forma granulada o como una masa floculenta no granulada. Preferiblemente, para una mezcla más uniforme, se prefiere el negro de carbón no granulada.

25 Los compuestos de caucho reforzados pueden curarse de manera convencional con agentes de vulcanización conocidos de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 phr. Por ejemplo, pueden emplearse sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Para una descripción general de los agentes de vulcanización adecuados puede hacerse referencia a Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>a</sup> ed., Wiley Interscience, N.Y. 1982, Vol. 20, págs. 365-468, particularmente "Vulcanization Agents and Auxiliary Materials" págs. 390-402. Los agentes de vulcanización pueden usarse solos o en combinación.

30 Las composiciones elastoméricas vulcanizables de la invención pueden prepararse por combinación o mezcla de los polímeros funcionalizados de este documento con negro de carbón, sílice y otros aditivos de caucho convencionales incluyendo, por ejemplo, cargas, plastificantes, antioxidantes, agentes de curado y similares, usando el equipo y los procedimientos de mezcla de caucho convencionales. Tales composiciones elastoméricas, cuando se vulcanizan usando 35 condiciones de vulcanización de caucho convencionales, tienen propiedades de menor histéresis y están adaptadas particularmente para el uso como cauchos de banda de rodamiento para cubiertas con una resistencia al rodamiento reducida.

## 40 Sección experimental general

Para demostrar la preparación y las propiedades de las composiciones elastoméricas preparadas de acuerdo con la presente invención, se prepararon varios elastómeros de dieno de acuerdo con la descripción anterior. Se usaron iniciadores de amina para formar formulaciones de caucho de estireno butadieno (SBR) usadas en la preparación de muestras cargadas con sílice y de control. Además, se utilizaron terminadores productores de grupos amino para 45 terminar la reacción en ejemplos de acuerdo con la invención, pero no en ciertos experimentos de control. Como se ha indicado anteriormente, pueden usarse diversas técnicas conocidas en la técnica para realizar las polimerizaciones con la combinación de la invención de iniciador de amina/terminador productor de grupo amino - carga de sílice, sin apartarse del alcance de la presente invención.

50 Las polimerizaciones se realizaron en reactores a presión de acero inoxidable con camisa calefactora en una atmósfera de nitrógeno seco. La presión de los reactores se mantuvo entre 275 y 483 kPa (40 y 70 psi) durante el transcurso de la polimerización. En todos los casos, los reactores se cargaron primero con una solución al 24-26% en peso de butadieno en hexano. Después de la adición de butadieno, se añadió una solución al 33% en peso de estireno en hexano. La mezcla de monómeros se agitó mientras se añadían los componentes modificadores e iniciadores. Las 55 polimerizaciones se iniciaron a la temperatura ambiente o a una temperatura próxima a ésta. La temperatura de las polimerizaciones se reguló de tal forma que la temperatura máxima registrada durante la polimerización estuvo por debajo de 57°C (135°F).

60 Los copolímeros se estabilizaron con terc-butyl-p-cresol como antioxidante. Los copolímeros se aislaron mediante la adición de los cementos a un exceso de isopropanol seguido de secado en tambor. Estos copolímeros se compusieron en una de cuatro formulaciones. La carga de refuerzo principal de todas estas formulaciones era sílice. Las formulaciones se describen en la Tabla II. La fórmula usada para cada copolímero se indica en las tablas de propiedades físicas (Tablas IIIC, IVC y VC).

65 Los valores de las propiedades físicas indicados en las siguientes tablas en unidades que no son del SI pueden convertirse en los valores correspondientes en unidades del SI como se indica a continuación:



## ES 2 299 195 T3

Para la conversión de °F en °C, restar 32 y multiplicar por 5/9.

Para la conversión de lbs. (libras) en kg, multiplicar por 0,4536.

5 Para la conversión de gal. (galones) en m<sup>3</sup>, multiplicar por 0,003785.

Para la conversión de lb/pulgada (libras por pulgada) en kg/cm, multiplicar por 0,1786.

10 Para la conversión de psi (libras por pulgada cuadrada) en kPa, multiplicar por 6,896.

TABLA II

*Formulaciones de Curado para Composiciones Experimentales*

15

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Copolímero	100	100	100	75
Caucho Natural	-	-	-	25
Sílice	40	40	40	50
25 Cera	-	-	-	1
N339 HS-HAF	8	8	8	-
Antioxidante	1	1	1	0,95
30 Aceite Aromático	-	-	-	15
Diciclohexilamina	-	1	1	-
Si69	-	1	1	-
35 Ácido Esteárico	2	2	4	1,5
Paquete A de curado con Azufre	4,3	-	-	-
40 Paquete B de curado con Azufre	-	3,8	3,8	4,5
Óxido de Cinc	3	3	3	3

### Ejemplos 1-6

45

En el caso de las polimerizaciones realizadas de acuerdo con el método experimental general anterior en el que sólo se utilizaron modificador y butillitio o 3-dimetilaminopropillitio, primero se añadió el modificador seguido del iniciador. En el caso de las polimerizaciones que implicaban imidas de litio obtenidas a partir de aminas secundarias tales como dietilamina o dibutilamina, primero se añadió el modificador, en segundo lugar se añadió butillitio (BuLi) y en último lugar se añadió la amina secundaria. El BuLi y la amina secundaria reaccionaron *in situ* para formar el iniciador de imida de litio. Las cantidades exactas de monómero, iniciador y modificador usadas en estas polimerizaciones se indican en las Tablas IIIA, IVA & VA y VIA. En estas Tablas también se incluyen las temperaturas iniciales y las temperaturas máximas observadas durante estas polimerizaciones.

55

60

65

## ES 2 299 195 T3

TABLA IIIA

Ejemplo N°	1	2	3	4	5	6
BuLi (mmol)	24,6	11,5	11,5	20,5	9,7	10,8
Et <sub>2</sub> NH (mmol)			9,3			9,3
Bu <sub>2</sub> NH (mmol)		11,1			9,4	
Aleatorizador (mmol)	6,9	3,1	3,1	5,7	2,8	3,2
Butadieno (gramos)	2183	937	937	2141	945	945
Estireno (gramos)	767	365	365	748	367	367
Tiempo (horas)	3,5	2,5	2	3	3,5	2
Temp. (°F) (inicial/máx)	70/135	60/138	77/115	65/132	75/135	70/125
% de Estireno	26	28	28	26	28	28
% en peso de monómero	25,4	25,3	26,1	25,4	26,3	26,3
Tamaño del lote (lbs.)	25	11,35	11	25	11	11
Tamaño del reactor (gal.)	5	2	2	5	2	2
BuLi: Butil Litio						
Bu <sub>2</sub> NH: Dibutilamina						
Et <sub>2</sub> NH: Dietilamina						

TABLA IIIB

Ejemplo N°	1	2	3	4	5	6
Iniciador	BuLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	BuLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi
% de sólidos (teórico)	25,4	25,3	26,1	25,4	26,3	26,3
% de sólidos (encontrado)	24,8	21,0	22,7	23,5	24,9	24,1
Mn (x 10 <sup>-3</sup> g/mol, teórico)	120	125	125	140	140	125
Mn (x 10 <sup>-3</sup> g/mol)	114	88	95	163	137	134
Mw (x 10 <sup>-3</sup> g/mol)	122	127	122	178	181	174
PDI	1,07	1,44	1,28	1,09	1,32	1,30
% de Estireno	27	27	29	25	29	29
% de vinilo	52	55	55	52	52	44
Tg (°C)	-36	-35	-30	-37	-34	-42
BuLi: Butil Litio						
Bu <sub>2</sub> NLi: Dibutilamida de Litio						
Et <sub>2</sub> NLi: Dietilamida de Litio						
PDI = Índice de Dispersidad del Polímero (Mw/Mn)						

# ES 2 299 195 T3

TABLA IIIC

Ejemplo N°	1	2	3	4	5	6
Formulación de Curado	B	B	B	B	B	B
Iniciador	BuLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	BuLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi
ML <sub>(1+4)</sub>	50	72	76	87	113	111
ML	4	6	3	6	10	10
MH	45	45	43	48	50	50
Dureza (TA)	75	73		73	73	73
% de rebote (65°C)	58	60		64	63	67
Rotura de Anillo a 340°F (libras/pulgada)	143	144		126	155	204
ΔG' (65°C, MPa)	4,3	2,3	1,4	4,2	2,5	2,9
tan δ a deformación del 7% (65°C)	0,172	0,127	0,096	0,139	0,111	0,131
Módulos de 200% (psi)	1082	1158	1284	1174	1287	1267
Tensión al máx. (psi)	1993	1877	1986	2028	2164	2286
BuLi: Butil Litio Bu <sub>2</sub> NLi: Dibutilamida de Litio Et <sub>2</sub> NLi: Dietilamida de Litio						

## Ejemplos 7-12

Se terminaron varias polimerizaciones con N-etilpirrolidiona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona o dimetilimidazolidinona. Las condiciones de polimerización para estos polímeros se registran en la Tabla IVA y VA. Antes de terminar los cementos de polímero vivo con estos terminadores, se retiró y se aisló una porción del cemento. Después, se añadió el agente de terminación al resto del lote. La cantidad de cemento retirada antes de la adición de los terminadores se indica en la Tabla IVA y VA.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 299 195 T3

## TABLAS IVA y VA

Ejemplo N°	7	8	9	10	11	12	
5	BuLi (mmol)	12	11,4	10,8	10,5	10,5	10,8
	Et <sub>2</sub> NLi (mmol)	9,6	9,6	10,5			
	Bu <sub>2</sub> NLi (mmol)				10,8	10,8	10,5
10	Aleatorizador (mmol)	3,1	3,1	3,1	3	3	3,1
	Butadieno (gramos)	938	938	945	911	911	945
	Estireno (gramos)	365	365	367	354	354	367
15	% en peso de monómero	26,1	26,1	26,3	25,4	25,4	26,3
	Tiempo (h)	3	2	3	2,5	5	2,5
	Temp. (°F) (inicial/máx)	48/125	77/115	80/120	75/120	90/115	75/135
20	Carga Total (lbs)	11	11	11	11	11	11
	Cantidad retirada antes de la terminación (lbs)	5	5	5	5	5	5
25	DMI (mmol)	12,4			6,38		
	N-Etilpirrolidinona (mmol)			6,11			6,3
	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP (mmol)		6,3		6,3		
30	BuLi: Butil Litio						
	Et <sub>2</sub> NLi: Dietilamida de Litio						
	Bu <sub>2</sub> NLi: Dibutilamida de Litio						
35	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP: 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona						
	DMI: Dimetilimidazolidinona						

40

45

50

55

60

65

ES 2 299 195 T3

TABLA IVB

Ejemplo N°	7A	7B	8A	8B	9A	9B
Iniciador	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi
Terminador		DMI		(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP		N-Et-Pirrol
% de sólidos (teórico)	26,1		26,1		26,3	
% de sólidos (encontrado)	24,0		22,7		25,1	
Mn (x 10 <sup>-3</sup> g/mol, teórico)	125		125		125	
Mn (x 10 <sup>-3</sup> g/mol)	101	66	95	94	130	129
Mw (x 10 <sup>-3</sup> g/mol)	144	108	122	119	168	169
PDI	1,43	1,63	1,28	1,27	1,29	1,31
% de Estireno	29	29	29	30	29	29
% de vinilo	48	48	55	55	53	51
Tg (°C)	-44	-44	-30	-28	-34	-34
Et <sub>2</sub> NLi: Dietilamida de Litio						
DMI: Dimetilimidazolidinona						
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP: 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona						
N-Et-Pirrol: N-Etil-Pirrolidinona						
PDI: Índice de Dispersidad Polimérica (Mw/Mn)						

TABLA IVC

Ejemplo N°	7A	7B	8A	8B	9A	9B
Formulación de Curado	A	A	A	A	A	A
Iniciadores	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi	Et <sub>2</sub> NLi
Terminador		DMI		(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP		N-Et-Pirrol
ML <sub>(1+4)</sub>	158	174	136	150	178	186
Dureza (TA)	74	75	76	73	79	77
% de rebote (65°C)	63	62	65	66	65	68
ΔG' (65°C, MPa)	3,7	1,5	3,2	2,1	4,0	3,5
tan δ a deformación del 7% (65°C)	0,105	0,080	0,096	0,090	0,101	0,092
Módulo de 200% (psi)	679	995	831	1127	1162	1210
Tensión al Máx. (psi)	959	1774	1492	1564	1788	1873
% de Deformación al Máx.	285	336	345	277	306	305
Et <sub>2</sub> NLi: Dietilamida de Litio						
DMI: Dimetilimidazolidinona						
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP: 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona						
N-Et-Pirrol: N-Etil-Pirrolidinona						

ES 2 299 195 T3

TABLA VB

Ejemplo N°	10A	10B	11A	11B	12A	12B
Iniciador	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi
Terminador		DMI		(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP		N-Et-Pirrol
% de sólidos (teórico)	25,4		25,4		26,3	
% de sólidos (encontrado)	23,6		24,2		25,2	
Mn (x 10 <sup>-3</sup> g/mol, teórico)	125		125		125	
Mn (x 10 <sup>-3</sup> g/mol)	107	94	100	99	132	128
Mw (x 10 <sup>-3</sup> g/mol)	141	133	109	106	199	307
PDI	1,32	1,41	1,09	1,07	1,51	2,40
% de Estireno	29	29	30	30	30	30
% de vinilo	49	50	52	50	52	54
Tg (°C)	-35	-35	-31	-31	-33	-34
Bu <sub>2</sub> NLi: Dibutilamida de Litio						
DMI: Dimetilimidazolidinona						
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP: 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona						
N-Et-Pirrol: N-Etil-Pirrolidinona						
PDI: Índice de Dispersidad del Polímero (Mw/Mn)						

TABLA VC

Ejemplo N°	10A	10B	11A	11B	12A	12B
Formulación de curado	C	C	A	A	A	A
Iniciador	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi	Bu <sub>2</sub> NLi
Terminador		DMI		(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP		N-Et-Pirrol
ML <sub>(1+4)</sub>	73	117	111	125	171	190
Dureza (TA)	67	66	82	80	80	76
% de rebote (65°C)	67	74	58	64	61	65
ΔG' (65°C, MPa)	1,2	0,4	5,3	3,9	4,6	2,1
tan δ a deformación del 7% (65°C)	0,102	0,069	0,124	0,101	0,103	0,077
Módulo de 200% (psi)	1088	1149	1080	1113	1114	1545
Tensión al máx. (psi)	2319	2414	1465	1574	1718	2337
% de Deformación al máx.	360	349	273	282	303	282
Bu <sub>2</sub> NLi: Dibutilamida de Litio						
DMI: Dimetilimidazolidinona						
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BP: 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona						
N-Et-Pirrol: N-Etil-Pirrolidinona						

## ES 2 299 195 T3

TABLA VIA

Ejemplo N°	13	14	15	16	17	18
BuLi (mmol)	4,78		25,2		14,7	
Me <sub>2</sub> NPrLi (mmol)		5,46		4,78		3,95
Aleatorizador (mmol)	1,19	1,36	6,56	1,19	3,67	0,99
Butadieno (gramos)	430	430	2148	430	1323	430
Estireno (gramos)	143	143	755	143	441	143
% en peso de monómero	25,3	25,3	25,6	25,3	25,9	25,3
Tiempo (h)	2	3	2,5	2,5	3	4
Temp. (°F) (inicial/máx)	85/130	30/120	76/125	85/125	80/125	85/125
% de estireno	25	25	26	25	25	25
Tamaño del reactor (gal)	1	1	5	1	5	1
Tamaño del lote (lbs)	5	5	25	5	15	5
Bu <sub>2</sub> NLi: Dibutilamida de Litio						
Me <sub>2</sub> NPrLi: 3-Dimetilaminopropilítio						

TABLA VIB

Ejemplo N°	13	14	15	16	17	18
Iniciador	BuLi	Me <sub>2</sub> N PrLi	BuLi	Me <sub>2</sub> N PrLi	BuLi	Me <sub>2</sub> N PrLi
% de sólidos (teórico)	25,3	25,3	25,6	25,3	25,9	25,3
% de sólidos (encontrado)			24,0	24,0		
ML <sub>(1+4)</sub>	14	16	18	22	41	33
Mn (x 10 <sup>-3</sup> g/mol, teórico)	120	105	115	120	120	145
Mn (x 10 <sup>-3</sup> g/mol)	104	103	130	121	121	131
Mw (x 10 <sup>-3</sup> g/mol)	110	105	139	128	131	139
PDI	1,06	1,06	1,07	1,06	1,08	1,06
% de estireno	26	26	27	27	26	28
% de vinilo	44	52	53	49	33	48
Tg (°C)	-44	-35	-34	-39	-58	-38
Bu <sub>2</sub> NLi: Dibutilamida de Litio						
Me <sub>2</sub> NPrLi: 3-Dimetilaminopropilítio						

# ES 2 299 195 T3

TABLA VIC

Ejemplo N°	13	14	15	16	17	18
Iniciador	BuLi	Me <sub>2</sub> N PrLi	BuLi	Me <sub>2</sub> N PrLi	BuLi	Me <sub>2</sub> N PrLi
Formulación de Curado	D	D	D	D	D	D
ML <sub>(1+4)</sub>	90	88	86	93	92	99
tan δ a deformación del 7% (65°C)	0,122	0,105	0,107	0,099	0,129	0,094
% de rebote	62	71	62	71	63	72
ΔG' (65°C, MPa)	4,9	2,5	4,6	2,9	4,4	2,7
Módulo de 300% (psi)	753	1001	814	1020	736	990
% de deformación al máx.	536	458	497	452	580	494
<b>Bu<sub>2</sub>NLi: Dibutilamida de Litio</b>						
<b>Me<sub>2</sub>NPrLi: 3-Dimetilaminopropilítio</b>						

Como se muestra en las Tablas III a VI, los Ejemplos 2, 3, 5-12, 14, 16 y 18 muestran realizaciones de la presente invención, mientras que los Ejemplos 1, 4, 13, 15 y 17 proporcionan comparaciones de control de la técnica anterior. Puede apreciarse fácilmente que la presente invención, que implica la preparación de composiciones elastoméricas cargadas con sílice, particularmente cargadas con sílice amorfa, utilizando iniciadores de amina y agentes terminadores productores de grupos amino, produce una notable reducción de la histéresis en los compuestos curados. Esto se demuestra en todos los ejemplos de la invención por los valores de ΔG'.

Se ha demostrado previamente que no todas las aminas de litio usadas como iniciadores producen elastómeros con histéresis reducida para materiales de caucho cargados con negro de carbón. Sorprendentemente, sin embargo, de acuerdo con esta invención, algunos de los iniciadores de amina de litio que no proporcionan elastómeros con mejor histéresis (disminuida) para materiales de caucho cargados con negro de carbón, proporcionan dicha mejor histéresis en materiales de caucho cargados con sílice. Por lo tanto, puede concluirse que la interacción entre las funcionalidades amina del polímero y las cargas de sílice son diferentes de las interacciones entre las funcionalidades amina del polímero y las cargas de negro de carbón.

Debe apreciarse que la presente invención no se limita a las realizaciones específicas descritas anteriormente, sino que incluye variaciones, modificaciones y realizaciones equivalentes definidas por las siguientes reivindicaciones.



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de composiciones elastoméricas basadas en dieno que tienen propiedades de menor histéresis cuando se combinan con una carga de sílice y se vulcanizan, comprendiendo el proceso:

mezclar un monómero de dieno y opcionalmente un monómero aromático de monovinilo o un trieno con un compuesto iniciador de amina de litio opcionalmente en presencia de un modificador, donde el compuesto iniciador de amina de litio se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos de las fórmulas  $R'_2N-Li$  y  $R'_2N-R''-Li$ , donde los grupos  $R'$  son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbilo  $C_{1-12}$  y donde  $R''$  es un grupo hidrocarbilo divalente de 2 a 20 carbonos y el átomo de litio no está unido a un carbono que está unido directamente al nitrógeno de la amina;

aplicar condiciones de polimerización;

terminar la polimerización con un agente de terminación productor de grupos amino para formar un elastómero de dieno con funcionalidad amina;

combinar el elastómero de dieno con funcionalidad amina con una carga de sílice amorfa en una cantidad adecuada para proporcionar la carga de refuerzo principal, y un agente de vulcanización; y

realizar la vulcanización del compuesto elastomérico cargado con dieno funcionalizado cargado con sílice.

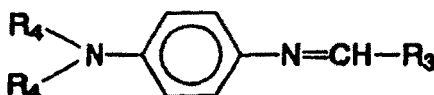
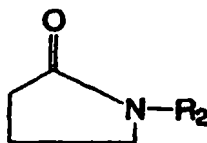
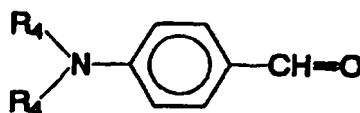
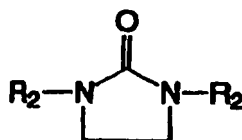
2. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que cada  $R'$  es un grupo alquilo  $C_{1-12}$ .

3. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que  $R''$  es un alquileo divalente  $C_{3-8}$ , donde los átomos de nitrógeno y litio están separados por al menos 3 átomos de carbono.

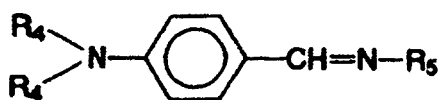
4. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que el iniciador de amina de litio se selecciona entre el grupo que consiste en 3-dimetilaminopropil-litio, y las imidas de litio de dimetilamina, dietilamida, dipropilamina, dibutilamina y mezclas de las mismas.

5. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que dicho agente de terminación está desprovisto de un grupo alcóxilano.

6. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que el terminador productor de grupos amino se selecciona entre el grupo que consiste en 4,4'-bis(dialquilamino)benzofenona; N,N-dialquilamino-benzaldehído; 1,3-dialquil-2-imidazolidinonas; pirrolidinonas 1-alkil-sustituidas; pirrolidinonas 1-aryl-sustituidas; dialquil- y dicitioalquil-carbodiimidas que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 átomos de carbono;



y



5

10

donde los grupos  $R_2$  son iguales o diferentes y son un alquilo, cicloalquilo o arilo, que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono;

15

$R_3$  es un alquilo, fenilo, alquilfenilo o dialquilaminofenilo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

20

los grupos  $R_4$  son iguales o diferentes y son un alquilo o cicloalquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono; y donde dos de los grupos  $R_4$  pueden formar juntos un grupo cíclico; y

$R_5$  puede incluir alquilo, fenilo, alquilfenilo o dialquilaminofenilo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

25

7. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que la etapa de terminación emplea un terminador adicional que tiene la fórmula estructural  $(R_1)_a ZX_b$ ; en la que Z es silicio;  $R_1$  es un alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un cicloalquilo que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un arilo que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un aralquilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono; X es un halógeno, a es de 0 a 3, y b es de aproximadamente 1 a 4; donde  $a + b = 4$ .

30

8. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que la etapa de terminación emplea un terminador adicional que tiene la fórmula  $(R_1)_3 SnX$ , en la que  $R_1$  es un alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un cicloalquilo que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un arilo que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un aralquilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente átomos de carbono; y X es un halógeno o un alcoxi.

35

9. Un proceso como el de la reivindicación 6, que incluye terminar la polimerización con un terminador adicional seleccionado entre el grupo que consiste en agua, vapor, un alcohol, carbodiimidias, N-metilpirrolidina, amidas cíclicas, ureas cíclicas, isocianatos, bases de Schiff, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y mezclas de los mismos.

40

10. Un proceso como el de la reivindicación 7, en el que los grupos  $R_1$  pueden ser iguales o diferentes y son metilo, etilo, butilo, octilo, ciclohexilo, 3-fenil-1-propilo, isobutilo y mezclas de los mismos.

45

11. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que la carga de sílice tiene un área superficial de aproximadamente 32 a aproximadamente 400  $m^2/g$ .

12. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que la carga de sílice tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7.

50

13. Un proceso como el de la reivindicación 1, que incluye combinar el elastómero de dieno con funcionalidad amina con negro de carbón.

55

14. Un compuesto cargado con sílice vulcanizable que comprende un elastómero de dieno que contiene una funcionalidad derivada del iniciador de amina de litio y una funcionalidad derivada de un terminador productor de grupos amino, una carga de sílice amorfa presente en una cantidad adecuada para proporcionar la carga de refuerzo principal, y un agente de vulcanización, donde la funcionalidad derivada del iniciador de amina de litio es un resto de un iniciador de amina de litio obtenido a partir de una reacción de una amina secundaria con un hidrocarbilo litio y de la fórmula  $R'_2 N-Li$ , donde los grupos  $R'$  son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbilo  $C_{1-12}$  y el átomo de litio no está unido a un carbono que está unido directamente al nitrógeno de la amina.

60

15. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14, en el que el elastómero se selecciona entre el grupo que consiste en polímeros de dieno conjugados y copolímeros de los mismos preparados a partir de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros de aromáticos de monovinilo y trienos.

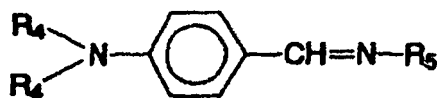
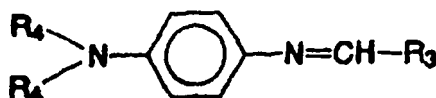
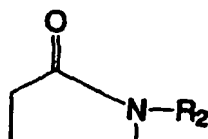
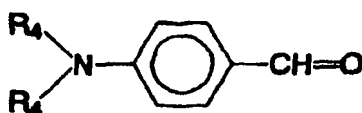
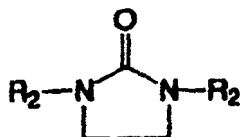
65

16. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14 donde cada  $R'$  es un grupo alquilo  $C_{1-12}$ .

17. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14, en el que la funcionalidad del iniciador de amina de litio se selecciona entre el grupo que consiste en las imidas de litio de dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, y mezclas de las mismas.

18. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14, en el que la funcionalidad del terminador está desprovista de una funcionalidad alcoxisilano.

19. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14, en el que la funcionalidad del terminador es una funcionalidad que contiene amino y la funcionalidad que contiene amino es un resto de un terminador productor de grupos amino seleccionado entre el grupo que consiste en 4,4'-bis(dialquilamino)benzofenona; N,N-dialquilaminobenzaldehído; 1,3-dialquil-2-imidazolidinonas; pirrolidinonas 1-alkil-sustituidas; pirrolidinonas 1-aryl-sustituidas; dialquil- y dicalquil-carbodiimidias que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 átomos de carbono;



donde los grupos  $R_2$  son iguales o diferentes y son un alquilo, cicloalquilo o arilo, que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono;

$R_3$  es un alquilo, fenilo, alquilfenilo o dialquilaminofenilo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

los grupos  $R_4$  son iguales o diferentes y son un alquilo o cicloalquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono; y donde dos de los grupos  $R_4$  pueden formar juntos un grupo cíclico; y

$R_5$  puede incluir alquilo, fenilo, alquilfenilo o dialquilaminofenilo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

20. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14, en el que la funcionalidad del terminador incluye adicionalmente un resto de un terminador que tiene la fórmula estructural  $(R_1)_a Z X_b$ , en la que Z es silicio;

$R_1$  es un alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un cicloalquilo que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un arilo que tiene de aproximadamente 6

## ES 2 299 195 T3

a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un aralquilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

X es un halógeno, a es de 0 a 3, y b es de aproximadamente 1 a 4;

donde  $a + b = 4$ .

21. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14, en el que la funcionalidad del terminador incluye adicionalmente un resto de un terminador que tiene la fórmula  $(R_1)_3SnX$ , en la que  $R_1$  es un alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un cicloalquilo que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un arilo que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un aralquilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono; y X es un halógeno o un alcoxi.

22. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14, en el que la carga de sílice tiene un área superficial de aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g.

23. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14, en el que la carga de sílice tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7.

24. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14 que contiene adicionalmente una carga de negro de carbón.

25. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14 que contiene adicionalmente un caucho natural.

26. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14, en el que la sílice está presente en una cantidad de aproximadamente 1 phr a aproximadamente 100 phr.

27. Una cubierta neumática que tiene una resistencia al rodamiento disminuida que comprende un material de rodamiento vulcanizado procedente del compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 14.

28. Un compuesto cargado con sílice vulcanizable que comprende un elastómero de dieno que contiene una funcionalidad derivada de amina de litio y una funcionalidad derivada de un terminador productor de grupos amino, una carga de sílice amorfa presente en una cantidad adecuada para proporcionar la carga de refuerzo principal, y un agente de vulcanización, donde la funcionalidad derivada de amina de litio es un resto de una amina terciaria sustituida con litio-hidrocarburo de la fórmula  $R'_2N-R''-Li$ , donde los grupos  $R'$  son iguales o diferentes y son un grupo hidrocarbilo  $C_{1-12}$ , y donde  $R''$  es un grupo hidrocarbilo divalente de 2 a 20 carbonos y el átomo de litio no está unido a un carbono que está unido directamente al nitrógeno de la amina.

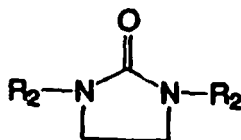
29. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que el elastómero se selecciona entre el grupo que consiste en polímeros de dieno conjugados y copolímeros de los mismos preparados a partir de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros aromáticos de monovinilo y trienos.

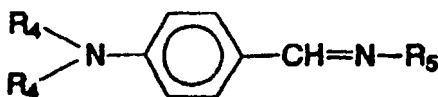
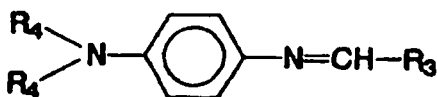
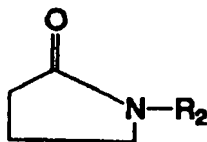
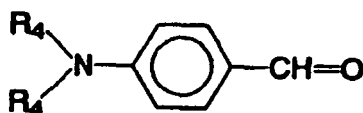
30. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que cada  $R'$  es un grupo alquilo  $C_{1-12}$  y  $R''$  es un alquilenos  $C_{3-8}$  divalente, donde los átomos de nitrógeno y litio están separados por al menos 3 átomos de carbono.

31. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que la funcionalidad del iniciador de amina de litio es 3-dimetil-aminopropil-litio.

32. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que la funcionalidad del terminador está desprovista de una funcionalidad alcoxisilano.

33. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que la funcionalidad del terminador es una funcionalidad que contiene amino y la funcionalidad que contiene amino es un resto de un terminador productor de grupos amino seleccionado entre el grupo que consiste en 4,4'-bis(dialquilamino)benzofenona; N,N-dialquilaminobenzaldehído; 1,3-dialquil-2-imidazolidinonas; pirrolidinonas 1-alquil-sustituidas; pirrolidinonas 1-aril-sustituidas; dialquil- y dicalcolquil-carbodiimidias que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 átomos de carbono;





donde los grupos  $R_2$  son iguales o diferentes y son un alquilo, cicloalquilo o arilo, que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono;

35  $R_3$  es un alquilo, fenilo, alquilfenilo o dialquilaminofenilo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

40 los grupos  $R_4$  son iguales o diferentes y son un alquilo o cicloalquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono; y donde dos de los grupos  $R_4$  pueden formar juntos un grupo cíclico; y

$R_5$  puede incluir alquilo, fenilo, alquilfenilo o dialquilaminofenilo, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

45 34. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que la funcionalidad del terminador incluye adicionalmente un resto de un terminador que tiene la fórmula estructural  $(R_1)_a Z X_b$ , en la que Z es silicio;

50  $R_1$  es un alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un cicloalquilo que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un arilo que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un aralquilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

X es un halógeno, a es de 0 a 3, y b es de aproximadamente 1 a 4;

55 donde  $a + b = 4$ .

60 35. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que la funcionalidad del terminador incluye adicionalmente un resto de un terminador que tiene la fórmula  $(R_1)_3 S n X$ , en la que  $R_1$  es un alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un cicloalquilo que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un arilo que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un aralquilo que tiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono; y X es un halógeno o un alcoxi.

65 36. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que la carga de sílice tiene un área superficial de aproximadamente 32 a aproximadamente 400  $m^2/g$ .

37. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que la carga de sílice tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7.

## ES 2 299 195 T3

38. Los compuestos cargados con sílice vulcanizable de la reivindicación 28 que contienen adicionalmente una carga de negro de carbón.

5 39. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28 que contiene adicionalmente un caucho natural.

40. El compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28, en el que la sílice está presente en una cantidad de aproximadamente 1 phr a aproximadamente 100 phr.

10 41. Una cubierta neumática que tiene una resistencia al rodamiento reducida que comprende un material de rodamiento vulcanizado procedente del compuesto cargado con sílice vulcanizable de la reivindicación 28.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65