

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 365**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 297/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2008** **E 15172206 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016** **EP 2937365**

54 Título: **Método para fabricar polímeros funcionalizados de hidroxiarilo**

30 Prioridad:

28.12.2007 US 17278 P
14.05.2008 US 127586 P
18.07.2008 US 82181 P
31.10.2008 US 110107 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
26.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

QIN, ZENGQUAN;
YAN, YUAN-YONG;
PAN, XIAO-DONG;
BRUMBAUGH, DENNIS R. y
POULTON, JASON

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 619 365 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

Método para fabricar polímeros funcionalizados de hidroxiarilo

Antecedentes de la invención

5 El comportamiento a la tracción es uno de los principales criterios de evaluación de las bandas de rodadura para neumáticos, y el comportamiento sobre superficies mojadas, tal como con nieve o hielo, es un factor importante en esa evaluación.

10 La deformación del caucho de bandas de rodadura producida por las asperezas de la superficie de las carreteras, el índice de drenaje del agua entre la banda de rodadura y la superficie de la carretera y las posibles interacciones adhesivas en la interfase entre la banda de rodadura y la carretera son algunos de los factores complejos e interrelacionados que complican el tipo de conocimiento mecanicista cuantitativo necesario para formular compuestos para bandas de rodadura. Para mejorar aún más el rendimiento del neumático, los técnicos que trabajan en el diseño y fabricación de bandas de rodadura continúan investigando los numerosos factores que afectan a la tracción sobre mojado.

15 Los artículos de caucho, tales como bandas de rodadura para neumáticos, se fabrican a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales de refuerzo; véase, p. ej., *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 13^a edición (1990), págs. 603-04. El primer material utilizado de forma habitual como carga fue el negro de carbón, que proporciona a las composiciones de caucho buenas propiedades de refuerzo y una excelente resistencia al desgaste. No obstante, las formulaciones que contienen negro de carbón experimentan a menudo una resistencia de rodadura aumentada que se correlaciona con un aumento de la histéresis y acumulación de calor durante el uso del neumático, propiedades que se deben minimizar para aumentar la eficiencia del combustible del vehículo de motor.

20 El aumento de la histéresis que resulta del uso de negro de carbón puede contrarrestarse parcialmente reduciendo la cantidad (es decir, el volumen) y/o aumentando el tamaño de partícula de las partículas de negro de carbón, pero los riesgos de empeoramiento de las propiedades de refuerzo y resistencia al desgaste limitan la extensión en la que pueden utilizarse estas vías.

25 En las últimas décadas ha aumentado significativamente el uso de sílice amorfa y de sus variantes tratadas, tanto sola como en combinación con negro de carbón. El uso de cargas de sílice puede producir neumáticos con una resistencia a la rodadura inferior, una mayor tracción sobre superficies mojadas y otras propiedades mejoradas.

30 A pesar del excelente rendimiento de las bandas de rodadura que utilizan sílice y negro de carbón como cargas de refuerzo, las exigencias legislativas y de rendimiento en continuo aumento han llevado a continuar investigando cargas alternativas. Los ejemplos de este tipo de cargas no convencionales incluyen hidróxido de aluminio (véanse, p. ej., las patentes US-6.242.522 y US-6.489.389, así como H. Mouri y col., "Improved Tire Wet Traction Through the Use of Mineral Fillers," *Rubber Chem. and Tech.*, vol. 72, págs. 960-68 (1999)); óxidos metálicos que tienen densidades muy elevadas (véase la patente US-6.734.235); partículas magnetizables tales como el óxido de hierro o la ferrita de estroncio utilizadas en la fabricación de bandas laterales de neumático (véase la patente US-6.476.110); partículas macroscópicas (p. ej., 10-5.000 µm de diámetro medio) de materiales duros tales como la alúmina, el CaCO₃ y el cuarzo (véase la patente US-5.066.702); la piedra pómez que contiene SiO₂ (publicación US-2004/0242750 A1); partículas submicrométricas de ZnO (véase la patente US-6.972.307); y ZnSO₄, BaSO₄ y/o TiO₂ de escala micrométrica (véase la patente US-6.852.785). Más a menudo, las cargas potencialmente útiles se recopilan meramente a modo de listado; véanse, p. ej., las patentes US-4.255.296 y US-4.468.496. Otros materiales de carga no convencionales incluyen arcillas y óxidos complejos.

40 Recientemente, se ha demostrado que la sustitución de algunos o todos los tipos más habituales de cargas en forma de partícula con óxidos inorgánicos tales como el óxido férrico, el óxido ferroso, el óxido de aluminio, etc., proporciona vulcanizados con unas mejores propiedades de tracción sobre mojado; véase, p. ej., la publicación US-2008/0161467).

45 Mejorar la dispersión de la(s) carga(s) de refuerzo a través del (de los) elastómero(s) puede mejorar la procesabilidad y determinadas propiedades físicas. Los esfuerzos en este sentido incluyen la mezcla a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación superficial de materiales de formulación, injerto superficial y modificaciones químicas del (de los) polímero(s).

50 La modificación química de los polímeros se realiza a menudo en un extremo. La modificación química del extremo puede realizarse mediante reacción de un polímero terminalmente activo, es decir, viviente (es decir, iniciado aniónicamente) o pseudoviviente, con un agente de terminación funcional. Las modificaciones terminales también pueden obtenerse a través de un iniciador funcional, por separado o en combinación con una terminación funcional. Los iniciadores funcionales son de forma típica compuestos organolíticos que también incluyen otra funcionalidad, normalmente una funcionalidad que incluye un átomo de nitrógeno. Desafortunadamente, los iniciadores funcionales generalmente tienen una solubilidad relativamente baja en disolventes hidrocarbonados del tipo utilizado habitualmente en las polimerizaciones aniónicas y no pueden mantener la propagación de los extremos vivos tan bien como los iniciadores más habituales de alquiltio tales como el butillitio; ambas características afectan negativamente la velocidad y la eficiencia de la polimerización.

55 Hace algún tiempo que se sintetizan polímeros que incorporan 3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA), a menudo para aplicaciones adhesivas; véase, p. ej., la patente US-4.908.404. Puesto que estos polímeros pueden ser caros y

5 difíciles de producir, se han buscado polímeros llamados voluminosos que se aproximan a su rendimiento; véase Westwood y col., "Simplified Polymer Mimics of Cross-Linking Adhesive Proteins," *Macromolecules* **2007**, 40, 3960-64. No obstante, la etapa de desprotección utilizada en la estrategia anterior no puede utilizarse cuando el polímero contiene insaturaciones etilénicas. El documento EP-0442068 describe polímeros que contienen grupos hidroxilo fenólicos.

Sumario

Se pueden obtener vulcanizados con propiedades deseables a partir de compuestos que emplean polímeros con funcionalidades arilo que contienen grupos hidroxilo. Dichos polímeros mejoran la interactividad con cargas tanto convencionales como no convencionales.

- 10 En un aspecto, se proporciona un procedimiento para fabricar un polímero funcional que comprende al menos una unidad de funcionalización y uno o más tipos de unidades méricas de polieno, comprendiendo dicha unidad de funcionalización un grupo arilo que tiene al menos dos grupos OR directamente enlazados en donde R es un grupo protector hidrolizable de terc-butilmethylsiloxilo, comprendiendo dicho método: a) proporcionar una solución que comprende un compuesto iniciador y uno o más tipos de monómeros etilénicamente insaturados que incluyen, al menos, un tipo de polieno; b) permitir que dicho compuesto de iniciación inicie aniónicamente la polimerización de dichos uno o más tipos de monómeros con el fin de proporcionar un polímero carbaniónico; y c) hacer reaccionar dicho polímero carbaniónico con un compuesto de terminación que comprende una funcionalidad que puede reaccionar con polímeros carbaniónicos y un grupo arilo que tiene al menos dos grupos OR directamente enlazados, estando dicha al menos una unidad de funcionalización derivada de dicho compuesto de terminación. El polímero carbaniónico se hace reaccionar con un compuesto de terminación. Otra(s) unidad(es) de funcionalización se producen a partir (es decir, es/son radical(es) del) compuesto de iniciación y/o el (los) monómero(s).

El procedimiento puede incluir una etapa de reacción adicional en la que se hidroliza un grupo protector R de forma que se proporciona un grupo arilo que tiene, al menos, un grupo hidroxilo directamente enlazado. Esta etapa adicional puede ser la reacción del polímero carbaniónico con compuesto(s) de terminación.

- 25 El grupo arilo de la unidad de funcionalización incluye, al menos, dos grupos OR directamente enlazados. De forma adicional o alternativa, una unidad de funcionalización puede incluir un segundo grupo arilo, especialmente cuando la unidad deriva de un compuesto de terminación.

Los compuestos de iniciación que pueden proporcionar la unidad de funcionalización incluyen aquellos que tienen la fórmula general



donde M es un átomo de metal alcalino; R^1 es un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene al menos un grupo sustituyente OR^2 , donde cada R^2 es un grupo R que tampoco es reactivo frente a M; Z es un enlace simple o un alqueno sustituido o no sustituido (acíclico o cíclico) o un grupo arileno; y Q es un grupo enlazado a M mediante un átomo de C, N o Sn. El grupo arilo R^1 puede incluir un único anillo aromático (grupo fenilo) o dos o más anillos aromáticos condensados. La iniciación con este tipo de iniciador funcional puede dar lugar a una macromolécula que incluye, al menos, una cadena polimérica que tiene una funcionalidad terminal definida mediante la fórmula general



o un polímero funcionalizado definido mediante la fórmula general



45 donde R^3 es un grupo arilo sustituido o no sustituido que incluye al menos un grupo sustituyente OR^4 (siendo R^4 H o R); Z se define tal como se ha indicado anteriormente; Q' es el radical de Q, es decir, el residuo de un resto de iniciación enlazada a la cadena polimérica mediante un átomo de C, N o Sn; π es una cadena polimérica; y κ es un átomo de hidrógeno o un radical que contiene un grupo funcional generado mediante reacción del polímero con un compuesto de terminación. Cuando está presente más de un grupo OR^4 , cada uno puede estar en el mismo anillo o en distintos anillos y, en determinadas realizaciones, al menos dos sustituyentes OR^4 pueden ser adyacentes.

50 Cuando una unidad de funcionalización proviene de un monómero, el monómero puede incluir un grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo, que tiene al menos un grupo OR directamente enlazado. El polímero resultante puede incluir múltiples meros que resultan de la incorporación de alquenos (unidades A) y, al menos, tres meros del tipo anteriormente descrito (unidades B), que pueden ser no adyacentes o pueden constituir un bloque dentro del polímero. Si está presente un bloque de unidades B, puede estar relativamente cerca de un extremo del polímero, esto es, a no más de seis, cuatro o dos átomos de cadena polimérica de la unidad terminal. En otras realizaciones, una o más unidades B pueden incorporarse al polímero, de forma típica después de que se haya concluido la polimerización de los otros monómeros, seguida opcionalmente de la reacción con un compuesto que opcionalmente pueda proporcionar una funcionalidad terminal adicional al polímero. (No es necesario que este compuesto sea de un tipo que pueda proporcionar

la funcionalidad específica que se muestra a continuación en la fórmula (IV), sino que puede proporcionar cualquiera entre una diversidad de funcionalidades que incluyen, entre otras, las que contienen uno o más heteroátomos).

Cuando una unidad de funcionalización proviene de la reacción del polímero carbaniónico con un compuesto de terminación, esa funcionalidad puede tener la fórmula general



donde Z' es un enlace simple o un grupo alquileo; y cuando R³ se deriva de un compuesto de terminación, R³ se define como que comprende un grupo arilo que tiene al menos dos grupos sustituyentes OR⁴ en donde R⁴ es un grupo protector hidrolizable de terc-butilmetilsiloxilo; R⁶ es H, un grupo arilo sustituido o no sustituido que opcionalmente puede incluir uno o más grupos sustituyentes OR⁴, R' o JR' donde J es O, S, o -NR' (siendo cada R' independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido); y Q'' es el residuo de una funcionalidad que es reactiva con polímeros carbaniónicos pero que no es reactiva frente a estos polímeros. El grupo arilo R³ puede incluir un único anillo aromático (grupo fenilo) o dos o más anillos aromáticos condensados, y los grupos OR⁴ pueden estar en el mismo anillo o en distintos anillos del grupo arilo aunque, en determinadas realizaciones, de forma ventajosa, los sustituyentes OR⁴ pueden ser adyacentes. De forma adicional, R⁶ y una parte de R³ pueden estar unidos de forma que, junto con uno o más átomos del grupo Q'' al cual están unidos (y opcionalmente Z'), forman un anillo que está enlazado a o condensado con el grupo arilo R³; los ejemplos incluyen cualquiera entre una diversidad de estructuras tipo flavona y antrona que tienen dos o más grupos sustituyentes OR⁴, en donde R⁴ es un grupo protector hidrolizable de terc-butilmetilsiloxilo, en al menos uno de los grupos arilo. (Esto se describe con más detalle a continuación en relación con la fórmula [IVb]).

En determinadas realizaciones, el (los) polieno(s) puede(n) ser dienos conjugados. En estas y otras realizaciones, el polímero también puede incluir meros vinilaromáticos que, preferiblemente, se incorporan de forma prácticamente aleatoria al mero de dieno conjugado a lo largo de la cadena polimérica.

En cada una de las formas anteriores, el polímero puede ser sustancialmente lineal. En determinadas realizaciones, el polímero sustancialmente lineal puede incluir como resto terminal el radical de un compuesto que incluye al menos un grupo arilo que tiene uno o más grupos sustituyentes que pueden hidrolizarse para obtener grupos hidroxilo.

También se proporcionan composiciones que incluyen cargas en forma de partícula y polímeros del tipo anteriormente descrito, así como métodos para la obtención y el uso de tales composiciones. También se proporcionan vulcanizados preparados a partir de este tipo de composiciones cargadas. En alguna o en todas ellas, el polímero puede interactuar con cargas en forma de partícula que incluyen negro de carbón y sílice así como, de forma ventajosa, cargas no convencionales tales como óxidos e hidróxidos inorgánicos y arcillas.

Otros aspectos de la presente invención serán evidentes para el experto en la técnica ordinario a partir de la descripción de las siguientes realizaciones. En esa descripción, las siguientes definiciones se aplican en todo el texto a menos que el texto que acompaña indique explícitamente lo contrario:

“polímero” significa el producto de la polimerización de uno o más monómeros e incluye homo-, co-, ter, tetra-polímeros, etc.;

“mero” o “unidad mérica” significa la porción de un polímero procedente de una sola molécula reactiva (p. ej., el mero de etileno tiene la fórmula general -CH₂CH₂-);

“copolímero” significa un polímero que incluye unidades mero procedentes de dos reactivos, normalmente monómeros, incluidos los copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto, etc.;

“interpolímero” significa un polímero que incluye unidades méricas procedentes de al menos dos agentes reactivos, de forma típica monómeros, e incluye copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros;

“interpolímero aleatorio” significa un interpolímero que tiene unidades mero procedentes de cada tipo de monómero constituyente incorporadas de forma básicamente no repetitiva y que está sustancialmente exento de bloques, es decir, segmentos de tres o más del mismo mero;

“polímero reactivo” significa un polímero que tiene al menos un sitio que, a causa de la presencia de un catalizador o iniciador asociado, reacciona fácilmente con otras moléculas, incluyendo el término, entre otros, polímeros carbaniónicos y pseudovivientes;

“composición de catalizador” es un término general que engloba una mezcla sencilla de ingredientes, un complejo de distintos ingredientes que se produce por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de algunos o todos los ingredientes, o una combinación de los anteriores, siendo el resultado una composición que muestra actividad catalítica respecto a uno o más monómeros del tipo apropiado;

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

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

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

“directamente enlazado” significa unido covalentemente con átomos o grupos no implicados;

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

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

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

“anión no coordinante” denota un anión estéricamente voluminoso que no forma enlaces de coordinación con el centro activo de un sistema catalizador debido a un impedimento estérico;

- 15 “precursor de anión no coordinante” significa un compuesto que puede formar un anión no coordinante en condiciones de reacción;

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

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

“extremo” denota una parte final de la cadena polimérica y

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

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

Descripción detallada de realizaciones preferidas

- 25 Como es evidente del sumario anterior, el método para fabricar un polímero funcional que comprende al menos una unidad de funcionalización y uno o más tipos de unidades méricas de polieno, comprendiendo dicha unidad de funcionalización un grupo arilo que tiene al menos dos grupos OR directamente enlazados en donde R es un grupo protector hidrolizable de terc-butilmetilsiloxilo, comprende: a) proporcionar una solución que comprende un compuesto iniciador y uno o más tipos de monómeros etilénicamente insaturados que incluyen, al menos, un tipo de polieno; b) permitir que dicho compuesto de iniciación inicie aniónicamente la polimerización de dichos uno o más tipos de monómeros con el fin de proporcionar un polímero carbaniónico; y c) hacer reaccionar dicho polímero carbaniónico con un compuesto de terminación que comprende una funcionalidad que puede reaccionar con polímeros carbaniónicos y un grupo arilo que tiene al menos dos grupos OR directamente enlazados, estando dicha al menos una unidad de funcionalización derivada de dicho compuesto de terminación. El polímero resultante puede caracterizarse de diversas formas. En general, el polímero incluye meros derivados de uno o más polienos, especialmente dienos, y una funcionalidad terminal definida mediante cualquiera o ambas fórmulas (II) y (IV) y/o una o más unidades méricas B anteriormente descritas. En al menos determinadas realizaciones, el polímero también puede incluir grupos aromáticos colgantes directamente enlazados.
- 30
- 35

- 40 Se describe a continuación la producción y el uso de un polímero que incluye múltiples meros A, es decir, unidades de alqueno; opcionalmente múltiples meros C, es decir, unidades que incluyen un grupo arilo colgante, en concreto, un grupo fenilo, y en el que al menos parte de la funcionalización deseada debe derivar de monómeros funcionales, al menos una unidad mero B, es decir, una unidad que incluye un arilo colgante, preferentemente un grupo fenilo con al menos un grupo OR directamente enlazado. Cada uno de los meros A, B y C puede provenir de la incorporación de monómeros etilénicamente insaturados.

- 45 De forma convencional, el mero A proviene de la incorporación de polienos, especialmente trienos (p. ej., mirceno) y dienos, especialmente dienos C₄-C₁₂ y, más especialmente, dienos conjugados tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. Algunos o todos los meros meros A pueden provenir de uno o más tipos de dienos, especialmente de uno o más tipos de dienos conjugados, p. ej., del 1,3-butadieno. En algunas realizaciones, básicamente todos (es decir, al menos un 95%) los polienos pueden ser dienos, en particular, dienos conjugados.
- 50

Los polienos pueden incorporarse en cadenas poliméricas de más de una manera. Especialmente para aplicaciones de bandas de rodadura para neumáticos, puede ser deseable controlar esta manera de incorporación. Para ciertas aplicaciones de uso final puede ser deseable tener una cadena polimérica con una microestructura 1,2 global, expresada como porcentaje numérico con respecto al número total de unidades de polieno, del 10% al 80%,

- 5 opcionalmente del 25% al 65%. Se considera que es sustancialmente lineal un polímero que tiene una microestructura 1,2 global no superior al 50%, preferiblemente, no superior al 45%, más preferiblemente no superior al 40%, incluso más preferiblemente no superior al 35% y, con máxima preferencia, no superior al 30%, con respecto al contenido de polieno total. Para ciertas aplicaciones de uso final, puede ser deseable mantener el contenido de enlaces 1,2 incluso más bajo, es decir, a menos del 7%, menos del 5%, menos del 2% o menos del 1%.
- 10 Dependiendo del uso final pretendido, una o más de las cadenas de polímero pueden incluir grupos aromáticos colgantes que pueden obtenerse mediante meros C, es decir, meros derivados de compuestos vinilaromáticos, en particular, compuestos vinilaromáticos C₈-C₂₀ tales como, p. ej., el estireno, el α -metilestireno, el p-metilestireno, los viniltoluenos y los
- 15 vinilnaftalenos. Cuando se utiliza junto con uno o más polienos, el mero C puede constituir del 1% al 50%, del 10% al 45% o del 20% al 40% de la cadena polimérica; la microestructura aleatoria puede proporcionar beneficios particulares en algunas aplicaciones de uso final tales como, p. ej., composiciones de caucho utilizadas en la fabricación de bandas de rodadura para neumáticos. Cuando se desea un interpolímero de bloque, las unidades C pueden constituir del 1% al 90%, generalmente, del 2% al 80%, frecuentemente del 3% al 75% y, de forma convencional, del 5% al 70% de la cadena polimérica. (En este párrafo, todos los porcentajes son porcentajes en moles.)

- 20 Los interpolímeros ilustrativos incluyen aquellos en los que uno o más dienos conjugados se utilizan para proporcionar las unidades A, es decir, polidienos; entre éstos, el 1,3-butadieno puede ser uno de varios polidienos o el único polidieno utilizado. Cuando se desean unidades C, éstas pueden obtenerse a partir del estireno para proporcionar, por ejemplo, SBR. En cada uno de los anteriores tipos de interpolímeros ilustrativos, también pueden incorporarse una o más unidades B.

- 25 Las unidades B incluyen un grupo arilo colgante que incluye uno o más grupos hidroxilo directamente enlazados. Puesto que los átomos H de los grupos hidroxilo son activos y pueden interferir con determinados procesos de polimerización, de forma convencional, una o varias unidades B provienen de compuestos que incluyen grupos R, es decir, grupos que no son reactivos en los tipos de condiciones utilizadas cuando se polimerizan monómeros etilénicamente insaturados pero que pueden eliminarse más adelante, de forma convencional, mediante hidrólisis o reacciones similares, de forma que se obtienen los grupos hidroxilo deseados. El (los) tipo(s) particular(es) de grupo(s)
- 30 protector(es) utilizado(s) no debería(n) interferir con el proceso de polimerización, y el proceso de desprotección empleado para proporcionar grupos hidroxilo no debería destruir o reaccionar de otra forma con la insaturación etilénica del polímero que se obtiene como resultado de la presencia de unidades A. Una clase no limitativa de grupos protectores útiles son los grupos trialquilsiloxi, que pueden obtenerse mediante reacción de grupos hidroxilo con un haluro de trialquilsililo. A pesar de que los siguientes ejemplos emplean grupos terc-butildimetilsiloxilo, también pueden emplearse otros como, por ejemplo, el acetal, el terc-butil éter y el 2-metoxietoxi éter.
- 35

- No es necesario que el número de grupos OR en el grupo arilo, normalmente fenilo, de cada unidad B sea el mismo, cuando el número es el mismo, no es necesario que los grupos OR estén en la(s) misma(s) posición(es) en esos anillos. Utilizando un grupo fenilo como grupo arilo representativo, con respecto al punto de unión del grupo fenilo a la
- 40 cadena polimérica, un único grupo OR puede situarse en orto, meta o para en el anillo fenilo, mientras que múltiples grupos OR pueden situarse en posiciones 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-, 3,6-, 2,3,4-, 2,3,5-, etc., del anillo fenilo.

Las unidades B se obtienen típicamente a partir de compuestos vinilaromáticos que incluyen uno o más grupos productores de hidroxilo directamente enlazados a sus anillos arilo, normalmente fenilo. Dichos compuestos se pueden representar mediante la fórmula general



- 45 donde R¹ se define como se ha indicado anteriormente y que aquí puede incluir de 1 a 5 grupos OR inclusivos en los que cada R independientemente puede ser el tipo de grupo protector anteriormente descrito. (Aunque no es necesario que cada uno de los R sea idéntico, normalmente es más fácil y simple utilizar un único tipo de resto R en un compuesto dado). Los grupos OR pueden ser sustituyentes del mismo anillo de R¹ o pueden ser sustituyentes de distintos anillos y, cuando R¹ contiene tres o más grupos OR, dos de ellos pueden ser sustituyentes de un anillo, siendo
- 50 el (los) otro(s) sustituyente(s) de otro(s) anillo(s). En una realización, dos grupos OR pueden estar en las posiciones 3 y 4 del mismo anillo dentro del grupo arilo, preferiblemente, un grupo fenilo. Cuando R¹ es diferente de un grupo fenilo e incluye más de un grupo OR y cuando los grupos OR están en más de un anillo, al menos dos de los grupos OR están preferiblemente al menos algo próximos, es decir, directamente enlazados a átomos C del anillo que están a una separación no superior a 4, preferiblemente 3, aún más preferiblemente 2, átomos del anillo distintos. Muchos de estos
- 55 compuestos son solubles en los tipos de disolventes orgánicos descritos a continuación.

Cuando uno más compuestos de tipo fórmula (V) se polimerizan, proporciona(n) la(s) unidad(es) B, a continuación, cada uno de los restos R puede hidrolizarse para proporcionar grupos hidroxilo fenólicos.

De forma convencional, el número de unidades B es pequeño con respecto al número de unidades A y, si están presentes, de unidades C; se ha descubierto que un número relativamente pequeño de unidades B proporciona un nivel satisfactorio de propiedades deseadas, con otras mejoras en aquellas propiedades que no son necesariamente proporcionales al número de unidades B presentes. Este número relativamente pequeño puede expresarse de varias formas. Por ejemplo, el porcentaje en peso del polímero final atribuible a las unidades B es comúnmente inferior al 2%, más comúnmente del 0,1% al 1,5% y, de forma convencional, del 0,2% al 1,0%. El porcentaje de meros B con respecto al número total de meros del polímero es comúnmente inferior al 1%, más comúnmente, del 0,01% al 0,75% y, de forma convencional, del 0,05% al 0,5%. El número total de unidades B de un polímero dado es generalmente de 1 a varias docenas, comúnmente, de 1 a 12, más comúnmente, de 1 a 10 y, con muy comúnmente, de 1 a 5.

Las unidades B pueden estar separadas entre sí, o dos o más unidades B pueden ser contiguas a lo largo de la cadena polimérica. (Aunque el experto en la técnica ordinario sabe cómo sintetizar interpolímeros aleatorios y de bloque, cada una se discute en detalle a continuación). Además, las unidades B pueden incorporarse cerca del inicio de la polimerización, cerca del final de la polimerización o en cualquiera de uno o más puntos intermedios; en las dos primeras posibilidades anteriores, una unidad B puede proporcionarse dentro de 6 átomos de cadena, dentro de 2 unidades, adyacente a un extremo del polímero, o como una unidad terminal, sola o como parte de un bloque.

Los anteriores tipos de polímeros se pueden preparar por polimerización en emulsión o polimerización en disolución, proporcionando la última mayor control con respecto a propiedades tales como la aleatoriedad, la microestructura, etc. Se realizan polimerizaciones en disolución desde hace muchas décadas, de modo que el experto de la técnica ordinario conoce los aspectos generales de las mismas, por lo que aquí solo se proporcionan ciertos aspectos generales a modo de referencia.

En las polimerizaciones en disolución se pueden emplear tanto disolventes polares, por ejemplo THF, como disolventes no polares, siendo el último tipo el más común en la práctica industrial. Ejemplos de disolventes no polares incluyen diversos alcanos acíclicos y cíclicos C₅-C₁₂ así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos y mezclas de los mismos. El experto de la técnica ordinario conoce otras opciones y combinaciones útiles de disolventes.

Dependiendo de la naturaleza del polímero deseado, las condiciones particulares de la polimerización en disolución pueden variar significativamente. En la siguiente discusión se describen primero las polimerizaciones vivientes seguido de una descripción de polimerizaciones pseudovivientes. Después de estas descripciones, se debate la funcionalización opcional y el procesamiento de los polímeros obtenidos de este modo.

La polimerización en solución implica de forma típica un iniciador. Los iniciadores ilustrativos incluyen compuestos de organolitio, en particular compuestos de alquillio. Los ejemplos de iniciadores de organolitio incluyen *N*-lithiohexametilenimina; *n*-butillitio; tributilestaño litio; compuestos de dialquilaminolitio tales como dimetilaminolitio, dietilamino-litio, dipropilamino-litio y dibutilamino-litio; compuestos de dialquilaminoalilicillitio, tales como dietilaminopropillitio; y aquellos compuestos de tridialquil estanol litio que implican grupos alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente C₁-C₄.

También se pueden usar iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo viviente. Ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, aunque sin estar limitados a los mismos, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitionaftaleno, 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-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano y 4,4'-dilitiobifenilo.

Además de iniciadores de organolitio, también pueden ser útiles iniciadores denominados funcionalizados. Estos se llegan a incorporar en la cadena polimérica, proporcionando así un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Ejemplos de tales materiales incluyen ariltioacetatos litiados (véase, por ej., la patente US-7.153.919) y los productos de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N tales como aldiminas, cetiminas, aminas secundarias, etc., sustituidas, que se han hecho reaccionar previamente de forma opcional con un compuesto tal como diisopropenilbenceno (véanse, p. ej., las patentes US-5.153.159 y US-5.567.815). El uso de un iniciador que contiene un átomo de N como, por ejemplo, HMI litiada, puede mejorar además la interactividad entre las cadenas poliméricas y las partículas de negro de carbón. Muchos de estos iniciadores funcionales son poco solubles en muchos de los disolventes anteriormente descritos, especialmente en aquellos disolventes que son relativamente no polares.

En cambio, muchos compuestos incluidos en la fórmula (I) muestran una solubilidad aceptable en los tipos de líquidos orgánicos comúnmente empleados como disolventes en polimerizaciones en disolución. Los compuestos incluidos dentro de esta fórmula se denominan, en adelante, iniciadores que contienen R¹.

El grupo arilo del iniciador que contiene R¹ puede ser un grupo fenilo o dos o más anillos aromáticos condensados. Cuando el grupo arilo R¹ incluye más de un grupo OR² (siendo cada R² un grupo R que no es reactivo frente a M), los grupos OR² pueden ser sustituyentes del mismo anillo o de distintos anillos dentro del grupo arilo; cuando el grupo arilo contiene tres o más grupos OR², dos de ellos pueden ser sustituyentes de un

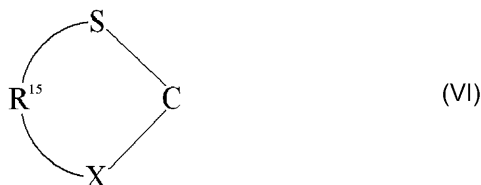
anillo siendo el(los) otros(s) sustituyente(s) de otro(s) anillo(s). En una realización, dos grupos OR^2 pueden estar en las posiciones 3 y 4 del mismo anillo dentro del grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo. Cuando R^1 no es un grupo fenilo e incluye más de un grupo OR^2 y cuando los grupos OR^2 están en más de un anillo, al menos dos de los grupos OR^2 están preferiblemente al menos algo próximos, es decir, directamente enlazados a átomos C del anillo que están separados por no más de 4, preferiblemente 3, aún más preferiblemente 2, átomos del anillo distintos. Cuando un único grupo OR^2 está presente en un grupo fenilo, puede situarse en cualquier posición del anillo, aunque la posición para con respecto a Z puede ser preferible para determinadas aplicaciones.

Los restos R^2 del iniciador que contiene R^1 garantizan que no estén presentes átomos de hidrógeno activos en el grupo arilo R^1 . Tales átomos de hidrógeno activos interferirían en la capacidad del iniciador que contiene R^1 de iniciar polimerizaciones de forma aniónica. Si un resto R^2 particular no constituye un grupo que sea capaz de proporcionar interactividad con una carga en forma de partícula, preferiblemente también es capaz de hidrolizarse para obtener un átomo de hidrógeno. Los grupos trialquilsiloxi son un ejemplo no limitativo del tipo de grupo que puede cumplir este doble fin; dichos grupos pueden obtenerse mediante reacción de grupos hidroxilo unidos al grupo arilo R^1 con un haluro de trialquilsililo. Aunque no es necesario que cada uno de los R^2 sea idéntico, de forma típica, la facilidad y la simplicidad dan como resultado un tipo individual de resto R^2 para un iniciador que contiene un R^1 determinado.

Cuando el iniciador que contiene R^1 inicia la polimerización, su radical forma un extremo de una cadena polimérica (véanse las fórmulas [II] y [III]). De forma típica, los restos R^2 de este radical se hidrolizan de forma que proporcionan sustituyentes hidroxilo al grupo R^3 de las fórmulas (II) y (III). Se ha descubierto que este tipo de grupo R^3 proporciona una interactividad excelente con una amplia variedad de cargas en forma de partícula incluidas de negro de carbón y sílice, así como cargas no convencionales tales como óxidos e hidróxidos inorgánicos y arcillas.

En el iniciador que contiene R^1 , M es un átomo de metal alcalino (preferiblemente, un átomo de K, Na o Li, con máxima preferencia, un átomo de Li) y Q es un grupo enlazado a M mediante un átomo de C, N o Sn. En general, Q no contiene átomos de hidrógenos activos que, como es evidente para el experto en la técnica ordinario, interferirían en la eficacia del iniciador que contiene R^1 . Los grupos Q potencialmente útiles son demasiado numerosos para ofrecer una lista completa, pero se pueden facilitar algunos ejemplos no limitativos; a partir de estos, el experto en la materia ordinario puede concebir muchas otras alternativas.

Los tioacetales son un tipo de grupo Q potencialmente útil. Estas funcionalidades tienen la fórmula general



donde R^{15} es un grupo alquileo C_2-C_{10} , preferiblemente un grupo alquileo C_2-C_8 , más preferiblemente un grupo C_3-C_6 ; X se selecciona entre S, O y NR^{16} , donde R^{16} puede ser un grupo trialquilsililo C_1-C_6 , un grupo alquilo C_1-C_{20} , un grupo cicloalquilo C_4-C_{20} , un grupo arilo C_6-C_{20} , con la condición de que se pueda unir cualquiera de los siguientes: grupos alquilo C_1-C_{10} , grupos arilo C_6-C_{20} , grupos alqueno C_2-C_{10} , grupos alquino no terminales C_3-C_{10} , éteres, terc-aminas, fosfinas, sulfuros, sililos y mezclas de los mismos. Una especie preferida incluye un átomo de S como X y un grupo alquileo C_3 como R^{15} , es decir, un 1,3-ditiano. En determinados aspectos, Q puede ser un grupo que incluye un resto cíclico sustituido con un heteroátomo adaptado para enlazarse a un átomo de metal alcalino, tal como Li. Para obtener información adicional, el lector interesado puede consultar la patente US-7.153.919.

Otros grupos Q potencialmente útiles incluyen SnR^7_2 , donde cada R^7 es independientemente un grupo hidrocarbilo (p. ej., alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc.) o, juntos, forman un grupo cicloalquilo, y NR^8 , donde R^8 es un grupo hidrocarbilo, especialmente un grupo arilo, cicloalquilo C_3-C_8 o alquilo C_1-C_{20} ; entre los últimos, se encuentran los compuestos de cicloalquileniminoalquil-litio como, por ejemplo, los descritos en la patente US-5.574.109. También son potencialmente útiles como grupos Q cualquiera de una diversidad de grupos alquilo lineales o ramificados, ejemplos no limitativos de los cuales incluyen butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, etc. Todos los iniciadores anteriores pueden prepararse a partir de benzaldehídos sustituidos con hidroxilo, mediante técnicas de síntesis descritas en más detalle en los ejemplos siguientes.

Los compuestos definidos mediante la fórmula (I) pueden obtenerse de una diversidad de formas, dependiendo la elección de la ruta sintética en gran medida de la naturaleza particular de Q. Por ejemplo, un compuesto con múltiples grupos hidroxilo unidos a un grupo arilo y, al menos, otra funcionalidad puede reaccionar, mediante la otra funcionalidad, con un compuesto de forma que proporcione un grupo Q; a partir de entonces, el (los) átomo(s) de H del (de los) grupo(s) hidroxilo puede(n) hacerse reaccionar con un compuesto que puede proporcionar los grupos R^2 mencionados anteriormente y el material resultante puede hacerse reaccionar con un material que contiene un metal alcalino, p. ej., un organolitio. Este tipo de estrategia sintética se emplea a continuación en los ejemplos para proporcionar un iniciador de ejemplo de tipo ditiano.

El iniciador que contiene R¹ puede prepararse fuera del recipiente de polimerización donde debe actuar como iniciador. En este caso, puede introducirse en el recipiente de reacción una mezcla de monómero(s) y disolvente, seguido de la adición de iniciador que se añade a menudo como parte de una disolución o mezcla (es decir, en un vehículo disolvente). Por conveniencia, el iniciador que contiene R¹ se sintetiza normalmente in situ.

- 5 Aunque el experto en la materia ordinario entiende las condiciones convencionalmente empleadas en la polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa para que sirva de referencia. Lo siguiente se basa en un proceso discontinuo, aunque el experto en la materia ordinario puede adaptar esta descripción a procesos semidiscontinuos, continuos u otros.

10 La polimerización en disolución empieza de forma típica cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que con frecuencia se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternatively, se pueden añadir al iniciador uno o varios monómeros y un coordinador. Tanto la aleatorización como el contenido en vinilo (es decir, la microestructura 1,2) se pueden aumentar por inclusión de un coordinador, normalmente un compuesto polar. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador; dependiendo la cantidad, por ejemplo, de la cantidad de contenido en vinilo deseada, el nivel de monómero distinto de polieno empleado, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no unidos (p. ej., O o N). Los ejemplos incluyen dialquileteres de mono- y oligo-alquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanilalcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, por ejemplo, la patente US-4.429.091) tal como 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, di-piperidiletano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, dietil éter y tributilamina.

25 De forma típica, una solución de disolvente(s) de polimerización y el (los) monómero(s) se añaden a una temperatura de aproximadamente -80°C a +100°C, más comúnmente de aproximadamente -40°C a +50°C, y de forma típica, de 0°C a +30°C; a esta disolución se añade un compuesto de iniciación o, cuando se va a proporcionar una unidad de funcionalización desde el iniciador, también el iniciador que contiene R¹ (o su precursor con un organolitio, de forma típica un alquilio). La disolución puede tener una temperatura de aproximadamente -70°C a 150°C, más comúnmente de -20°C a 120°C y, de forma típica, de 10°C a 100°C. Se deja desarrollar la polimerización en condiciones anaeróbicas y anhidras durante un periodo de tiempo suficiente para que tenga lugar la formación del polímero deseado, normalmente de 0,01 a 100 horas, más comúnmente de 0,08 a 48 horas y, de forma típica, de 0,15 a 2 horas. Una vez alcanzado un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se tiene que reservar únicamente para polimerizaciones, se retira la mezcla de reacción a un recipiente de post-polimerización para funcionalización y/o enfriamiento rápido.

35 Los polímeros preparados según técnicas aniónicas tienen generalmente un peso molecular promedio en número (M_n) de hasta 500.000 daltons. En determinadas realizaciones, el M_n puede ser de tan solo 2000 daltons; en estas y/u otras realizaciones, de forma ventajosa, el M_n puede ser, al menos, de 10.000 daltons o puede variar de 50.000 a 250.000 daltons o de 75.000 a 150.000 daltons. A menudo, el M_n es tal que una muestra inactivada presenta una viscosidad Mooney de goma (ML₄/100°C) de 2 a 150, más comúnmente de 2,5 a 125, incluso más comúnmente de 5 a 100 y, con máxima frecuencia, de 10 a 75.

40 Determinadas aplicaciones de uso final requieren polímeros que tengan propiedades que pueden ser difíciles de obtener o ineficaces mediante polimerizaciones (vivientes) por vía aniónica. Por ejemplo, en algunas aplicaciones pueden ser deseables polímeros diénicos conjugados que tengan un alto contenido de enlaces cis-1,4. Los polidienos se pueden preparar mediante procesos que usan catalizadores (en oposición a los iniciadores empleados en las polimerizaciones vivientes) y pueden mostrar características pseudovivientes.

45 Se conocen determinados tipos de sistemas catalizadores por ser útiles en la producción de 1,4-polidienos muy estereoespecíficos a partir de monómeros de dieno conjugado. Algunos sistemas catalizadores proporcionan preferiblemente cis-1,4-polidienos, mientras que otros proporcionan preferiblemente trans-1,4-polidienos, y el experto en la materia ordinario está familiarizado con ejemplos de cada tipo. La siguiente descripción se basa en un sistema catalizador particular específico para cis, aunque esto se proporciona simplemente a modo de ejemplo y no se considera de forma limitativa al procedimiento y a los compuestos de funcionalización.

50 Sistemas catalizadores ilustrativos pueden emplear metales lantánidos de conocida utilidad para la polimerización de monómeros de dieno conjugado. Concretamente, pueden utilizarse sistemas catalizadores que incluyan un sistema lantánido para proporcionar cis-1,4-polidienos a partir de uno o más tipos de dienos conjugados. Las composiciones catalizadoras preferidas basadas en lantánidos incluyen aquellas descritas en la patente US-6.699.813 y documentos de patente citados en la misma. Para una mayor comodidad y facilidad de referencia, se ofrece aquí una descripción condensada.

Las composiciones catalizadoras de lantánidos ilustrativas incluyen (a) un compuesto lantánido, un agente alquilante y un compuesto que contiene halógeno (aunque el uso de un compuesto que contiene halógeno es opcional cuando el

compuesto lantánido y/o el agente alquilante contienen un átomo de halógeno); (b) un compuesto lantánido y un aluminóxano; o (c) un compuesto lantánido, un agente alquilante y un anión no coordinante o un precursor del mismo.

Pueden utilizarse varios compuestos lantánidos o mezclas de los mismos, preferiblemente los que son solubles en líquidos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos, aunque los compuestos lantánidos insolubles en hidrocarburos pueden suspenderse en el medio de la polimerización. Los compuestos lantánidos preferidos incluyen aquellos con, al menos, un átomo de Nd, La o Sm o aquellos que incluyen didimio. El (los) átomo(s) lantánido(s) de los compuestos lantánidos puede(n) estar en cualquiera de los distintos estados de oxidación, aunque el estado de oxidación +3 es el más común. Los compuestos lantánidos ilustrativos incluyen carboxilatos, órgano-fosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β -dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, oxihaluros.

De forma típica, el compuesto lantánido se utiliza junto con uno a más agentes alquilantes, es decir, compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. Convencionalmente, estos agentes son compuestos organometálicos de metales electropositivos tales como los metales de los grupos 1, 2 y 3. Los agentes alquilantes ilustrativos incluyen compuestos de organoaluminio y compuestos de organomagnesio. El primero incluye (1) compuestos que tienen la fórmula general $\text{AlR}^9_n\text{X}'_{3-n}$ donde n es un entero comprendido de 1 a 3 inclusive, cada R^9 es independientemente un grupo orgánico monovalente (el cual puede contener heteroátomos tales como N, O, B, Si, S, y P) conectado con el átomo de Al mediante un átomo de C y cada X' es independientemente un átomo de H, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido; y (2) aluminóxanos lineales o cíclicos oligoméricos, los cuales pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbilaraluminio con agua. El último incluye compuestos que tienen la fórmula general $\text{MgR}^{10}_y\text{X}'_{2-y}$, donde X' se define tal como se ha indicado anteriormente, y es un entero comprendido de 1 a 2 inclusive, y R^{10} es el mismo que R^9 , excepto que cada grupo orgánico monovalente está conectado al átomo de Mg a través de un átomo de C.

Algunas composiciones catalizadoras contienen compuestos con uno o más átomos de halógeno lábiles. Los compuestos útiles que contienen halógeno incluyen halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos, haluros organometálicos y mezclas de los mismos. Los compuestos que contienen halógeno son preferiblemente solubles en disolventes tales como los anteriormente descritos con respecto a los compuestos lantánidos, aunque los compuestos insolubles en hidrocarburos pueden suspenderse en el medio de la polimerización.

Otras composiciones catalizadoras contienen un anión no coordinante o un precursor de anión no coordinante. Los aniones no coordinantes ilustrativos incluyen aniones de tetraarilborato, en concreto, aniones de tetraarilborato fluorados y compuestos iónicos que contienen aniones no coordinantes y un contracción (p. ej., tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio). Los precursores de anión no coordinante ilustrativos incluyen compuestos de boro que incluyen grupos aceptores de electrones fuertes.

Las composiciones catalizadoras de este tipo tienen una actividad catalítica muy elevada para la polimerización de dienos conjugados en polidienos estereoespecíficos en un amplio intervalo de concentraciones y proporciones, aunque los polímeros que tienen las propiedades más deseables se obtienen convencionalmente a partir de sistemas que emplean un intervalo relativamente estrecho de concentraciones y proporciones de ingredientes. Además, se cree que los ingredientes catalizadores interactúan para formar una especie catalizadora activa, de modo que la concentración óptima para cualquier ingrediente puede depender de las concentraciones de los demás ingredientes. Se considera que las siguientes proporciones molares son relativamente ilustrativas para una diversidad de sistemas distintos basados en los ingredientes anteriores:

un agente alquilante respecto a compuesto lantánido (agente alquilante/Ln) de 1:1 a 200:1, preferiblemente, de 2:1 a 100:1, más preferiblemente de 5:1 a 50:1;

un compuesto que contiene halógeno respecto a un compuesto lantánido (átomo halógeno/Ln) de 1:2 a 20:1, preferiblemente de 1:1 a 10:1, más preferiblemente de 2:1 a 6:1;

un aluminóxano respecto al compuesto lantánido, específicamente equivalentes de átomos de aluminio del aluminóxano respecto a equivalentes de átomos de lantánido en el compuesto lantánido (Al/Ln): de 10:1 a 50.000:1, preferiblemente de 75:1 a 30.000:1, más preferiblemente de 100:1 a 1.000:1; y

un anión no coordinante o precursor respecto a un compuesto lantánido (An/Ln): de 1:2 a 20:1, preferiblemente de 3:4 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1.

El peso molecular de los polidienos producidos con catalizadores basados en lantánido puede controlarse regulando la cantidad de catalizador y/o las cantidades de las concentraciones de cocatalizador dentro del sistema catalizador. En general, aumentando las concentraciones de catalizador y cocatalizador se reduce el peso molecular de los polidienos resultantes, aunque los polidienos de peso molecular muy bajo (p. ej., polidienos líquidos) requieren concentraciones de catalizador extremadamente elevadas, por lo que se necesita la eliminación de los residuos de catalizador del polímero para evitar efectos adversos tales como el retraso de la velocidad de curado con sulfuro. La inclusión de uno o más compuestos que contienen Ni a las composiciones catalizadoras basadas en lantánido permite, de forma ventajosa, una fácil regulación del peso molecular del polidieno resultante sin efectos negativos significativos en la actividad catalizadora y la microestructura del polímero. Pueden

emplearse varios compuestos que contienen Ni o mezclas de los mismos, con preferencia dada a aquellos que son solubles en disolventes hidrocarbonados tales como aquellos anteriormente descritos.

El átomo de Ni de los compuestos que contienen Ni puede estar en cualquiera de los distintos estados de oxidación, aunque los compuestos de Ni divalentes, en los que el átomo de Ni está en el estado de oxidación +2, son generalmente preferidos. Los compuestos de Ni ilustrativos incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β -dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, oxihaluros, compuestos de organoníquel (es decir, compuestos que contienen, al menos, un enlace C-Ni tales como, por ejemplo, niqueloceno y decametilniqueloceno).

La relación molar del compuesto que contiene Ni respecto al compuesto lantánido (Ni/Ln) oscila generalmente de 1:1000 a 1:1, preferiblemente de 1:200 a 1:2 y, más preferiblemente, de 1:100 a 1:5.

Estos tipos de composiciones catalizadoras pueden formarse utilizando cualquiera de los siguientes procedimientos:

(1) In situ. Los ingredientes catalizadores se añaden a una solución que contiene monómero y disolvente (o simplemente monómero en bruto). La adición puede realizarse de forma escalonada o de forma simultánea. En el caso de esta última, se añade primero preferiblemente el agente alquilante seguido de, en orden, el compuesto lantánido, el compuesto que contiene níquel (si se usa), y (si se usa) el compuesto que contiene halógeno o el anión no coordinante o el precursor de anión no coordinante.

(2) Previamente mezclados. Los ingredientes se pueden mezclar fuera del sistema de polimerización, generalmente a una temperatura de aproximadamente -20°C a aproximadamente 80°C, antes de ser introducidos en el (los) monómero(s) de dieno conjugado.

(3) Formados previamente en presencia del (de los) monómero(s). Los ingredientes catalizadores se mezclan en presencia de una pequeña cantidad de monómero(s) de dieno conjugado a una temperatura de aproximadamente -20°C a 80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado puede oscilar de 1 a 500 moles, preferiblemente, de 5 a 250 moles y, más preferiblemente, de 10 a 100 moles, por mol de compuesto lantánido. La composición catalizadora resultante se añade al (a los) monómero(s) de dieno conjugado restante(s) que debe polimerizarse.

(4) Procedimiento en dos etapas.

(a) El agente alquilante se combina con el compuesto lantánido en ausencia del monómero de dieno conjugado o en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado, a una temperatura de aproximadamente -20° a 80°C.

(b) La mezcla anterior y los componentes restantes se cargan de forma escalonada o de bien forma simultánea al resto del (de los) monómero(s) de dieno conjugado que debe polimerizarse.

(El compuesto que contiene Ni, si se usa, puede incluirse en cualquier etapa). Cuando una disolución de uno o más de los ingredientes catalizadores se prepara fuera del sistema de polimerización en los los métodos anteriores, se utiliza preferiblemente un disolvente orgánico o vehículo. Los disolventes orgánicos útiles incluyen los anteriormente mencionados.

La producción de cis-1,4-polidieno se logra polimerizando el monómero de dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición catalizadora. La concentración de catalizador total a emplear en la masa de polimerización depende de la conjugación de diversos factores tales como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y conversión deseada, el peso molecular deseado y muchos otros factores; por consiguiente, no se puede describir definitivamente una concentración de catalizador total específica excepto para decir que deberían utilizarse las cantidades catalíticamente eficaces de los ingredientes catalizadores respectivos. La cantidad del compuesto lantánido usada oscila generalmente de 0,01 a 2 mmol, preferiblemente de 0,02 a 1 mmol y, más preferiblemente, de 0,03 a 0,5 mmol por 100 g de monómero de dieno conjugado. Todos los demás ingredientes se añaden generalmente en cantidades que se basan en la cantidad de compuesto lantánido (véanse las diversas proporciones descritas previamente).

Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en un disolvente orgánico, es decir, como una polimerización en disolución o por precipitación en la que el monómero está en una fase condensada. Los ingredientes catalizadores están preferentemente solubilizados o suspendidos dentro del líquido orgánico. La cantidad (% en peso) de monómero presente en el medio de polimerización al inicio de la polimerización oscila generalmente del 3% al 80%, preferiblemente del 5% al 50% y, más preferiblemente, del 10% al 30%. (La polimerización también puede llevarse a cabo mediante polimerización en masa realizada tanto en una fase líquida condensada como en una fase gaseosa).

Independientemente de si se emplea un proceso en discontinuo, continuo o semicontinuo, la polimerización se realiza preferiblemente con una agitación de moderada a vigorosa en condiciones anaeróbicas proporcionadas por un gas protector inerte. La temperatura de polimerización puede variar ampliamente, aunque de forma convencional se emplea una temperatura de 20°C a 90°C; el calor puede eliminarse mediante enfriamiento externo y/o

enfriamiento por evaporación del monómero o el disolvente. La presión de polimerización empleada puede variar ampliamente aunque, de forma convencional, se emplea una presión de 0,1 a 1 mPa.

Cuando se polimeriza el 1,3-butadieno, el cis-1,4-polibutadieno tiene generalmente un M_n , determinado por GPC utilizando patrones de poliestireno, de 5000 a 200.000 daltons, de 25.000 a 150.000 daltons o de 50.000 a 125.000 daltons. La polidispersidad de los polímeros generalmente oscila de 1,5 a 5,0, de forma típica, de 2,0 a 4,0.

De forma ventajosa, los polidienos resultantes pueden tener un contenido de enlace cis-1,4 de al menos un 60%, al menos aproximadamente un 75%, al menos aproximadamente un 90% e incluso al menos aproximadamente un 95%, y un contenido de enlaces 1,2 inferior al 7%, inferior al 5%, inferior al 2% e incluso inferior al 1%.

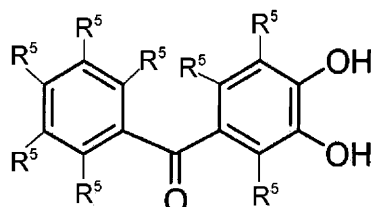
Independientemente del tipo de proceso de polimerización empleado, en este punto la mezcla de reacción se conoce habitualmente como "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente alta.

Se puede conseguir proporcionar una funcionalidad terminal del tipo anteriormente descrito en la fórmula (IV) funcionalizando el polímero antes del enfriamiento rápido, de forma ventajosa cuando se encuentra en el estado de cemento polimérico anteriormente descrito. El método de realizar esta funcionalización implica introducir en el cemento polimérico uno o más compuestos aromáticos que incluyan un grupo capaz de reaccionar con polímeros terminalmente activos, así como al menos dos grupos OR directamente enlazados en donde R es un grupo protector hidrolizable de terc-butilmetilsiloxilo y dejar que tal(es) compuesto(s) reaccione(n) en el extremo de una cadena polimérica activa. En adelante, este tipo de compuesto se denominará compuesto de terminación.

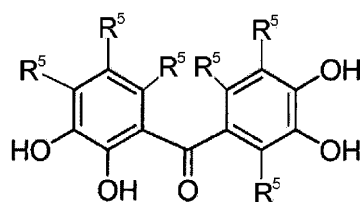
Cuando el compuesto de terminación incluye más de dos sustituyentes OR, cada uno puede estar en el mismo anillo del grupo arilo, o dos o más pueden estar en anillos distintos dentro del grupo arilo. Cuando el grupo arilo contiene tres o más sustituyentes OR, todos ellos pueden estar en el mismo anillo, dos de ellos pueden estar en un anillo y el (los) otro(s) en otro(s) anillo(s), o cada uno de ellos pueden estar en anillos distintos.

Un grupo preferido de compuestos de terminación incluye aquellos con un grupo arilo que tiene al menos dos de los sustituyentes OR en el mismo anillo del grupo arilo. Entre los últimos, se prefieren, en concreto, aquellos con sustituyentes OR en las posiciones 3 y 4 del mismo anillo dentro del grupo arilo, preferiblemente, un grupo fenilo.

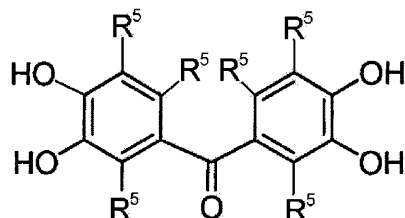
Los ejemplos de compuestos que pueden utilizarse para proporcionar una funcionalidad como la que se muestra en la fórmula (IV) incluyen aquellos con las siguientes fórmulas generales:



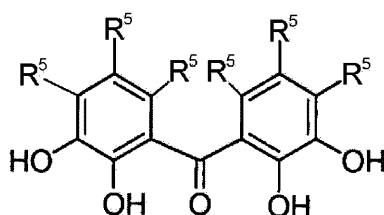
(VIIa)



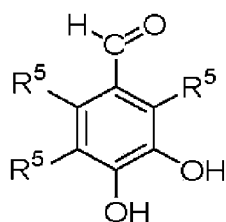
(VIIb)



(VIIc)

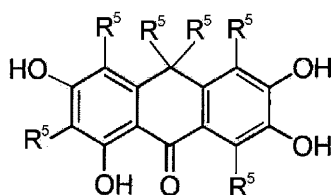


(VIIId), y

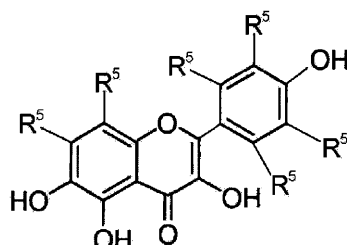


(VIIe)

donde cada R^5 es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo o más preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_3 . En determinadas realizaciones, todos los R^5 pueden ser H. Además de lo anterior, dos o más grupos R^5 juntos pueden formar otro anillo como, por ejemplo, antronas y flavonas:

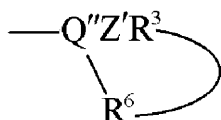


(VIIIf), o



(VIIg).

Comparando las fórmulas (VIIIf) y (VIIg) con la fórmula (IV) anterior, se puede ver que, en la funcionalidad terminal representada mediante la fórmula (IV), R^6 y una parte de R^3 pueden estar unidos de forma que junto con el (los) átomo(s) a los cuales están unidos cada uno (directa o indirectamente) forman un anillo que está unido o condensado con el grupo arilo R^3 . Esto puede representarse gráficamente mediante la fórmula general



(IVb)

donde cada una de las variables se define como anteriormente.

Lo anterior debe considerarse de modo ilustrativo y no limitativo. Por ejemplo, cada uno de los compuestos representativos anteriores incluye grupos sustituyentes hidroxilo adyacentes (aunque la fórmula (VIIIf) incluye un anillo con sustituyentes hidroxilo no adyacentes) pero, como ya se ha descrito, no es necesario que los sustituyentes hidroxilo sean adyacentes. No se muestran específicamente en las fórmulas anteriores (VIIa)-(VIIg) pero se incluyen dentro del alcance de los compuestos útiles los que tienen grupos arilo distintos a grupos fenilo, los que tienen grupos arilo no directamente unidos al átomo de C carbonílico, los que tienen el átomo de C carbonílico unido a un átomo de S y no a O (es decir, análogos de tioceto), y aquellos en los que Z' es distinto a un enlace simple. Cuando R^3 es distinto a un grupo fenilo, los grupos sustituyentes hidroxilo pueden estar en el mismo anillo o en distintos anillos; cuando están en más de un anillo, se prefiere que estén al menos algo próximos, es decir, directamente enlazados a átomos C del anillo, que están separados por no más de 4, preferiblemente 3, aún más preferiblemente 2, átomos del anillo distintos.

Además, el grupo de terminación incluye al menos dos grupos OR directamente enlazados en donde R es un grupo protector hidrolizable de terc-butilmetilsiloxilo que es fácilmente hidrolizable para proporcionar grupos hidroxilo tras la reacción. Los compuestos protegidos generalmente tienen estructuras similares a aquellos descritos anteriormente con respecto a las fórmulas (VIIa)-(VIIg) con grupos OR en lugar de algunos o todos los grupos OH. A modo de ejemplo no limitativo, un compuesto protegido generalmente análogo al compuesto de fórmula (VIIa), siendo todos los R^5 H, puede representarse mediante



Donde, cuando el compuesto anterior se utiliza como compuesto de terminación, cada $\text{OSi(R}^1)_3$ es un grupo protector de terc-butildimetilsiloxilo. Se conciben variaciones similares a aquellas descritas anteriormente con respecto a los compuestos que contienen hidroxilo para los compuestos protegidos.

- 5 Cada uno de los compuestos representados mediante las fórmulas (VIIa)-(VIIg) y (VIII) incluye un grupo carbonilo. Los grupos carbonilo proporcionan puntos adecuados para reaccionar con cadenas de polímero carbaniónico y unirse a estas. Los ejemplos no limitativos de otros grupos reactivos potencialmente útiles incluyen aldehído, (tio)cetona, (tio)éster, di(tio)éster, amida, epoxi y halosilano.

10 La reacción de estos tipos de compuestos con un polímero reactivo previamente preparado puede llevarse a cabo de forma relativamente rápida (de unos pocos minutos a unas pocas horas) a temperaturas moderadas (p. ej., de 0°C a 75°C).

15 La cantidad de estos compuestos que debe reaccionar con los polímeros previamente preparados puede variar ampliamente, dependiendo significativamente del grado de efecto deseado, de la cantidad de carga(s) no convencional(es) empleada(s), y la relación entre partículas de carga convencionales y no convencionales. En función de la cantidad de cadenas poliméricas reactivas (generalmente determinada en base a los equivalentes de iniciador o catalizador), la cantidad de compuestos generalmente correspondientes a las fórmulas (VIIa)-(VIIg) y (VIII) puede oscilar de 1:10 a 5:4, generalmente de 1:5 a 9:8 y, de forma típica, de 1:2 a 1:1.

20 Pueden emplearse cantidades inferiores de compuestos de terminación del tipo que se acaba de describir en determinadas realizaciones de manera que se conserven algunos terminales de polímero reactivos para reaccionar con otros agentes de funcionalización que pueden añadirse antes, después o con los compuestos que se acaban de describir; este tipo de funcionalización múltiple puede evitarse, al menos hasta cierto punto, mediante el uso de iniciadores funcionales, como se ha discutido previamente. Además, al menos algunas realizaciones de polímeros que tienen funcionalidades definidas por las fórmulas (IV) y (IVb), así como los análogos protegidos, pueden mostrar una interactividad excelente con negro de carbón y sílice, evitando así la necesidad de reacciones de funcionalización múltiples.

25 En una realización fuera de la presente invención, pero incluida como referencia, cuando no se emplea el anterior tipo de compuesto de terminación pero la macromolécula incluye al menos una unidad de funcionalización derivada de cualquiera o ambos del iniciador y/o de un monómero de fórmula tipo (V), la funcionalización adicional puede obtenerse a partir de la terminación con un compuesto que contiene un heteroátomo incluidos, pero sin limitarse a, Sn, Si y N. Ejemplos específicos de compuestos de terminación alternativos o adicionales incluyen 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), 3-bis(trimetilsilil)aminopropil-metildietoxisilano (APMDEOS), así como aquellos descritos en las patentes US-3.109.871, US-4.647.625, US-4.677.153, US-5.109.907 y US-6.977.281, y las referencias citadas en estas patentes y publicaciones posteriores que citan las mismas. Este tipo de funcionalización se describe abajo en los Ejemplos de referencia 73-75.

30 En este punto, el polímero resultante incluye uno o más tipos de meros de polieno y al menos una unidad de funcionalización, una o más de las unidades de funcionalización derivadas del compuesto de terminación incluyen un grupo arilo que tiene al menos dos grupos OR directamente enlazados en donde R es un grupo protector hidrolizable de terc-butildimetilsiloxilo. Mientras que la(s) unidad(es) de funcionalización se puede(n) derivar del compuesto de iniciación, el (los) monómero(s), o un compuesto de terminación, una de las que tienen al menos dos grupos OR directamente en donde R es un grupo protector hidrolizable de terc-butildimetilsiloxilo debe derivar del compuesto de terminación. Más unidades funcionalizadas pueden resultar de la unidad mérica, de un iniciador, o de ambos.

35 La identidad del resto R^4 del sustituyente (es decir, tanto si es un átomo de H o un grupo protector) depende del origen de la unidad de la cual forme parte. Las unidades derivadas de un iniciador y/o monómeros tendrán grupos OR, mientras que las unidades derivadas de un compuesto de terminación tienen OR en donde R es un grupo protector hidrolizable de terc-butildimetilsiloxilo. Asegurar que la mayoría, preferiblemente todos, de los restos R, se convierten en átomos de H es deseable de forma convencional, de modo que se promueve la máxima interactividad con las partículas de carga (cuando el polímero se utiliza como parte de una composición de caucho). Las etapas de procesamiento (incluido el enfriamiento rápido) descritas a continuación pueden ser suficientes para hidrolizar al menos algunos de los restos R, proporcionando así uno o más sustituyentes hidroxilo a uno o más grupos arilo dentro del polímero. Alternativamente, puede emplearse una etapa de reacción separada diseñada para promover una hidrólisis extensa, preferiblemente completa; a partir de la técnica modelo empleada en varios de los ejemplos siguientes, el experto en la técnica ordinario puede concebir otras reacciones potencialmente eficaces. Además, el experto en la técnica ordinario entiende que los grupos OR u OH, tanto si están presentes en un grupo R^1 , grupo R^3 , grupo R^6 o en otro sitio, pueden someterse después a una reacción durante este procesamiento y/o formulación con uno o más tipos de cargas en forma de partícula (descritas a continuación).

El enfriamiento rápido llevarse a cabo agitando el polímero y un compuesto que contenga hidrógeno activo, como un alcohol o un ácido, durante hasta 120 minutos a temperaturas de 25°C a 150°C.

Se puede retirar disolvente del cemento polimérico enfriado rápidamente por técnicas convencionales tales como secado por tambor, secado en extrusora, secado a vacío o similares, que se puede combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolvatación térmica, etc.; si se realiza coagulación, puede ser deseable el secado en estufa.

El polímero resultante se puede utilizar en una materia prima para banda de rodadura o se puede mezclar con cualquier materia prima de caucho para banda de rodadura empleada convencionalmente, incluido el caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, p. ej., uno o más homo- e interpolímeros que incluyen sólo unidades mero derivadas del polieno (p. ej., poli(butadieno), poli(isopreno) y copolímeros que incorporan butadieno e isopreno), SBR, caucho de butilo, neopreno, EPDM, NBR, caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, EVA, cauchos de epíclorhidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado y caucho de tetrafluoroetileno/propileno. Cuando se mezclan uno o varios polímeros funcionalizados con uno o varios cauchos convencionales, las cantidades pueden variar de un 5% a un 99% 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.

De forma típica, se cargan los compuestos elastoméricos hasta una fracción en volumen, la cual es el volumen total de carga(s) añadido dividido por el volumen total de la materia prima elastomérica, del 25%; en consecuencia, las cantidades convencionales (combinadas) de cargas de refuerzo son de 30 a 100 ppc.

Los materiales de negro de carbón potencialmente útiles incluyen, pero sin limitarse a los mismos, negros de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, ejemplos de negros de carbón incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno de semirrefuerzo, negros de canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro, negros de canal de conducción y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de éstos. Se prefieren negros de carbón que tienen una superficie (EMSA) de al menos 20 m²/g, preferiblemente, al menos 35 m²/g; se pueden determinar los valores de superficie por ASTM D-1765. Los negros de carbón pueden estar en forma peletizada o de masa floculenta no peletizada, aunque se puede preferir negro de carbón no peletizado para uso en ciertas mezcladoras.

La cantidad de negro de carbón históricamente utilizada ha sido de hasta 50 partes por peso (pp) por 100 partes de polímero (ppc), siendo normal de 5 a 40 ppc. Para determinadas formulaciones extendidas en aceite, la cantidad de negro de carbón ha sido incluso mayor, p. ej., del orden de 80 ppc.

También se utiliza habitualmente sílice amorfa (SiO₂) como carga. De forma convencional, las sílices se producen mediante reacción química en agua, a partir de la cual se precipitan como partículas esféricas ultrafinas que se asocian fuertemente en agregados y que, a su vez, se combinan no tan fuertemente en aglomerados. El área de superficie proporciona una medida fiable del carácter de refuerzo de diferentes sílices; considerándose generalmente útiles áreas de superficies BET (véase Brunauer y col., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, págs. 309 y sigs.) inferiores a 450 m²/g, habitualmente entre 32 y 400 m²/g y, de forma convencional, de 100 a 250 m²/g. Los suministradores comerciales de sílice incluyen PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, Pensilvania), Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp., (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey) y J. M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

Cuando se emplea sílice como carga de refuerzo, es habitual añadir un agente de acoplamiento como, por ejemplo, un silano, de manera que se asegure buena mezcla en, e interacción con, el (los) elastómero(s). En general, la cantidad de silano que se añade oscila entre el 4 y el 20%, con respecto al peso de carga de sílice presente en el compuesto. Los agentes de acoplamiento pueden presentar una fórmula general de A-T-G, en la que A representa un grupo funcional capaz de unirse física y/o químicamente con un grupo sobre la superficie de la carga de sílice (p. ej., grupos silanol superficiales); T representa un grupo hidrocarbonado de unión y G representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p. ej., mediante un enlace que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurizados (véanse, por ejemplo, las patentes US-3.873.489, US-3.978.103, US-3.997.581, US-4.002.594, US-5.580.919, US-5.583.245, US-5.663.396, US-5.684.171, US-5.684.172, US-5.696.197, etc) o poliorganosiloxanos que llevan las funcionalidades G y A mencionadas previamente. Se puede usar la adición de un agente auxiliar de procesamiento para reducir la cantidad de silano empleada; véase, p. ej., la patente US-6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como agentes auxiliares de elaboración. Las cargas adicionales útiles como agentes auxiliares de procesamiento incluyen cargas minerales, tales como la arcilla (silicato de aluminio hidratado), el talco (silicato de magnesio hidratado) y la mica, así como cargas no minerales tales como la urea y el sulfato de sodio. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también pueden ser útiles otras variantes. Las cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta 40 ppc, de forma convencional, hasta 20 ppc.

La sílice se emplea habitualmente en cantidades de hasta 100 ppc, de forma convencional, de 5 a 80 ppc. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad que pueden impartir tales cargas. Cuando también se usa negro de carbón, se puede disminuir la cantidad de sílice a tan solo 1 ppc; a medida que disminuye la cantidad de sílice, se pueden emplear cantidades menores de agentes auxiliares de procesamiento más silano, si lo hubiera.

- 5 Una o más cargas no convencionales que tienen energías libres interfaciales relativamente elevadas, es decir, valores de energía libre superficial en agua (γ_{pl}) se usan preferiblemente junto con, o en lugar de, negro de carbón y/o sílice. El término “relativamente elevado” puede definirse o caracterizarse de diversas formas tales como, p. ej., superior que la de la interfaz agua-aire, preferiblemente en varios múltiplos (p. ej., al menos 2x, al menos 3x o incluso al menos 4x) de este valor; al menos varios múltiplos (p. ej., al menos 2x, al menos 3x, al menos 4x, al menos 5x, al menos 6x, al menos 7x, al menos 8x, al menos 9x o incluso al menos 10x) del valor γ_{pl} para sílice amorfa; en términos absolutos tales como, p. ej., al menos 300, al menos 400, al menos 500, al menos 600, al menos 700, al menos 750, al menos 1.000, al menos 1500 y al menos 2000 mJ/m²; en intervalos tales como, p. ej., de 300 a 5000 mJ/m², de 350 a 4000 mJ/m², de 400 a 5000 mJ/m², de 450 a 4000 mJ/m², de 500 a 5000 mJ/m², y varios subintervalos dentro de los anteriores y/u otras combinaciones de valores elevados y bajos;
- 10
- 15 Ejemplos no limitativos de materiales de origen natural con energías libres interfaciales relativamente elevadas incluyen F-apatita, goethita, hematita, zincita, tenorita, gibbsita, cuarzo, caolinita y todas las formas de pirita. Determinados óxidos complejos sintéticos también pueden mostrar este tipo de energía libre interfacial elevada.

De forma típica, los anteriores tipos de materiales son más densos que el negro de carbón y la sílice amorfa; por consiguiente, sustituir una masa particular de negro de carbón o sílice con una masa igual de una carga no convencional dará lugar, de forma típica, a que en un compuesto dado esté presente un volumen mucho menor de carga global. Como consecuencia, de forma típica, la sustitución se realiza para el mismo volumen, y no para el mismo peso.

20

En general, del 5% al 60% del (de los) material(es) de carga en forma de partícula convencional(es) pueden sustituirse por un volumen equivalente aproximadamente (0,8x a 1,2x) de partículas de carga no convencionales. En determinadas realizaciones, es suficiente con sustituir del 10% al 58% del (de los) material(es) de carga en forma de partícula convencional(es) por un volumen equivalente aproximadamente (0,85x a 1,15x) de otras partículas de carga; en otras realizaciones, es adecuado sustituir del 15% al 55% del (de los) material(es) de carga en forma de partícula convencional(es) por un volumen equivalente aproximadamente (0,9x a 1,1x) de otras partículas de carga; en aún otras realizaciones, puede ser preferible sustituir del 18% al 53% del (de los) material(es) de carga en forma de partícula convencional(es) por un volumen equivalente aproximadamente (0,95x a 1,05x) de otras partículas de carga.

25

30

Es posible superar o mejorar el problema de la desigualdad de peso empleando partículas no estándar. Por ejemplo, se pueden concebir partículas básicamente huecas de uno o más tipos de cargas no convencionales, así como partículas relativamente ligeras recubiertas de forma que tengan una superficie que incluya uno o más tipos de compuestos de carga no convencionales.

35 En general, las partículas de carga no convencionales pueden tener aproximadamente el mismo tamaño que las cargas convencionales empleadas en los compuestos. En otras palabras, no son necesarias ni partículas extremadamente grandes, como las empleadas en la patente US-5.066.702 previamente mencionada, ni partículas extremadamente pequeñas como las empleadas en la patente US-6.972.307 previamente mencionada. En general, se prefieren partículas relativamente pequeñas tanto para propósitos de refuerzo como para asegurar que un gran número de partículas estén disponibles en la superficie de la banda de rodadura.

40

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

Todos los ingredientes se pueden mezclar con un equipo estándar tal como, por ejemplo, mezcladores Banbury o Brabender. De forma típica, la mezcla se produce en dos o más etapas. Durante la primera etapa (también conocida como etapa de la mezcla madre), de forma convencional, la mezcla empieza a temperaturas de 120°C a 130°C y aumenta hasta que se alcanza la denominada temperatura de caída, de forma convencional, 165°C.

45

Quando una formulación incluye cargas que no sean negro de carbón, a menudo se usa una etapa de molienda separada para la adición separada del(de los) componente(s) de silano. Esta etapa a menudo se realiza a temperaturas similares a, aunque a menudo ligeramente inferiores a, las empleadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, ascendiendo de 90°C a una temperatura de caída de 150°C.

50

Los compuestos de caucho de refuerzo se curan convencionalmente con una cantidad de 0,2 a 5 ppc de uno o más agentes vulcanizantes conocidos como, por ejemplo, sistemas de curado a base de azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes vulcanizantes adecuados, se dirige al lector interesado a una revisión tal como la proporcionada en Kirk-Othmer, *Encyclopedia de Chem. Tech.*, 3ª ed., (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol. 20, págs. 365-468. Los agentes vulcanizantes, aceleradores, etc., se añaden en una etapa de mezclado final. Para evitar la combustión indeseable y/o el inicio prematuro de la vulcanización, esta etapa de mezclado se realiza a menudo a temperaturas más bajas, p. ej., comenzando de 60°C a 65°C y no yendo más allá de 105°-110°C.

55

A continuación se procesa la mezcla compuesta (p. ej., molida) en láminas antes de ser formada en alguna de las variedades de componentes y después vulcanizada, lo que sucede de forma típica a una temperatura de 5°C a 15°C más alta que las temperaturas máximas empleadas durante las etapas de mezclado, lo más habitualmente a 170°C.

- 5 Los siguientes ejemplos ilustrativos no limitativos proporcionan condiciones y materiales detallados que pueden ser útiles en la práctica de la invención que se acaba de describir.

Ejemplos

En todos los ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio secos sellados previamente con cubiertas de septo extraídas y tapones corona perforados bajo una purga de N₂ positiva.

- 10 Todos los ensayos de resonancia magnética nuclear (RMN) se realizaron en un espectrómetro Varian™ de 300 MHz (Varian, Inc.; Palo Alto, California).

Los datos que corresponden a “Caucho combinado” se determinaron usando el procedimiento descrito por J.J. Brennan y col., *Rubber Chem. and Tech.*, **40**, 817 (1967).

- 15 Los ensayos de fluencia en frío se realizaron utilizando un aparato Scott™. Las muestras se prepararon por presión de fundido de 2,5 g de polímero a 100°C, durante 20 minutos, en un molde utilizando una prensa precalentada. Las muestras cilíndricas resultantes, que tenían un grosor uniforme de 12 mm, se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de retirarlas del molde. Las muestras se colocaron individualmente bajo el peso de un peso calibrado de 5 kg. Se realizaron los ensayos durante 30 min para muestras de SBR y 8 min para muestras de polibutadieno (medido desde el momento en que se libera el peso), registrándose el grosor de la muestra en función del tiempo. El grosor de la muestra al concluir el tiempo adecuado (30 min o 8 min) generalmente se considera que es un indicador aceptable de la resistencia de la fluencia en frío.

- 20 Los valores de viscosidad Mooney (ML₁₊₄) se determinaron con un viscosímetro Mooney Alpha Technologies™ (rotor grande) utilizando un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de ensayo de cuatro minutos; las propiedades mecánicas de tracción se determinaron utilizando el procedimiento estándar descrito en ASTM-D412; los datos del efecto Payne ($\Delta G'$, es decir, la diferencia entre G' al 0,25% de tensión y al 14% de tensión) y de histéresis ($\tan \delta$) se obtuvieron a partir de experimentos dinámicos realizados a 60°C y 10 Hz (barrido de deformación) y al 2% de deformación y 10 Hz (barrido de temperatura). Con respecto a las propiedades de tracción, M_y es el módulo con el Y% de elongación, T_b es la resistencia a la tracción en el momento de rotura y E_b es el porcentaje de elongación en el momento de rotura.

- 25 A. Ejemplos comparativos 3, 6, 9, 12, 15 y 18, Ejemplos 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 17, 19 y 20 y Ejemplos de referencia 21-33 (terminadores)

En estos ejemplos, se utilizaron estireno (33% en hexano), hexano, n-butilitio (1,60 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (solución 1,6 M en hexano, almacenada sobre CaH₂) y una solución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) en hexano.

- 35 Los reactivos y materiales de partida comercialmente disponibles incluyeron los siguientes elementos, que se adquirieron todos en Sigma-Aldrich Co. (St. Luis, Misuri) y se usaron sin purificación adicional, salvo que se indique lo contrario en un ejemplo específico: 3,4-dihidroxibenzaldehído, 3,4-dihidroxibenzofenona, imidazol, t-butil(cloro)dimetilsilano, éter dietílico, NH₄Cl, MgSO₄ (anhidro), THF, acetato de etilo, metilaluminoxano (MAO), hidruro de diisobutilaluminio, HMI, cloruro de dietilaluminio, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (DEAB) y fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF).

- 40 Los datos de los ensayos de la mayoría de los Ejemplos se realizaron en composiciones cargadas preparadas según las formulaciones que se muestran a continuación en la

Tabla 1a (óxido de titanio, rutilo),

Tabla 1b (negro de carbón e hidróxido de aluminio),

Tabla 1c (negro de carbón y óxido de titanio) y

Tabla 1d (negro de carbón).

- 45 El óxido de titanio utilizado en estas formulaciones fue TiO₂ estabilizado en alúmina Tronox™ CR-834 con un tamaño de partícula de 0,17 μ m y una gravedad específica de 4,2(Tronox Inc.; Ciudad de Oklahoma, Oklahoma), y el hidróxido de aluminio utilizado fueron partículas de Al(OH)₃ Hydral™ PGA-HD con un diámetro de partícula medio de 1 μ m y una densidad de 2,42 g/cm³ (Almatis, Inc.; Leetsdale, Pensilvania). En estas (y en tablas posteriores similares), N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD) actúa como antioxidante, y 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MBTS), N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS) y N,N'-difenilguanidina (DPG) actúan como aceleradores. El aceite negro es un aceite extensor que contiene una cantidad relativamente baja de compuestos aromáticos policíclicos (PCA).
- 50

Tabla 1a: Formulación del compuesto, titanio

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (ppc)</u>
polímero sintético	100
TiO ₂	116,7
6PPD	1
ácido esteárico	2
<u>Final</u>	
azufre	1,3
ZnO	3
TBBS	1
MBTS	1
DPG	0,5
TOTAL	226,5

Tabla 1b: Formulación del compuesto, negro de carbón e hidróxido de aluminio

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (ppc)</u>
polímero sintético	100
negro de carbón (tipo N339)	25
Al(OH) ₃	33,6
6PPD	1
ácido esteárico	2
<u>Final</u>	
azufre	1,5
ZnO	3
MBTS	1
DPG	0,5
TOTAL	167,6

Tabla 1c: Formulación del compuesto, negro de carbón y titanio

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (ppc)</u>
polímero sintético	100
negro de carbón (tipo N339)	25
TiO ₂	58,3
6PPD	1
ácido esteárico	2
<u>Final</u>	
azufre	1,3
ZnO	3
TBBS	1
MBTS	1
DPG	0,5
TOTAL	193,1

Tabla 1d: Formulación del compuesto, negro de carbón

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (ppc)</u>
polímero sintético	80
poliisopreno	20
negro de carbón (tipo N343)	50
cera	2
6PPD	1
ácido esteárico	2
aceite negro	10
<u>Final</u>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
MBTS	0,5
TBBS	0,5
DPG	0,3
TOTAL	170,3

Ejemplo 1: *Síntesis de 3,4-bis(terc-butildimetilsililoxi)benzofenona*

En un matraz seco bajo nitrógeno se introdujeron 6,0 g de 3,4-dihidroxibenzofenona, 6,3 g de trietilamina, 0,14 g de 4-(dimetilamino)piridina y 30 ml de DMF. A continuación, se añadió una solución de 9,3 g de terc-butil(cloro)dimetilsilano en 30 ml de DMF gota a gota.

La mezcla de reacción se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente antes de verterla en 100 ml de hexano y 30 ml de una solución saturada de NH_4Cl . La fase orgánica se lavó tres veces con porciones de 50 ml de agua y se secó con MgSO_4 anhidro.

A continuación, se eliminó el disolvente, se separó el residuo mediante una columna ultrarrápida de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (85:15 v/v) como eluyente. Se obtuvieron aproximadamente 11,5 g (93% de rendimiento) de un sólido blanco. El análisis espectroscópico de RMN de protón y ^{13}C confirmó que el producto era 3,4-bis(terc-butildimetilsililoxi)benzofenona (BTBDMSBP).

Ejemplo 2: *Síntesis de 3,4-bis(terc-butildimetilsililoxi)benzaldehído*

En un matraz seco bajo nitrógeno se introdujeron 10,0 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, 16,1 g de trietilamina, 0,35 g de 4-(dimetilamino)piridina y 60 ml de DMF. A continuación, se añadió una solución de 24,0 g de terc-butil(cloro)dimetilsilano en 60 ml de DMF gota a gota.

La mezcla de reacción se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente antes de verterla en 200 ml de hexano y 100 ml de una solución saturada de NH_4Cl . La fase orgánica se lavó tres veces con porciones de 100 ml de agua y se secó con MgSO_4 anhidro.

A continuación, se eliminó el disolvente, se separó el residuo mediante una columna ultrarrápida de gel de sílice con hexano/acetato de etilo (95:5 v/v) como eluyente. Se obtuvieron aproximadamente 25,5 g (96% de rendimiento) de un sólido blanco. El análisis espectroscópico de RMN de protón y ^{13}C confirmó que el producto era 3,4-bis(terc-butildimetilsililoxi)benzaldehído (BTBDMSBA).

Ejemplo comparativo 3 y Ejemplos 4-5: *Copolímeros de estireno/butadieno*

A un reactor purgado con N_2 equipado con un agitador se añadieron 1,39 kg de hexano, 0,37 kg de disolución de estireno y 2,27 kg de disolución de butadieno (21,6% en peso en hexano). Se cargó el reactor con 3,19 ml de una solución de n-butilitio, seguido de 1,13 ml de una disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y se dejó continuar la polimerización durante 75 minutos. El cemento polimérico se enfrió a temperatura ambiente antes de enfriarlo rápidamente en isopropanol que contenía 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y luego se secó en tambor. Esto se designa, a continuación, como Ejemplo comparativo 3.

Básicamente, se repitió la polimerización anterior; sin embargo, antes de la coagulación, se añadieron al reactor 6,0 ml de una solución 0,83 M de BTBDMSBP (del Ejemplo 1) en hexano, y el cemento polimérico se agitó

durante otros 30 minutos a 50°C antes de dejarlo enfriar a temperatura ambiente. El cemento polimérico se transfirió a una botella purgada con N₂, a la cual se añadieron 130 ml de una solución de TBAF (0,23 M en THF). La botella se hizo rotar durante 4 horas en un baño de agua a 25°C y luego otros 30 minutos en un baño de agua a 50°C. A continuación, se coaguló el contenido de la botella y se secó en tambor como se ha indicado anteriormente. Esto se especifica en el Ejemplo 4 siguiente.

De nuevo, básicamente se repitió la polimerización, con la excepción de que se utilizaron 2,24 kg de una solución de butadieno de 21,9% en peso. Antes de la coagulación, se añadieron al reactor 4,9 ml de una solución 1,0 M de BTBDMSBA (del Ejemplo 2) en hexano y el cemento polimérico se trató de forma similar al del Ejemplo 4. Esto se designa, a continuación, como Ejemplo 5.

Las propiedades de estos copolímeros de estireno/butadieno se resumen en la siguiente tabla. Los pesos moleculares se determinaron mediante GPC utilizando patrones de SBR, y el contenido de enlaces 1,2 se determinó a partir de espectroscopia ¹H de HMR.

Tabla 2: Propiedades de los polímeros del Ejemplo comparativo 3 y Ejemplos 4-5

	3	4	5
M _n (kg/mol)	109,5	110,0	120,3
M _w /M _n	1,05	1,08	1,12
T _g (°C)	-38,4	-38,4	-39,2
contenido de estireno (%)	21,0	20,9	21,1
contenido de enlace 1,2 (%)	49,1	49,0	48,6

Ejemplos comparativos 6 y 9 y Ejemplos 7-8 y 10-11: *Composiciones cargadas*

Los polímeros del Ejemplo comparativo 3 y Ejemplos 4-5 se utilizaron con la formulación mostrada arriba en la Tabla 1a para proporcionar composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados como Ejemplo comparativo 6 y Ejemplos 7-8 siguientes.

Los mismos polímeros se utilizaron con la formulación anteriormente mostrada en la Tabla 1b para proporcionar composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados como Ejemplo comparativo 9 y Ejemplos 10 y 11 siguientes.

El mezclado de cada compuesto (es decir, composición cargada) se realizó con un mezclador interno Brabender™ de 65 g. Tras la vulcanización a alta presión a temperatura elevada, se determinaron las propiedades físicas de los compuestos, y los resultados se resumen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3: Datos de ensayo de los Ejemplos comparativos 6 y 9 y Ejemplos 7-8 y 10-11:

	6	7	8	9	10	11
<i>Formulación del compuesto</i>	— Tabla 1a —			— Tabla 1b —		
<i>Polímero utilizado (n.º de ejemplo)</i>	3	4	5	3	4	5
Dureza Shore A a 23°C	40,7	48,5	48,8	57,3	58,1	57,4
Recuperación a 50°C	49,8	63,8	64,8	46,0	55,0	55,4
<i>Ensayo de tracción, 23°C</i>						
Módulo, 50% de tensión (MPa)	0,589	1,068	1,108	1,670	1,861	1,804
Módulo, 100% de tensión (MPa)	0,779	1,915	2,034	2,677	3,682	3,649
Módulo, 200% de tensión (MPa)	1,233	4,182	4,783	5,068	7,723	8,021
Módulo, 300% de tensión (MPa)	1,919	5,988	7,115	8,137	12,847	13,115
T _b (MPa)	3,4	6,9	8,4	10,3	16,2	14,9
E _b (%)	415,2	346,3	359,8	354,0	355,7	327,8

	6	7	8	9	10	11
<i>Formulación del compuesto</i>	— Tabla 1a —			— Tabla 1b —		
<i>Polímero utilizado (n.º de ejemplo)</i>	3	4	5	3	4	5
<i>Barrido de temperatura, 10 Hz</i>						
Temp. a pico $\tan \delta$ (°C)	-21,12	-20,36	-20,79	-20,04	-19,41	-19,83
G' a -20°C y 0,20% de tensión (MPa)	50,8	23,3	20,1	104,0	59,6	49,2
<i>Barrido de tensión, 60°C y 10 Hz</i>						
G' al 6,96% de tensión (MPa)	1,34	1,44	1,48	2,12	2,11	2,08
$\tan \delta$ al 6,96% de tensión	0,125	0,0585	0,0557	0,172	0,0835	0,0799

En relación a los Ejemplos comparativos 6 y 9 (controles no funcionalizados), respectivamente, los Ejemplos 7-8 y 10-11 mostraron unos valores de dureza Shore A a temperatura ambiente significativamente mayores, unos valores de recuperación significativamente mayores a 50°C (que corresponden, en general, a la reducción de la histéresis), unas mejores fuerzas de tracción a temperatura ambiente, unos valores de módulo inferiores a -20°C (que corresponden, en general, a una mejor tracción en hielo), unos módulos elásticos mayores a 60°C y una elevada deformación (que corresponde en general a un mejor comportamiento de manipulación) y una pérdida de tangente significativamente menor a 60°C (que corresponde, en general, a una reducción de la histéresis).

Ejemplo comparativo 12 y Ejemplos 13-14: *Copolímeros de estireno/butadieno iniciados funcionalmente*

A un reactor purgado con N₂, equipado con un agitador se añadieron 1,39 kg de hexano, 0,37 kg de disolución de estireno y 2,27 kg de disolución de butadieno (21,6% en peso en hexano). El reactor se cargó con 1,62 ml de HMI 3,0 M en tolueno y 3,19 ml de una solución de n-butilitio seguido de 1,13 ml de solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y se dejó continuar la polimerización durante 60 minutos. El cemento polimérico se enfrió a temperatura ambiente antes de ser enfriado rápidamente y secado en tambor, como se ha descrito previamente. Esto se designa, a continuación, como Ejemplo comparativo 12.

Básicamente, se repitió la polimerización anterior; sin embargo, la polimerización se dejó evolucionar durante 75 minutos a 50°C y, antes de la coagulación, se añadió al reactor 6,0 ml de una solución 0,83 M de BTBDMSBP (del Ejemplo 1) en hexano y el cemento polimérico se agitó durante otros 30 minutos a 50°C antes de dejarlo enfriar a temperatura ambiente. El cemento polimérico se transfirió a una botella purgada con N₂, a la cual se añadieron 130 ml de una solución de TBAF (0,23 M en THF). La botella se hizo rotar durante 4 horas en un baño de agua a 25°C seguido de otros 30 minutos en un baño de agua a 50°C. A continuación, se coaguló el contenido de la botella y se secó en tambor, como se ha descrito anteriormente. Esto se especifica en el Ejemplo 13 siguiente.

La polimerización y el procesado descrito en relación con el Ejemplo 13 básicamente se repitió de nuevo, con la excepción de que se utilizaron 2,24 kg de solución al 21,9% en peso de butadieno y, antes de la coagulación, se añadieron al reactor 4,9 ml de una solución 1,0 M de BTBDMSBA (del Ejemplo 2) en hexano. Esto se especifica en el Ejemplo 14 siguiente.

Las propiedades de estos copolímeros se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 4: Propiedades de los polímeros del Ejemplo comparativo 12 y Ejemplos 13-14

	12	13	14
M _n (kg/mol)	106,4	112,7	116,7
M _w /M _n	1,06	1,14	1,14
T _g (°C)	-38,1	-38,7	-40,6
contenido de estireno (%)	21,8	21,5	20,5
contenido de enlace 1,2 (%)	48,0	48,4	47,7

Ejemplos comparativos 15 y 18 y Ejemplos 16-17 y 19-20: Composiciones cargadas

Los polímeros del Ejemplo comparativo 12 y Ejemplos 13-14 se utilizaron con la formulación mostrada arriba en la Tabla 1c para proporcionar composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados como Ejemplo comparativo 15 y Ejemplos 16-17 siguientes, respectivamente.

Los mismos polímeros se utilizaron con la formulación anteriormente mostrada en la Tabla 1b para proporcionar composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados como Ejemplo comparativo 18 y Ejemplos 19-20 siguientes.

- 5 El mezclado, la vulcanización y los ensayos de estas composiciones cargadas se realizaron de forma similar a aquellas descritas arriba en relación con los Ejemplos comparativos 6 y 9 y los Ejemplos 7-8 y 10-11. Las propiedades físicas se resumen, a continuación, en la Tabla 5.

Tabla 5: Datos de ensayo de los Ejemplos comparativos 15 y 18 y Ejemplos 16-17 y 19-20

	15	16	17	18	19	20
<i>Formulación del compuesto</i>	— Tabla 1c —			— Tabla 1b —		
<i>Polímero utilizado (n.º de ejemplo)</i>	12	13	14	12	13	14
Dureza Shore A a 23°C	53,1	57,1	58,0	55,8	59,3	59,1
Recuperación a 50°C	54,6	60,0	61,0	52,0	56,2	56,4
<i>Ensayo de tracción, 23°C</i>						
Módulo, 50% de tensión (MPa)	1,305	1,691	1,695	1,595	1,943	1,900
Módulo, 100% de tensión (MPa)	2,217	3,390	3,514	2,694	3,793	3,784
Módulo, 200% de tensión (MPa)	5,343	8,367	9,156	5,350	7,899	8,336
Módulo, 300% de tensión (MPa)	9,978	--	--	9,102	13,06	--
T _b (MPa)	12,5	13,7	13,6	10,6	15,6	12,3
E _b (%)	345,1	293,1	270,6	331,4	343,7	274,6
<i>Barrido de temperatura, 10 Hz</i>						
Temp. a pico tan δ (°C)	-22,87	-22,35	-23,59	-19,96	-19,87	-20,05
G' a -20°C y 0,20% de tensión (MPa)	40,7	31,4	22,1	63,1	55,6	34,6
<i>Barrido de tensión, 60°C y 10 Hz</i>						
G' al 6,96% de tensión (MPa)	1,91	2,18	2,08	1,99	2,28	2,18
tan δ al 6,96% de tensión	0,110	0,0741	0,0702	0,115	0,0735	0,0730

Los datos de la Tabla 5 muestran tendencias similares a aquellas que se han visto en relación con la Tabla 3.

Ejemplo de referencia 21: *Síntesis de 3,4-bis(trimetilsililoxi)benzaldehído*

- 10 En un matraz seco se introdujeron 4,83 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, 4,80 g de imidazol y 50 ml de THF bajo nitrógeno. La solución se enfrió hasta -78°C antes de añadir 43,8 ml de una solución 1,6 M de n-butilitio gota a gota.

La mezcla de reacción se calentó hasta alcanzar la temperatura ambiente antes de añadir gota a gota 7,61 g de clorotrimetilsilano y, a continuación, se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a temperatura ambiente.

- 15 Después de que el LiCl precipitara al fondo del matraz, se utilizó inmediatamente el 3,4-bis(trimetilsililoxi)benzaldehído (BTMSBA) 0,33 M como compuesto de terminación en los Ejemplos de referencia 26-27 siguientes.

Ejemplos de referencia 22-27: Cis-1,4-polibutadienos

Se prepararon los catalizadores añadiendo a las botellas secas, con tapón y bajo flujo de N₂ los siguientes ingredientes:

Tabla 6: Ingredientes catalizadores

		A	B	C	D
butadieno en hexano	% en peso	21,4	22,2	21,4	22,2
	cantidad (g)	1,6	3,0	3,6	3,6
MAO (1,51 M), ml		5,96	4,68	5,67	5,67
versatato de neodimio (0,050 M), ml		5,15	4,04	4,90	4,90

	A	B	C	D
hidruro de diisobutilaluminio (1,0 M), ml	5,40	4,24	5,14	5,14
cloruro de dietilaluminio (1,0 M), ml	1,03	0,81	0,98	0,98

Las mezclas se maduraron durante 15 minutos a temperatura ambiente antes de utilizarlas en las siguientes polimerizaciones.

A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,22 kg de hexano y 2,86 kg de disolución de butadieno (21,4% en peso en hexano). El reactor se cargó con la mezcla catalizadora A y la temperatura de la camisa se fijó a 60°C. La polimerización se dejó continuar durante ~60 minutos. El cemento polimérico se enfrió a temperatura ambiente antes de enfriarse rápidamente y secarse en tambor, como se ha descrito previamente. Esto se designa a continuación como Ejemplo de referencia 22.

La polimerización anterior se repitió básicamente tres veces más. En la primera, se utilizaron 1,32 kg de hexano, 2,76 kg de disolución de butadieno (un 22,2% en peso en hexano), así como la mezcla catalizadora B. Esto se designa a continuación como Ejemplo de referencia 23.

En la segunda, se utilizó la mezcla catalizadora C y, antes de la coagulación, se añadió DEAB 0,5 M en tolueno (1,25 ml por 100 g de cemento polimérico) y se dejó reaccionar durante ~30 minutos en un baño de agua a 65°C. Esto se designa a continuación como Ejemplo de referencia 24.

En la tercera, se utilizaron 1,32 kg de hexano, 2,76 kg de disolución de butadieno (22,2% en peso en hexano), así como la mezcla catalizadora D. Tres partes separadas de cemento polimérico se transfirieron a botellas y se trataron como sigue antes de enfriarse rápidamente y de secarse en tambor, como se ha descrito previamente.

Ejemplo de referencia 25: Se añadió BTBMSBA (del Ejemplo 2) 1,0 M en hexano (0,3 ml por 100 g de cemento polimérico) y se dejó reaccionar con el cemento durante ~30 min en un baño de agua a 65°C antes de añadir una disolución de TBAF (1,0 M en THF, 0,7 ml por 100 g de cemento polimérico) y la botella se hizo rotar en un baño de agua a 25°C durante 4 horas.

Ejemplo de referencia 26: Se añadió BTMSBA (del Ejemplo de referencia 21) 0,33 M en hexano (0,91 ml por 100 g de cemento polimérico) y se dejó reaccionar con el cemento ~30 min en un baño de agua a 65°C.

Ejemplo de referencia 27: Se añadió BTMSBA (del Ejemplo de referencia 21) 0,33 M en hexano (0,91 ml por 100 g de cemento polimérico) y se dejó reaccionar con el cemento durante ~30 min en un baño de agua a 65°C antes de añadir una disolución de HCl 1,0 M en isopropanol (1,0 ml por 100 g de cemento polimérico) y la botella se hizo rotar en un baño de agua a 50°C durante 30 min.

Las propiedades de estos polibutadienos se resumen en la siguiente tabla. De nuevo, los pesos moleculares se determinaron mediante CPG, pero la microestructura de los polímeros se determinó mediante análisis espectroscópico IR. Los valores resistencia de fluencia en frío se determinaron como se ha descrito anteriormente.

Tabla 7: Propiedades de los polímeros de los Ejemplos de referencia 22-27

	22	23	24	25	26	27
M _n (kg/mol)	117,8	132,9	117,4	121,3	108,6	120,5
M _w /M _n	2,14	2,18	2,16	2,22	2,49	2,25
ML ₁₊₄ a 100°C	28,2	45,7	27,9	41,6	50,6	33,7
fluencia en frío (mm)	1,94	2,34	1,93	2,62	2,98	2,25
contenido de enlace cis-1,4 (%)	94,8	96,7	94,9	95,2	95,6	95,3
contenido de enlace trans-1,4 (%)	4,6	2,8	4,6	4,3	3,9	4,2
contenido de enlace 1,2 (%)	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5

Ejemplos de referencia 28-33: Composiciones cargadas

Los polímeros de los Ejemplos de referencia 22-27 se utilizaron con la formulación mostrada arriba en la Tabla 1d para proporcionar composiciones a partir de las cuales se prepararon los vulcanizados designados, respectivamente, como Ejemplos de referencia 28-33 siguientes.

El mezclado, la vulcanización y los ensayos de estas composiciones cargadas se realizaron de forma similar a aquellas descritas arriba en relación con los Ejemplos comparativos 6 y 9 y Ejemplos 7-8 y 10-11, con las propiedades físicas resumidas en la siguiente tabla.

Tabla 8: Datos de ensayos de los Ejemplos de referencia 28-33

	28	29	30	31	32	33
<i>Polímero utilizado (n.º de ejemplo)</i>	22	23	24	25	26	27
ML ₁₊₄ a 130°C	53,5	71,2	54,9	70,7	65,0	60,5
<i>Ensayo de tracción, 23°C</i>						
Módulo, 300% de tensión (MPa)	10,48	10,61	10,24	11,27	10,72	10,74
T _b (MPa)	17,87	18,76	14,30	14,01	13,98	14,64
E _b (%)	447	456	383	354	365	377
tan δ a 50°C, 3% de tensión, 15 Hz	0,1315	0,1137	0,1120	0,1013	0,1029	0,1034
Dynastat tan δ, 50°C y 10 Hz	0,1123	0,0993	0,1008	0,0896	0,0885	0,0911

- 5 Los datos de la Tabla 8 muestran, entre otros, que los vulcanizados preparados con cis-1,4-polibutadienos funcionalizados con grupos arilo que incluyen sustituyentes hidroxilo directamente enlazados a átomos de carbono del anillo adyacente (Ejemplos de referencia 31-33) muestran una reducción bastante significativa de tan δ a 50°C (que corresponde a reducciones de la histéresis) en relación con los vulcanizados preparados a partir de polímeros de control no funcionalizados (Ejemplos de referencia 28-29) o incluso a partir de un polímero funcionalizado comparativo (Ejemplo de referencia 30).

B. Ejemplos de referencia 34-50 (iniciadores)

En estos ejemplos se utilizaron soluciones de butadieno (todas en hexano), estireno (33% en hexano), hexano, n-butilitio (n-BuLi, 1,60 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (solución 1,6 M en hexano, almacenado sobre CaH₂) y una solución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.

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

de Sigma-Aldrich Co. - 3,4-dihidroxibenzaldehído (97%), 1,3-propanoditio (99%), ácido *p*-toluensulfónico monohidratado (98,5%), acetato de etilo (99,5%) y 4-di(metilamino)piridina (DMAP, 99%) y

- 20 y de ACROS Organics – cloruro de terc-butildimetilsililo (98%) y TBAF (1 M en THF, que contiene un 5% de agua).

Los ensayos se realizaron en las composiciones cargadas preparadas según las formulaciones que se muestran en las Tablas 9a (una formulación en la que se emplea solo sílice como carga en forma de partícula) y 9b (una formulación en la que se emplea solo negro de carbón como carga en forma de partícula).

Tabla 9a: Composición para vulcanizados, carga de sílice

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (ppc)</u>
polímero sintetizado	80
poli(isopreno) (caucho natural)	20
sílice	52,5
cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilendiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite negro	10
<u>Re-molienda</u>	
sílice	2,5
silano	5

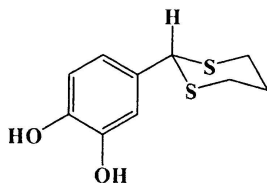
<u>Final</u>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	2,0
<i>N</i> -t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,7
<i>N,N'</i> -difenilguanidina	1,4
TOTAL	183,05

Tabla 9b: Composición para vulcanizados, carga de negro de carbón

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (ppc)</u>
polímero sintetizado	100
negro de carbón (tipo N343)	50
cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilendiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite negro	10
<u>Final</u>	
azufre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	0,5
<i>N</i> -t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,5
<i>N,N'</i> -difenilguanidina	0,3
TOTAL	170,25

Ejemplo de referencia 34: 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)fenil-1,3-ditiano

A un matraz de 500 ml seco provisto de una barra agitadora magnética y un condensador de reflujo se añadieron 8,2 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, 1,6 g de ácido *p*-toluensulfónico monohidratado y 100 ml de THF, seguidos de 6 ml de 1,3-propanoditio en 30 ml de THF. Esta mezcla se calentó a reflujo bajo nitrógeno durante ~12 horas. Después de enfriarla a temperatura ambiente, la mezcla se filtró, el filtrado se lavó dos veces con NaHCO₃ saturado (100 ml) y una vez con una solución saturada de NaCl (100 ml) antes de secarse sobre MgSO₄ anhidro. El disolvente se evaporó y el residuo se purificó utilizando cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 50% en hexano como disolvente de elución. Se obtuvo un producto aceitoso (13,3 g, 99% de rendimiento), y el análisis ¹H y ¹³C RMN en CDCl₃ confirmó que la estructura era



A un matraz de 500 ml seco provisto de una barra agitadora magnética se añadieron 13,3 g de este ditiano, 0,5 g de DMAP, 100 ml de THF y 30 ml de trietilamina, seguido de una adición con jeringa de una solución de 18,7 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 50 ml de THF. Esta mezcla se dejó agitar (bajo nitrógeno) a temperatura ambiente, durante aproximadamente una hora. El sólido se eliminó mediante filtración de la mezcla y el disolvente se evaporó antes de purificar el filtrado utilizando cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 5% en hexano como disolvente de elución. Se obtuvo un sólido blanco (24,9 g, 92% de rendimiento), y el análisis ¹H y ¹³C RMN en CDCl₃ confirmó que este producto era 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)fenil-1,3-ditiano.

Los análogos 3,5-, 2,5-, 2,3-, etc., de 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)fenil-1,3-ditiano pueden prepararse de forma similar utilizando los correspondientes dihidroxibenzaldehídos. Además, puede prepararse 4-(terc-

butildimetilsiloxi)fenil-1,3-ditiano utilizando 4-hidroxibenzaldehído como material de partida. Todos los benzaldehídos pueden obtenerse de un proveedor comercial como, por ejemplo, Sigma-Aldrich.

Ejemplo de referencia 35: BTBDMSBA (alternativa a la síntesis del Ejemplo 2)

- 5 A un matraz de 500 ml seco provisto de una barra agitadora magnética se añadieron 8,2 g de 3,4-dihidroxibenzaldehído, 0,5 g de DMAP, 100 ml de THF y 30 ml de trietilamina, seguido de adición con jeringa de una solución de ~19,0 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 50 ml de THF. Esta mezcla se dejó agitar (bajo nitrógeno) a temperatura ambiente, durante aproximadamente una hora. El sólido se eliminó mediante filtración de la mezcla y el disolvente se evaporó antes de purificar el filtrado utilizando cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 10% en hexano como disolvente de elución. Se obtuvo un semisólido aceitoso
10 ceroso (21,3 g, 97% de rendimiento). El análisis ^1H y ^{13}C RMN confirmó que el producto era BTBDMSBA.

Ejemplo de referencia 36: SBR (control)

- 15 A un reactor purgado con N_2 , equipado con un agitador, se añadieron 1,47 kg de hexano, 0,41 kg de solución de estireno y 2,60 kg de solución de butadieno (20,9% en hexano). Se cargó el reactor con 3,2 ml de una solución de n-BuLi seguida de 1,1 ml de una solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de 30 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a 64°C . Después de 30 minutos más, se vertió el cemento polimérico sobre isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Este polímero se designa como Muestra de referencia 36 en la Tabla 10 siguiente.

Ejemplos de referencia 37-40: 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)fenil-1,3-ditiano como precursor iniciador

- 20 A un reactor purgado con N_2 similar al empleado en el Ejemplo de referencia 36 se añadieron 1,37 kg de hexano, 0,41 kg de solución de estireno y 2,71 kg de solución de butadieno (20,1% en hexano). El reactor se cargó con 5,9 ml de una solución 1,0 M del ditiano del Ejemplo de referencia 34 en hexano seguido de 3,9 ml de una solución de n-BuLi. Tras 5 minutos, se añadieron 1,1 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de 35 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de 67°C .

Después de 30 minutos más, se transfirieron porciones del cemento polimérico a botellas de vidrio y se terminaron con

- 25 Muestras de referencia 37 y 38 - isopropanol,

Muestra de referencia 39 - BTBDMSBA (del Ejemplo de referencia 35), 1,0 M en hexano (usando una relación 1:1 de benzaldehído a átomos de Li), y

Muestra de referencia 40 - SnCl_4 , 0,25 M en hexano (usando una relación 1:1 de Sn a Li).

- 30 Cada muestra se agitó durante 30 minutos más en un baño de agua a 50°C . Los grupos protectores de las muestras 5-7 se hidrolizaron a temperatura ambiente mediante reacción (2 horas) con una solución de TBAF (exceso molar de 20% respecto a la cantidad calculada de grupos protectores).

Cada cemento polimérico se coaguló y se secó como en el Ejemplo de referencia 36.

Las propiedades de los polímeros de los Ejemplos de referencia 36-40 se resumen a continuación en la Tabla 10, donde M_p representa el peso molecular máximo.

- 35 Tabla 10: Propiedades de los polímeros

	36	37	38	39	40
M_n (kg/mol)	134	98	99	102	137
M_p (kg/mol)	144	103	103	103	109
M_w/M_n	1,05	1,11	1,14	1,18	2,18
T_g ($^\circ\text{C}$)	-37,7	-41,0	-41,1	-40,8	-41,4
% de acoplamiento	0	5,0	5,0	14,9	ancho

La Muestra de referencia 39 mostró unos resultados de fluencia en frío excelentes cuando fue sometida al procedimiento de ensayo anteriormente descrito.

Ejemplos de referencia 41-49: Preparación y ensayos de los vulcanizados

- 40 Utilizando las formulaciones de la Tabla 9a y 9b anteriores, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo a partir de las Muestras de referencia 36-40. Los preparados a

partir de la formulación de la Tabla 9a se denominan Ejemplos de referencia 41-45 respectivamente, mientras que los preparados a partir de la formulación de la Tabla 9b se denominan Ejemplos de referencia 46-50 respectivamente. Los compuestos se curaron durante 15 minutos a 171°C.

5 Los resultados del ensayo de barrido de tensión se incluyen en las Tablas 11a y 11b, mientras que los resultados del ensayo de barrido de temperatura se incluyen en las Tablas 12a y 12b.

Tabla 11a: Resultados de los ensayos de barrido de tensión a 60°C, Ejemplos de referencia 41-45

	41 (muestra 36)			42 (muestra 37)			43 (muestra 38)			44 (muestra 39)			45 (muestra 40)		
Tensión (%)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ
0,249	0,0706	8,25	0,0648	7,79	0,0621	3,88	0,0449	3,42	0,0481	3,75					
0,497	0,0859	7,73	0,0790	7,32	0,0676	3,79	0,0475	3,37	0,0514	3,69					
0,745	0,0983	7,26	0,0917	6,87	0,0741	3,69	0,0508	3,32	0,0551	3,63					
0,994	0,1081	6,88	0,1011	6,50	0,0795	3,59	0,0543	3,27	0,0579	3,57					
1,243	0,1155	6,56	0,1082	6,21	0,0840	3,51	0,0573	3,22	0,0605	3,51					
1,491	0,1208	6,30	0,1137	5,97	0,0877	3,43	0,0598	3,17	0,0627	3,46					
1,739	0,1249	6,08	0,1182	5,76	0,0906	3,37	0,0620	3,13	0,0646	3,41					
1,986	0,1282	5,89	0,1217	5,58	0,0930	3,31	0,0639	3,09	0,0662	3,37					
2,238	0,1306	5,72	0,1247	5,42	0,0950	3,25	0,0654	3,05	0,0676	3,34					
2,486	0,1329	5,57	0,1272	5,28	0,0965	3,20	0,0667	3,02	0,0688	3,30					
2,734	0,1345	5,44	0,1292	5,15	0,0979	3,16	0,0678	2,99	0,0696	3,27					
2,982	0,1361	5,32	0,1310	5,03	0,0992	3,12	0,0687	2,96	0,0705	3,23					
3,231	0,1375	5,20	0,1324	4,92	0,1000	3,08	0,0694	2,93	0,0713	3,20					
3,482	0,1385	5,10	0,1338	4,82	0,1007	3,04	0,0699	2,91	0,0718	3,18					
3,729	0,1396	5,00	0,1350	4,73	0,1013	3,01	0,0705	2,88	0,0723	3,15					
3,977	0,1406	4,91	0,1361	4,64	0,1020	2,97	0,0709	2,86	0,0726	3,12					
4,225	0,1412	4,82	0,1368	4,56	0,1024	2,94	0,0713	2,84	0,0730	3,10					
4,477	0,1418	4,74	0,1376	4,48	0,1028	2,91	0,0714	2,82	0,0732	3,08					
4,725	0,1424	4,66	0,1385	4,41	0,1031	2,88	0,0718	2,80	0,0735	3,06					
4,972	0,1430	4,59	0,1391	4,34	0,1033	2,86	0,0718	2,78	0,0736	3,03					
5,469	0,1439	4,46	0,1400	4,21	0,1036	2,81	0,0722	2,74	0,0739	2,99					
5,968	0,1444	4,33	0,1406	4,09	0,1040	2,76	0,0724	2,71	0,0741	2,96					
6,464	0,1448	4,22	0,1412	3,98	0,1042	2,72	0,0724	2,68	0,0742	2,92					
6,964	0,1453	4,11	0,1415	3,88	0,1041	2,68	0,0725	2,65	0,0742	2,89					
7,460	0,1453	4,01	0,1416	3,78	0,1043	2,64	0,0728	2,62	0,0743	2,86					
7,962	0,1455	3,92	0,1418	3,69	0,1043	2,60	0,0727	2,59	0,0741	2,82					
8,458	0,1454	3,84	0,1419	3,61	0,1040	2,57	0,0727	2,57	0,0741	2,80					
8,958	0,1453	3,76	0,1416	3,53	0,1039	2,53	0,0726	2,54	0,0740	2,77					
9,453	0,1452	3,69	0,1415	3,46	0,1036	2,50	0,0726	2,52	0,0737	2,74					
9,950	0,1449	3,61	0,1412	3,39	0,1033	2,47	0,0723	2,49	0,0738	2,71					
10,449	0,1448	3,55	0,1408	3,33	0,1031	2,44	0,0722	2,47	0,0736	2,69					
10,946	0,1444	3,48	0,1405	3,27	0,1028	2,41	0,0721	2,45	0,0734	2,67					
11,446	0,1440	3,42	0,1401	3,21	0,1026	2,39	0,0720	2,43	0,0733	2,64					
11,943	0,1435	3,37	0,1397	3,16	0,1023	2,36	0,0717	2,41	0,0731	2,62					
12,442	0,1433	3,31	0,1393	3,10	0,1020	2,34	0,0717	2,39	0,0730	2,60					

ES 2 619 365 T3

	41 (muestra 36)		42 (muestra 37)		43 (muestra 38)		44 (muestra 39)		45 (muestra 40)	
Tensión (%)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
12,940	0,1427	3,26	0,1390	3,06	0,1017	2,31	0,0715	2,37	0,0727	2,58
13,439	0,1422	3,21	0,1383	3,01	0,1013	2,29	0,0713	2,35	0,0726	2,56
13,933	0,1416	3,16	0,1377	2,96	0,1011	2,27	0,0712	2,33	0,0724	2,53
14,432	0,1415	3,12	0,1373	2,92	0,1008	2,24	0,0710	2,31	0,0722	2,51

Tabla 11b: Resultados de los ensayos de barrido de tensión a 60°C, Ejemplos de referencia 46-50

	46 (muestra 36)		47 (muestra 37)		48 (muestra 38)		49 (muestra 39)		50 (muestra 40)	
Tensión (%)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,249	0,1046	5,72	0,0936	5,60	0,0872	3,36	0,0663	3,16	0,0702	3,18
0,497	0,1336	5,23	0,1176	5,20	0,0920	3,27	0,0706	3,10	0,0726	3,12
0,746	0,1584	4,81	0,1393	4,83	0,1000	3,18	0,0758	3,04	0,0769	3,07
0,995	0,1769	4,48	0,1584	4,51	0,1096	3,09	0,0819	2,98	0,0810	3,02
1,243	0,1902	4,22	0,1705	4,27	0,1155	3,01	0,0857	2,92	0,0848	2,96
1,490	0,1999	4,01	0,1805	4,07	0,1197	2,94	0,0899	2,88	0,0890	2,92
1,741	0,2070	3,85	0,1880	3,90	0,1239	2,89	0,0922	2,84	0,0924	2,87
1,987	0,2124	3,70	0,1950	3,75	0,1286	2,83	0,0949	2,79	0,0945	2,83
2,238	0,2163	3,58	0,1990	3,63	0,1313	2,78	0,0972	2,76	0,0973	2,79
2,485	0,2191	3,47	0,2024	3,53	0,1333	2,74	0,0994	2,73	0,0997	2,75
2,736	0,2211	3,38	0,2055	3,43	0,1352	2,70	0,1010	2,70	0,1020	2,72
2,984	0,2224	3,30	0,2073	3,35	0,1370	2,66	0,1019	2,67	0,1038	2,69
3,234	0,2232	3,22	0,2090	3,27	0,1381	2,63	0,1030	2,65	0,1049	2,66
3,481	0,2235	3,15	0,2094	3,21	0,1391	2,60	0,1035	2,62	0,1069	2,63
3,732	0,2237	3,09	0,2101	3,15	0,1390	2,58	0,1041	2,60	0,1080	2,61
3,978	0,2235	3,04	0,2111	3,09	0,1412	2,55	0,1048	2,58	0,1088	2,58
4,227	0,2232	2,99	0,2111	3,04	0,1408	2,52	0,1049	2,56	0,1100	2,56
4,479	0,2226	2,94	0,2099	2,99	0,1415	2,50	0,1051	2,55	0,1102	2,54
4,723	0,2219	2,90	0,2096	2,95	0,1416	2,48	0,1056	2,53	0,1115	2,52
4,972	0,2212	2,86	0,2101	2,91	0,1418	2,46	0,1045	2,51	0,1123	2,50
5,474	0,2194	2,78	0,2093	2,83	0,1414	2,42	0,1053	2,49	0,1127	2,46
5,970	0,2174	2,72	0,2072	2,77	0,1415	2,39	0,1054	2,46	0,1128	2,43
6,471	0,2153	2,66	0,2055	2,71	0,1415	2,36	0,1049	2,43	0,1135	2,40
6,965	0,2131	2,61	0,2025	2,66	0,1400	2,33	0,1041	2,41	0,1139	2,37
7,468	0,2109	2,56	0,2031	2,61	0,1396	2,30	0,1040	2,39	0,1130	2,34
7,964	0,2086	2,51	0,1988	2,57	0,1375	2,28	0,1031	2,37	0,1132	2,32
8,467	0,2066	2,47	0,1969	2,53	0,1383	2,26	0,1018	2,35	0,1130	2,30
8,958	0,2045	2,44	0,1959	2,49	0,1369	2,24	0,1020	2,34	0,1125	2,28
9,457	0,2025	2,40	0,1943	2,46	0,1360	2,22	0,1014	2,32	0,1122	2,26
9,951	0,2004	2,37	0,1909	2,43	0,1346	2,20	0,1005	2,30	0,1126	2,24
10,451	0,1986	2,34	0,1896	2,39	0,1345	2,18	0,0989	2,29	0,1115	2,22
10,950	0,1966	2,31	0,1879	2,37	0,1340	2,17	0,0991	2,28	0,1105	2,20

ES 2 619 365 T3

	46 (muestra 36)		47 (muestra 37)		48 (muestra 38)		49 (muestra 39)		50 (muestra 40)	
Tensión (%)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
11,446	0,1949	2,29	0,1859	2,34	0,1336	2,15	0,0970	2,27	0,1104	2,19
11,947	0,1933	2,26	0,1838	2,32	0,1321	2,14	0,0970	2,25	0,1098	2,17
12,452	0,1915	2,24	0,1825	2,29	0,1307	2,12	0,0964	2,24	0,1094	2,16
12,949	0,1900	2,22	0,1803	2,27	0,1298	2,11	0,0964	2,23	0,1088	2,15
13,441	0,1885	2,19	0,1796	2,25	0,1296	2,10	0,0957	2,22	0,1084	2,13
13,944	0,1869	2,17	0,1777	2,23	0,1278	2,08	0,0953	2,21	0,1079	2,12
14,435	0,1855	2,15	0,1764	2,21	0,1286	2,07	0,0947	2,20	0,1070	2,11

Tabla 12a: Resultados (tan δ) de los ensayos de barrido de temperatura a 2% de tensión, Ejemplos de referencia 41-45

Temp. (°C)	41 (muestra 36)	42 (muestra 37)	43 (muestra 38)	44 (muestra 39)	45 (muestra 40)
-80,20	0,0187	0,0207	0,0201	0,0205	0,0324
-74,01	0,0185	0,0201	0,0199	0,0195	0,0243
-70,05	0,0191	0,0208	0,0209	0,0203	0,0234
-66,01	0,0209	0,0231	0,0230	0,0225	0,0245
-59,99	0,0308	0,0365	0,0373	0,0351	0,0345
-55,97	0,0502	0,0601	0,0608	0,0569	0,0547
-50,01	0,0829	0,0929	0,0829	0,0843	0,0848
-45,99	0,0901	0,1047	0,0950	0,1003	0,0987
-39,97	0,1239	0,1740	0,1882	0,1989	0,1851
-36,00	0,2060	0,3244	0,3500	0,3656	0,3425
-30,00	0,5200	0,7187	0,7458	0,7452	0,7535
-25,98	0,7445	0,7871	0,8235	0,8275	0,8960
-19,99	0,5936	0,5287	0,5819	0,6278	0,6999
-16,00	0,4247	0,3918	0,4339	0,4885	0,5450
-9,95	0,2718	0,2666	0,2951	0,3404	0,3766
-4,94	0,3203	0,3359	0,3527	0,3707	0,3752
0,07	0,2603	0,2796	0,2890	0,2958	0,2903
5,07	0,2203	0,2395	0,2443	0,2415	0,2300
10,04	0,1943	0,2120	0,2140	0,2029	0,1890
15,10	0,1767	0,1931	0,1931	0,1755	0,1605
20,10	0,1655	0,1801	0,1782	0,1551	0,1402
25,09	0,1569	0,1700	0,1665	0,1389	0,1252
30,01	0,1509	0,1622	0,1575	0,1258	0,1133
35,15	0,1457	0,1558	0,1503	0,1154	0,1036
40,07	0,1407	0,1492	0,1430	0,1058	0,0952
45,14	0,1351	0,1429	0,1357	0,0985	0,0883
50,10	0,1303	0,1375	0,1294	0,0916	0,0821
55,07	0,1265	0,1329	0,1237	0,0864	0,0774
60,12	0,1228	0,1290	0,1199	0,0828	0,0738
65,09	0,1192	0,1256	0,1161	0,0799	0,0710

ES 2 619 365 T3

Temp. (°C)	41 (muestra 36)	42 (muestra 37)	43 (muestra 38)	44 (muestra 39)	45 (muestra 40)
70,10	0,1156	0,1220	0,1131	0,0771	0,0686
75,10	0,1128	0,1189	0,1101	0,0751	0,0661
80,06	0,1097	0,1160	0,1074	0,0735	0,0640
85,10	0,1072	0,1134	0,1046	0,0714	0,0623
90,13	0,1046	0,1109	0,1024	0,0699	0,0606
95,11	0,1026	0,1090	0,0997	0,0687	0,0590
100,12	0,1002	0,1072	0,0974	0,0672	0,0579

Tabla 12b: Resultados (tan δ) de los ensayos de barrido de temperatura a 2% de tensión, Ejemplos de referencia 46-50

Temp. (°C)	46 (muestra 36)	47 (muestra 37)	48 (muestra 38)	49 (muestra 39)	50 (muestra 40)
-78,44	0,0182	0,0187	0,0165	0,0159	0,0187
-74,09	0,0170	0,0165	0,0158	0,0154	0,0173
-70,14	0,0167	0,0164	0,0160	0,0158	0,0170
-64,26	0,0168	0,0169	0,0168	0,0164	0,0176
-60,66	0,0169	0,0177	0,0173	0,0171	0,0185
-56,74	0,0180	0,0190	0,0189	0,0186	0,0200
-50,59	0,0213	0,0240	0,0243	0,0244	0,0250
-44,91	0,0309	0,0428	0,0440	0,0487	0,0462
-40,68	0,0489	0,0921	0,0970	0,1099	0,1025
-35,00	0,1647	0,3453	0,3715	0,4101	0,3844
-30,72	0,3787	0,6395	0,6771	0,7364	0,7090
-24,91	0,7538	0,7431	0,8122	0,8955	0,9322
-19,25	0,6686	0,5047	0,5749	0,6696	0,7222
-14,94	0,5007	0,3779	0,4447	0,5288	0,5718
-11,06	0,3779	0,2922	0,3472	0,4211	0,4543
-9,02	0,3269	0,2580	0,3082	0,3707	0,4036
-3,77	0,4069	0,3582	0,3678	0,3744	0,3829
1,09	0,3381	0,3070	0,3021	0,2904	0,2900
5,75	0,2935	0,2723	0,2583	0,2352	0,2304
10,52	0,2640	0,2525	0,2308	0,2005	0,1932
15,45	0,2485	0,2409	0,2142	0,1776	0,1690
20,34	0,2398	0,2338	0,2027	0,1609	0,1535
25,38	0,2341	0,2298	0,1942	0,1505	0,1424
30,21	0,2303	0,2274	0,1892	0,1404	0,1342
35,17	0,2277	0,2247	0,1829	0,1323	0,1272
40,28	0,2241	0,2213	0,1767	0,1239	0,1203
45,51	0,2194	0,2154	0,1706	0,1173	0,1140
50,51	0,2133	0,2093	0,1642	0,1112	0,1088
55,07	0,2076	0,2038	0,1594	0,1063	0,1045
59,99	0,2034	0,1995	0,1550	0,1026	0,1011
64,91	0,2004	0,1954	0,1507	0,0986	0,0975
70,23	0,1954	0,1921	0,1477	0,0953	0,0950
75,01	0,1917	0,1887	0,1442	0,0926	0,0940

Temp. (°C)	46 (muestra 36)	47 (muestra 37)	48 (muestra 38)	49 (muestra 39)	50 (muestra 40)
80,03	0,1890	0,1851	0,1414	0,0900	0,0899
85,19	0,1850	0,1815	0,1368	0,0878	0,0871
90,21	0,1807	0,1784	0,1343	0,0858	0,0852
95,18	0,1767	0,1735	0,1306	0,0830	0,0825

Las Tablas 11a, 11b, 12a y 12b muestran que los vulcanizados que emplean interpolímeros SBR iniciados mediante iniciador funcional presentan reducciones significativas de la histéresis con respecto a los compuestos que emplean un SBR de control iniciado mediante n-BuLi y que este efecto se mejora cuando también está presente un grupo funcional que resulta de una funcionalización terminal y/o se han hidrolizado los grupos protectores para proporcionar grupos hidroxilo. Unas tendencias positivas similares se pueden ver en los datos de G' de las Tablas 11a y 11b.

5

Se obtuvo un conjunto más completo de datos de comportamiento físico para los Ejemplos de referencia 41, 43-44, 46 y 48-49. Estos datos se resumen a continuación en la Tabla 13.

Tabla 13: Propiedades de compuestos y vulcanizados

	41	43	44	46	48	49
<i>polímero sintético (n.º de muestra)</i>	36	38	39	36	38	39
<u>MDR2000 a 171°C (final)</u>						
ML (kg•cm)	1,81	1,60	2,96	0,82	1,55	2,98
MH (kg•cm)	23,27	21,98	22,58	16,64	18,05	18,24
t ₉₀ (min)	7,32	4,82	4,29	5,88	6,72	8,16
ML ₁₊₄ a 100°C (final)	17,0	33,3	88,1	21,3	45,2	104,0
<u>Tracción a 23°C (final, no curado)</u>						
M ₅₀ (MPa)	1,84	1,44	1,40	1,74	1,52	1,62
M ₃₀₀ (MPa)	11,86	13,80	15,45	11,51	14,78	18,35
T _b (MPa)	12,0	17,2	17,1	18,0	21,1	21,2
E _b (%)	328	341	332	471	387	358
<u>Tracción a 100°C (final, no curado)</u>						
M ₅₀ (MPa)	1,71	1,45	1,48	1,36	1,45	1,53
M ₂₀₀ (MPa)	6,43	7,25	6,69	5,90	7,66	8,82
T _b (MPa)	6,8	7,5	6,8	8,4	10,1	10,3
E _b (%)	196	201	183	278	270	225
<u>Barrido de tensión (60°C, 10 Hz, final)</u>						
G' al 5% de tensión (MPa)	4,502	2,855	2,778	2,880	2,903	2,513
G'' al 5% de tensión (MPa)	0,698	0,295	0,199	0,683	0,610	0,263
tan δ	0,1550	0,1033	0,0718	0,2373	0,2099	0,1045
ΔG' (MPa)	5,304	1,617	1,091	3,939	1,279	0,956
<u>Barrido de temp. (2% de tensión, 10 Hz, final)</u>						
G' a 0°C (MPa)	14,930	10,029	8,704	15,808	11,632	8,390
G' a 0°C (MPa)	4,783	2,904	2,593	6,110	3,685	2,645
tan δ a 0°C (MPa)	0,3183	0,2895	0,2976	0,3844	0,3152	0,3127
G' a 60°C (MPa)	7,391	5,511	5,082	6,061	4,946	4,233
G' a 60°C (MPa)	1,029	0,662	0,421	1,355	0,767	0,437
tan δ a 60°C (MPa)	0,1392	0,1199	0,0829	0,2236	0,1551	0,1031
<u>Dynastat (60°C, final)</u>						
tan δ	0,1161	0,0829	0,0553	0,2129	0,1285	0,0943
Caucho combinado (%)	18,4	32,6	43,9	5,4	22,2	43,6

C. Ejemplos de referencia 51-87 (monómeros)

En estos ejemplos, las soluciones de butadieno (todas en hexano), la solución de estireno (33% en hexano), el hexano, el n-butililitio (n-BuLi, 1,60 M en hexano), el 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (solución 1,6 M en hexano, almacenado sobre CaH₂) y la solución de BHT en hexano que se utilizaron provenían del inventario del almacén.

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

de Sigma-Aldrich Co. - 2,3-dihidroxibenzaldehído (97%), 3,4-dihidroxibenzaldehído (97%), 3,5-dihidroxibenzaldehído (98%), 2,5-dihidroxibenzaldehído (98%), 3,4,5-trihidroxibenzaldehído monohidratado (98%), bromuro de metiltrifenilfosfenio (MTP-Br, 98%), acetato de etilo (99,5%) y DMAP (99%),

- 10 y de ACROS Organics - cloruro de terc-butildimetilsililo (98%) y TBAF (1 M en THF que contiene un 5% de agua).

La cromatografía en columna se realizó utilizando sorbente de gel de sílice de malla 200-425 (Fisher Scientific; Pittsburgh, Pensilvania). La cromatografía en capa fina se realizó sobre placas cromatográficas obtenidas de Sigma-Aldrich.

- 15 Los ensayos se realizaron sobre vulcanizados preparados a partir de los compuestos de caucho, según las formulaciones que se muestran en las Tablas 9a y 9b (véase arriba).

Ejemplo de referencia 51: Síntesis de 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)estireno

- 20 A una solución agitada y fría (0°C) de 23,2 g MTP-Br en 100 ml de THF seco bajo nitrógeno se añadieron, gota a gota, 40,6 ml de una solución de n-BuLi. Tras 15 minutos, una solución de 22,3 g de BTBDMSBA (del Ejemplo de referencia 35) en 30 ml de THF se añadió gota a gota mediante una jeringa. La suspensión amarilla resultante se agitó durante ~4 horas antes de tratarse con NH₄Cl. Esta solución se filtró y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 5% en hexano como disolvente de elución, lo que dio lugar a la recogida de ~20,6 g (94% de rendimiento) de un aceite incoloro. El análisis de ¹H y ¹³C RMN confirmó que el compuesto era 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)estireno (DTBDMSOS).

Ejemplo de referencia 52: SBR (control)

- 25 A un reactor purgado con N₂, equipado con un agitador, se añadieron 0,81 kg de hexano, 0,21 kg de disolución de estireno y 1,20 kg de disolución de butadieno (22,6% en hexano). Se cargó el reactor con ~1,9 ml de una solución de n-BuLi seguida de 0,55 ml de una disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de 30 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de 59°C.

- 30 Después de 30 minutos más, el cemento polimérico se vertió en gotas sobre isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor. Este polímero se designa como Muestra de referencia 52 en la Tabla 14 siguiente.

Ejemplos de referencia 53-55: Interpolímeros que incluyen unidades de 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)estireno

- 35 Se realizaron una serie de polimerizaciones en un reactor purgado con N₂ similar al del Ejemplo de referencia 53 en mezclas que incluían 0,81 kg de hexano, 0,21 kg de solución de estireno y 1,20 kg de solución de butadieno (22,6% en hexano). Las mezclas se diferenciaban por las cantidades de DTBDMSOS (1,0 M en hexano) y de solución n-BuLi empleadas, concretamente,

53 - 2,6 ml de solución de DTBDMSOS y 2,01 ml de iniciador,

54 - 9,2 ml de solución de DTBDMSOS y 1,92 ml de iniciador y

55 - 14,3 ml de solución de DTBDMSOS y 1,80 ml de iniciador.

- 40 A cada mezcla también se añadieron 0,55 ml de una solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C para cada una, y la temperatura del lote alcanzó un máximo, respectivamente, a 56°C (tras 32 minutos), 57°C (tras 30 minutos), y 56°C (tras 30 minutos). Se añadió suficiente solución de TBAF de forma que la relación de TBAF respecto a DTBDMSOS para cada una fuera 6:5, y estas mezclas se agitaron a temperatura ambiente durante 2 horas cada una.

- 45 Cada uno de los cementos poliméricos se vertió sobre isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor. Estos polímeros se designan como muestras 53-55 en la Tabla 14 siguiente.

Tabla 14: Propiedades de los polímeros

	52	53	54	55
M _n (kg/mol)	107	102	108	119

	52	53	54	55
M _p (kg/mol)	112	105	111	122
M _w /M _n	1,03	1,05	1,06	1,08
T _g (°C)	-32,5	-33,2	-31,5	-30,2
% de acoplamiento	1,41	3,05	4,90	7,10

Ejemplos de referencia 56-58: Interpolímeros que incluyen bloque de 3,4-di(terc-butildimetilsiloxi)estireno

- 5 A un reactor purgado con N₂ similar al del Ejemplo de referencia 52 se añadieron 1,55 kg de hexano, 0,41 kg de solución de estireno y 2,52 kg de solución de butadieno (21,6% en hexano). Se cargó el reactor con 3,3 ml de una solución de n-BuLi seguido de 1,1 ml de una solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de 30 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de 63°C.

Después de 30 minutos más, se transfirieron porciones del cemento polimérico a botellas de vidrio. Se añadieron varias cantidades de solución de DTBDMSOS para obtener, respectivamente, relaciones 1:1, 3:1 y 5:1 de DTBDMSOS respecto a átomos de Li. Estas mezclas se agitaron durante 40 minutos más en un baño de agua a 50°C.

- 10 Se añadió solución de TBAF de forma que la relación de TBAF respecto a DTBDMSOS para cada una fuera 6:5, y estas mezclas se agitaron a temperatura ambiente durante 2 horas cada una.

Cada uno de los cementos poliméricos se vertió sobre isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Ejemplo de referencia 59: Ensayo de fluencia en frío

Las muestras de ensayo se prepararon y se ensayaron como se ha descrito arriba.

- 15 Los resultados de los ensayos indicaron que la muestra preparada a partir del polímero del Ejemplo de referencia 53 fue casi idéntica en el comportamiento de fluencia en frío que la muestra preparada a partir del polímero del Ejemplo de referencia 52, mientras que las muestras preparadas a partir de los polímeros de los Ejemplos de referencia 54 y 56-58 fueron todas significativamente mejores (1,5x hasta 3,5x superiores) que las muestras preparadas a partir del polímero del Ejemplo de referencia 52, siendo los interpolímeros en bloque mejores que los interpolímeros aleatorios.

Ejemplos de referencia 60-67: Preparación y ensayos de los vulcanizados

- 20 Utilizando las formulaciones de la Tabla 9a y 9b anteriores, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo a partir de las Muestras de referencia 52-55. Los preparados a partir de la formulación de la Tabla 9a se especifican como Ejemplos de referencia 60-63 respectivamente, mientras que los preparados a partir de la formulación de la Tabla 9b se especifican como Ejemplos de referencia 64-67 respectivamente. Los vulcanizados se prepararon curando estos compuestos durante 15 minutos a 171°C.
- 25 Los datos del ensayo de barrido de tensión se tabulan en las Tablas 15a (tanto G' como tan δ) y 15b (solo tan δ), mientras que los resultados del ensayo de barrido de temperatura se tabulan en las Tablas 16a y 16b.

Tabla 15a: Resultados de los ensayos de barrido de tensión (60°C, 10 Hz), Ejemplos de referencia 60-63

Tensión (%)	60 (muestra 52)		61 (muestra 53)		62 (muestra 54)		63 (muestra 55)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,249	0,0805	7,89	0,0868	7,28	0,0796	5,42	0,0714	5,32
0,497	0,0983	7,32	0,1066	6,70	0,0920	5,15	0,0808	5,11
0,746	0,1136	6,80	0,1232	6,21	0,1049	4,86	0,0914	4,89
0,994	0,1248	6,39	0,1348	5,82	0,1152	4,62	0,0998	4,70
1,243	0,1331	6,07	0,1428	5,53	0,1227	4,43	0,1064	4,53
1,491	0,1395	5,80	0,1485	5,29	0,1287	4,27	0,1113	4,39
1,739	0,1446	5,57	0,1527	5,09	0,1330	4,13	0,1152	4,28
1,988	0,1486	5,38	0,1558	4,92	0,1365	4,01	0,1182	4,17
2,237	0,1518	5,21	0,1580	4,78	0,1391	3,90	0,1204	4,08
2,486	0,1542	5,06	0,1597	4,65	0,1415	3,81	0,1223	3,99
2,735	0,1564	4,93	0,1609	4,53	0,1432	3,73	0,1240	3,92
2,984	0,1583	4,80	0,1618	4,43	0,1444	3,66	0,1250	3,85

Tensión (%)	60 (muestra 52)		61 (muestra 53)		62 (muestra 54)		63 (muestra 55)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
3,233	0,1597	4,69	0,1624	4,34	0,1457	3,59	0,1259	3,79
3,482	0,1609	4,59	0,1628	4,25	0,1465	3,52	0,1267	3,73
3,731	0,1621	4,49	0,1631	4,18	0,1471	3,47	0,1273	3,67
3,976	0,1629	4,40	0,1631	4,10	0,1479	3,41	0,1277	3,62
4,225	0,1637	4,32	0,1630	4,04	0,1480	3,36	0,1279	3,58
4,474	0,1644	4,24	0,1629	3,97	0,1483	3,31	0,1280	3,53
4,723	0,1650	4,17	0,1628	3,92	0,1487	3,27	0,1282	3,49
4,973	0,1652	4,10	0,1627	3,86	0,1489	3,23	0,1283	3,45
5,470	0,1660	3,97	0,1622	3,76	0,1490	3,15	0,1284	3,37
5,967	0,1665	3,86	0,1614	3,67	0,1490	3,07	0,1284	3,30
6,466	0,1666	3,75	0,1605	3,58	0,1490	3,01	0,1283	3,24
6,965	0,1667	3,65	0,1599	3,50	0,1488	2,95	0,1280	3,18
7,465	0,1667	3,56	0,1591	3,43	0,1485	2,89	0,1277	3,12
7,958	0,1666	3,48	0,1583	3,36	0,1483	2,84	0,1273	3,06
8,458	0,1663	3,40	0,1573	3,30	0,1479	2,79	0,1270	3,01
8,955	0,1660	3,32	0,1565	3,24	0,1475	2,74	0,1264	2,97
9,454	0,1656	3,26	0,1558	3,18	0,1470	2,69	0,1259	2,92
9,954	0,1654	3,19	0,1550	3,13	0,1465	2,65	0,1254	2,88
10,451	0,1648	3,13	0,1542	3,07	0,1460	2,61	0,1251	2,84
10,950	0,1643	3,07	0,1533	3,03	0,1455	2,57	0,1246	2,80
11,445	0,1637	3,02	0,1527	2,98	0,1450	2,53	0,1240	2,76
11,943	0,1633	2,97	0,1520	2,93	0,1444	2,50	0,1235	2,72
12,441	0,1627	2,92	0,1512	2,89	0,1440	2,47	0,1230	2,69
12,940	0,1622	2,87	0,1505	2,85	0,1433	2,43	0,1224	2,66
13,437	0,1616	2,83	0,1497	2,81	0,1429	2,40	0,1220	2,63
13,936	0,1611	2,78	0,1493	2,77	0,1424	2,37	0,1214	2,59
14,435	0,1604	2,74	0,1485	2,74	0,1418	2,35	0,1209	2,57

Tabla 15b: tan δ , barrido de tensión (60°C, 10 Hz), Ejemplos de referencia 64-67

Tensión (%)	64 (muestra 52)	65 (muestra 53)	66 (muestra 54)	67 (muestra 55)
0,249	0,1214	0,1169	0,1135	0,1012
0,497	0,1564	0,1460	0,1302	0,1063
0,746	0,1856	0,1724	0,1466	0,1140
0,995	0,2070	0,1921	0,1599	0,1214
1,243	0,2219	0,2057	0,1703	0,1275
1,492	0,2328	0,2154	0,1783	0,1330
1,741	0,2406	0,2223	0,1840	0,1377
1,988	0,2462	0,2270	0,1886	0,1411
2,238	0,2502	0,2302	0,1922	0,1442
2,486	0,2531	0,2322	0,1945	0,1467
2,737	0,2550	0,2335	0,1965	0,1487

Tensión (%)	64 (muestra 52)	65 (muestra 53)	66 (muestra 54)	67 (muestra 55)
2,984	0,2561	0,2341	0,1978	0,1501
3,234	0,2566	0,2341	0,1986	0,1514
3,481	0,2566	0,2336	0,1991	0,1525
3,732	0,2567	0,2330	0,1997	0,1530
3,978	0,2561	0,2320	0,1996	0,1537
4,230	0,2551	0,2309	0,1995	0,1540
4,477	0,2545	0,2298	0,1992	0,1545
4,728	0,2534	0,2285	0,1990	0,1544
4,975	0,2521	0,2273	0,1985	0,1545
5,474	0,2498	0,2244	0,1973	0,1543
5,970	0,2472	0,2218	0,1961	0,1539
6,469	0,2447	0,2190	0,1942	0,1533
6,967	0,2421	0,2161	0,1929	0,1527
7,464	0,2397	0,2136	0,1912	0,1518
7,964	0,2372	0,2112	0,1896	0,1512
8,462	0,2345	0,2087	0,1878	0,1501
8,961	0,2319	0,2064	0,1864	0,1491
9,460	0,2299	0,2043	0,1851	0,1483
9,958	0,2278	0,2022	0,1834	0,1475
10,452	0,2254	0,2004	0,1821	0,1467
10,950	0,2233	0,1985	0,1807	0,1460
11,449	0,2216	0,1968	0,1795	0,1451
11,948	0,2197	0,1949	0,1781	0,1442
12,445	0,2180	0,1935	0,1771	0,1435
12,942	0,2161	0,1918	0,1759	0,1427
13,441	0,2147	0,1906	0,1749	0,1420
13,939	0,2132	0,1892	0,1734	0,1413
14,438	0,2116	0,1879	0,1726	0,1407

Tabla 16a: $\tan \delta$, barrido de temperatura (5% de tensión, 10 Hz), Ejemplos de referencia 60-63

Temp. (°C)	60 (muestra 52)	61 (muestra 53)	62 (muestra 54)	63 (muestra 55)
-77,92	0,0168	0,0226	0,0206	0,0230
-75,91	0,0165	0,0209	0,0195	0,0212
-73,94	0,0166	0,0209	0,0191	0,0205
-71,98	0,0171	0,0209	0,0190	0,0200
-69,80	0,0179	0,0211	0,0194	0,0203
-68,27	0,0189	0,0215	0,0205	0,0211
-66,16	0,0210	0,0228	0,0223	0,0230
-64,04	0,0241	0,0249	0,0253	0,0260
-62,31	0,0291	0,0289	0,0305	0,0312
-60,44	0,0368	0,0352	0,0379	0,0389
-58,35	0,0467	0,0435	0,0473	0,0491

Temp. (°C)	60 (muestra 52)	61 (muestra 53)	62 (muestra 54)	63 (muestra 55)
-56,51	0,0578	0,0533	0,0575	0,0597
-54,48	0,0680	0,0628	0,0653	0,0679
-52,33	0,0743	0,0691	0,0687	0,0702
-50,59	0,0768	0,0714	0,0682	0,0683
-48,66	0,0766	0,0718	0,0668	0,0657
-46,40	0,0759	0,0724	0,0663	0,0639
-44,63	0,0761	0,0744	0,0675	0,0643
-42,05	0,0782	0,0789	0,0714	0,0667
-40,61	0,0819	0,0860	0,0776	0,0719
-36,56	0,1021	0,1158	0,1035	0,0932
-32,74	0,1559	0,1897	0,1642	0,1413
-29,01	0,2822	0,3446	0,2897	0,2532
-24,84	0,5075	0,5866	0,5075	0,4396
-21,01	0,7268	0,7533	0,7246	0,6818
-17,14	0,7282	0,6740	0,7437	0,7662
-13,05	0,5616	0,4965	0,5906	0,6443
-9,04	0,4140	0,3637	0,4416	0,4868
1,41	0,3629	0,3188	0,3772	0,3918
10,85	0,2587	0,2308	0,2658	0,2667
20,29	0,2102	0,1906	0,2134	0,2060
30,48	0,1857	0,1710	0,1838	0,1729
40,67	0,1693	0,1591	0,1659	0,1522
50,36	0,1567	0,1476	0,1503	0,1353
60,34	0,1470	0,1378	0,1388	0,1229
70,43	0,1386	0,1300	0,1302	0,1141
80,16	0,1304	0,1240	0,1219	0,1066
90,55	0,1240	0,1172	0,1149	0,1005
99,96	0,1174	0,1111	0,1097	0,0947

Tabla 16b: tan δ , barrido de temperatura (5% de tensión, 10 Hz), Ejemplos de referencia 64-67

Temp. (°C)	64 (muestra 52)	65 (muestra 53)	66 (muestra 54)	67 (muestra 55)
-78,11	0,0210	0,0204	0,0194	0,0180
-75,94	0,0195	0,0189	0,0183	0,0168
-73,97	0,0189	0,0181	0,0176	0,0163
-71,98	0,0185	0,0176	0,0174	0,0158
-69,72	0,0183	0,0173	0,0170	0,0156
-67,90	0,0180	0,0172	0,0170	0,0155
-66,24	0,0177	0,0169	0,0166	0,0154
-64,22	0,0176	0,0170	0,0166	0,0156
-62,13	0,0175	0,0170	0,0165	0,0157
-60,44	0,0171	0,0166	0,0163	0,0158
-58,48	0,0171	0,0167	0,0166	0,0158

Temp. (°C)	64 (muestra 52)	65 (muestra 53)	66 (muestra 54)	67 (muestra 55)
-56,46	0,0171	0,0168	0,0165	0,0160
-54,62	0,0171	0,0170	0,0169	0,0164
-52,44	0,0174	0,0176	0,0175	0,0168
-50,59	0,0176	0,0182	0,0180	0,0174
-48,63	0,0186	0,0191	0,0188	0,0182
-46,66	0,0198	0,0206	0,0201	0,0193
-44,53	0,0214	0,0226	0,0216	0,0211
-42,57	0,0238	0,0258	0,0242	0,0231
-40,73	0,0275	0,0311	0,0276	0,0271
-36,61	0,0426	0,0531	0,0429	0,0412
-32,98	0,0874	0,1185	0,0886	0,0827
-29,09	0,2116	0,2851	0,2077	0,1959
-25,18	0,4444	0,5528	0,4449	0,4308
-21,02	0,7131	0,7745	0,7227	0,7256
-17,23	0,7703	0,7406	0,7995	0,8779
-13,28	0,6262	0,5718	0,6591	0,7666
-8,94	0,4651	0,4271	0,4986	0,5920
0,95	0,4466	0,4094	0,4368	0,4673
10,71	0,3291	0,3040	0,3022	0,3057
20,10	0,2834	0,2632	0,2481	0,2354
30,07	0,2673	0,2496	0,2281	0,2090
40,23	0,2572	0,2416	0,2153	0,1944
50,22	0,2474	0,2341	0,2050	0,1828
60,07	0,2373	0,2256	0,1959	0,1741
69,92	0,2274	0,2164	0,1869	0,1649
79,85	0,2192	0,2098	0,1791	0,1565
89,87	0,2119	0,2033	0,1705	0,1484
99,96	0,2025	0,1949	0,1605	0,1402

Los datos de las Tablas 15a y 15b (barrido de tensión a 60°C) muestran que, entre otros, la presencia de unidades B da lugar a la reducción de tan δ , indicativo de una histéresis reducida. Los datos de las Tablas 16a y 16b muestran que la presencia de unidades B se traduce en un aumento general del pico de tan δ y tan δ a 0°C, indicativo, entre otras cosas, de un comportamiento mejorado de la tracción en frío y sobre mojado.

5 Ejemplo de referencia 68: Síntesis de 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)benzaldehído

A un matraz de 250 ml seco provisto de agitador magnético se añadieron 5,0 g de 3,4,5-trihidroxibenzaldehído, 0,3 g de DMAP, 60 ml de THF y 10 ml de trietilamina, seguido de una adición con jeringa de una solución de 15,2 g de cloruro de terc-butildimetilsililo en 30 ml de THF. Esta mezcla se agitó (bajo nitrógeno) a temperatura ambiente, durante aproximadamente una hora. El sólido se eliminó mediante filtración de la mezcla y el disolvente se evaporó antes de purificar el filtrado utilizando cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 10% en hexano como disolvente de elución. Se obtuvo un producto ceroso (15,3 g, 96% de rendimiento). El análisis RMN de ^1H y ^{13}C confirmó que el compuesto era 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)benzaldehído.

Ejemplo de referencia 69: Síntesis de 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)estireno

A una solución agitada y fría (0°C) de 11,5 g de MTP-Br en 100 ml de THF seco bajo nitrógeno se añadieron gota a gota 19,5 ml de una solución de n-BuLi. Tras 10 minutos, se añadió gota a gota mediante una jeringa una solución de 15,0 g del producto del Ejemplo de referencia 68 en 30 ml de THF. La solución amarilla resultante se agitó durante 4 horas antes de tratarse con NH_4Cl . Esta solución se filtró y se concentró al vacío. El residuo se

purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando acetato de etilo al 5% en hexano como solvente de elución, lo que dio lugar a la recogida de 13,4 g (90% de rendimiento) de un aceite incoloro. El análisis RMN de ^1H y ^{13}C confirmó que el compuesto era 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)estireno (TTBDMSOS).

Ejemplo de referencia 70: SBR (control)

- 5 A un reactor purgado con N_2 , equipado con un agitador, se añadieron 1,55 kg de hexano, 0,41 kg de solución de estireno y 2,52 kg de solución de butadieno (21,6% en hexano).

Se cargó el reactor con 3,0 ml de una solución de n-BuLi (1,7 M) seguido de 1,10 ml de una solución de 2,2-bis(2'-tetrahydrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de 34 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de 63°C.

- 10 Después de 30 minutos más, el cemento polimérico se vertió sobre isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor. Este polímero se indica como Muestra de referencia 70 en la Tabla 17 siguiente.

Ejemplos de referencia 71-74: Interpolímeros que incluyen unidades de 3,4,5-tri(terc-butildimetilsiloxi)estireno

- 15 Se realizó una polimerización en un reactor purgado con N_2 , similar al del Ejemplo de referencia 70. A diferencia de la cantidad de solución de iniciador (2,9 ml en este caso), las cantidades de los materiales añadidos fueron idénticas a las del Ejemplo de referencia 70. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y, después de 35 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de 64°C.

Después de 30 minutos más, se cargaron en el reactor 5 ml de una solución 1,0 M de TTBDMSOS (1,0 M en hexano); esta mezcla se agitó a 50°C durante 30 minutos antes de transferir porciones del cemento polimérico a botellas de vidrio y se terminaron con

- 20 Muestra de referencia 71 - isopropanol,

Muestra de referencia 72 - SnCl_4 , 0,25 M en hexano (usando una relación 1:1 de Sn a Li),

Muestra de referencia 73 - DMI, 1,0 M en tolueno y

Muestra de referencia 74 - APMDEOS, 1,0 M en hexano.

Todas las muestras se agitaron durante 30 minutos más en un baño de agua a 50°C.

- 25 La mitad de la Muestra de referencia 71 se transfirió a otra botella y esta se especifica a continuación como Muestra de referencia 71a.

Los grupos protectores de las Muestras de referencia 71a y 73-74 se hidrolizaron mediante reacción a temperatura ambiente durante 60 minutos con una solución de TBAF (solución 1M en THF que contiene 5% de agua, utilizando una cantidad para dar lugar a una proporción de TBAF respecto a TTBDMSOS de 11:10).

- 30 Todos los cementos poliméricos se coagularon y se secaron como en el Ejemplo de referencia 70.

Tabla 17: Propiedades de los polímeros

	70	71	71a	72	73	74
M_n (kg/mol)	128	141	156	248	137	155
M_p (kg/mol)	133	140	140	461	140	140
M_w/M_n	1,03	1,07	1,21	1,46	1,63	1,22
T_g (°C)	-37,7	-36,1	-36,1	-36,8	-37,2	-36,7
% de acoplamiento	0,58	9,12	24,7	69,2	49,6	24,4

Ejemplo de referencia 75: Ensayo de fluencia en frío

- 35 Los polímeros de los Ejemplos de referencia 70 y 73-74, así como los SBR terminados con DMI y APMDEOS (es decir, sin unidades B incluidas en la cadena polimérica), se utilizaron para preparar las muestras de ensayo utilizando el procedimiento anteriormente descrito.

Los resultados de los ensayos indicaron que las muestras preparadas a partir de los polímeros de los Ejemplos de referencia 73-74 fueron las dos mejores (2 mm más gruesas a cualquier temperatura dada) que una muestra preparada a partir de un polímero similar que no incluía unidades B.

Ejemplos de referencia 76-87: Preparación y ensayos de los vulcanizados

- Utilizando las formulaciones de la Tabla 9a y 9b anteriores, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contienen cargas de refuerzo a partir de las Muestras de referencia 70-74. Los preparados a partir de la formulación de la Tabla 9a se especifican como Ejemplos de referencia 76-81 respectivamente, mientras que los preparados a partir de la formulación de la Tabla 9b se especifican como Ejemplos de referencia 82-87 respectivamente. Los vulcanizados se prepararon curando estos compuestos durante 15 minutos a 171°C.

Los ensayos físicos similares a los anteriormente descritos (es decir, $\tan \delta$ frente a % de tensión [a 60°C] y a temperatura, ambos a 10 Hz) mostraron que los vulcanizados que emplean interpolímeros de SBR que se diseñaron para incluir una o más funcionalidades terminales adyacentes de unidades méricas B presentan reducciones significativas de la histéresis y otras propiedades deseables en vulcanizados que contienen tanto negro de carbón como sílice.

- Se obtuvo un conjunto completo de datos de comportamiento físico resumido a continuación, en las Tablas 18 y 19.

Tabla 18: Propiedades de compuesto y vulcanizado, compuesto de sílice

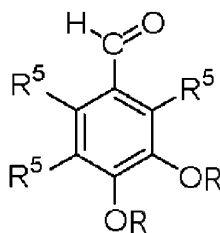
	76	77	78	79	80	81
<i>polímero sintético (n.º de muestra)</i>	70	71	71a	72	73	74
<u>MDR2000 a 171°C (final)</u>						
ML (kg·cm)	1,81	2,06	2,26	3,05	2,51	2,60
MH (kg·cm)	23,11	24,50	23,63	24,36	22,72	21,90
t ₉₀ (min)	7,52	6,64	5,00	6,51	5,29	5,29
ML ₁₊₄ a 100°C (final)	19,4	23,7	34,7	44,3	47,3	47,3
<u>Tracción a 23°C (final, no curado)</u>						
M ₅₀ (MPa)	1,81	1,92	1,98	1,88	2,03	1,85
M ₂₀₀ (MPa)	6,99	7,78	8,57	7,72	8,91	8,26
T _b (MPa)	11,1	13,3	12,9	11,0	11,5	11,1
E _b (%)	288	301	272	262	243	248
<u>Tracción a 100°C (final, no curado)</u>						
M ₅₀ (MPa)	1,67	1,86	1,93	1,85	2,04	1,86
M ₁₀₀ (MPa)	3,00	3,39	3,67	3,41	3,91	3,57
T _b (MPa)	6,3	5,9	7,1	5,9	5,9	6,8
E _b (%)	204	169	184	170	150	180
<u>Barrido de tensión (60°C, 10 Hz, final)</u>						
G' al 5% de tensión (MPa)	3,913	4,027	3,358	3,583	3,076	3,031
G'' al 5% de tensión (MPa)	0,596	0,585	0,391	0,446	0,265	0,277
$\tan \delta$	0,1523	0,1451	0,1165	0,1246	0,0863	0,0913
$\Delta G'$ (MPa)	4,319	4,266	2,411	3,007	1,283	1,406
<u>Barrido de temp. (2% de tensión, 10 Hz, final)</u>						
G' a 0°C (MPa)	16,912	15,208	13,477	13,513	11,173	9,577
G' a 0°C (MPa)	5,545	4,951	4,729	4,642	4,154	3,629
$\tan \delta$ a 0°C (MPa)	0,3256	0,3229	0,3477	0,3407	0,3678	0,3745
G' a 60°C (MPa)	8,275	7,698	6,552	6,612	5,577	4,768
G' a 60°C (MPa)	1,164	0,945	0,750	0,751	0,532	0,396
$\tan \delta$ a 60°C (MPa)	0,1407	0,1227	0,1145	0,1136	0,0954	0,0831
<u>Dynastat (60°C, final)</u>						
$\tan \delta$	0,1218	0,1162	0,0925	0,1022	0,0702	0,0727
Caucho combinado (%)	19,6	20,8	30,0	28,0	34,9	47,3

Tabla 19: Propiedades de compuesto y vulcanizado, compuesto de negro de carbón

	82	83	84	85	86	87
<i>polímero sintético (n.º de muestra)</i>	70	71	71a	72	73	74
<u>MDR2000 a 171°C (final)</u>						
ML (kg•cm)	0,88	1,07	1,31	1,70	1,82	1,67
MH (kg•cm)	17,14	17,13	17,32	16,24	15,93	16,66
t ₉₀ (min)	6,80	7,39	9,28	7,02	9,19	8,47
ML ₁₊₄ a 100°C (final)	23,0	29,3	41,5	49,7	55,3	50,9
<u>Tracción a 23°C (final, no curado)</u>						
M ₅₀ (MPa)	1,37	1,37	1,34	1,24	1,21	1,21
M ₃₀₀ (MPa)	7,53	7,56	8,85	8,68	9,51	9,47
T _b (MPa)	15,2	12,3	13,3	18,0	13,6	15,0
E _b (%)	523	434	403	509	382	417
<u>Tracción a 100°C (final, no curado)</u>						
M ₅₀ (MPa)	1,06	1,07	1,13	1,11	1,10	1,10
M ₂₀₀ (MPa)	3,97	3,96	4,59	4,52	4,94	4,91
T _b (MPa)	8,0	8,5	6,5	7,9	5,2	7,8
E _b (%)	347	363	288	295	209	273
<u>Barrido de tensión (60°C, 10 Hz, final)</u>						
G' al 5% de tensión (MPa)	3,017	2,954	2,592	2,435	2,428	2,466
G'' al 5% de tensión (MPa)	0,686	0,651	0,397	0,341	0,256	0,295
tan δ	0,2275	0,2202	0,1533	0,1400	0,1053	0,1197
ΔG' (MPa)	3,832	3,550	1,549	1,182	0,668	0,916
<u>Barrido de temp. (2% de tensión, 10 Hz, final)</u>						
G' a 0°C (MPa)	15,112	14,778	12,050	11,149	7,742	9,731
G' a 0°C (MPa)	5,989	6,272	5,042	4,927	3,489	4,251
tan δ a 0°C (MPa)	0,3960	0,4240	0,4177	0,4409	0,4505	0,4367
G' a 60°C (MPa)	5,288	4,978	4,552	4,004	3,048	3,798
G' a 60°C (MPa)	1,144	1,138	0,780	0,673	0,379	0,533
tan δ a 60°C (MPa)	0,2164	0,2286	0,1713	0,1682	0,1245	0,1402
<u>Dynastat (60°C, final)</u>						
tan δ	0,2134	0,2072	0,1406	0,1386	0,1052	0,1168
Caucho combinado (%)	11,9	12,3	22,7	28,1	37,1	32,2

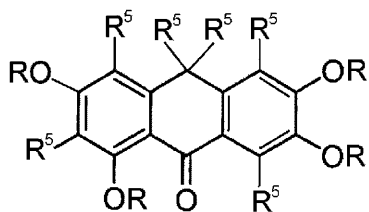
REIVINDICACIONES:

1. Método para preparar un polímero funcional que comprende, al menos, una unidad de funcionalización y uno o más tipos de meros de polieno, comprendiendo dicha unidad de funcionalización un grupo arilo que tiene, al menos, dos grupos OR directamente enlazados en donde R es un grupo protector de terc-butildimetilsiloxilo hidrolizable, consistiendo dicho método en:
 - a) proporcionar una solución que comprende un compuesto iniciador y uno o más tipos de monómeros etilénicamente insaturados que incluyen, al menos, un tipo de polieno;
 - b) permitir que dicho compuesto de iniciación inicie aniónicamente la polimerización de dichos uno o más tipos de monómeros con el fin de proporcionar un polímero carbaniónico; y
 - c) hacer reaccionar dicho polímero carbaniónico con un compuesto de terminación que comprende una funcionalidad que puede reaccionar con polímeros carbaniónicos y un grupo arilo que tiene al menos dos grupos OR directamente enlazados, estando dicha al menos una unidad de funcionalización derivada de dicho compuesto de terminación.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además hacer reaccionar dicho polímero carbaniónico con uno o más compuestos que contienen un átomo de hidrógeno activo, terminando así dicho polímero carbaniónico e hidrolizando cada uno de dichos grupos OR.
3. El método de la reivindicación 1, en donde una o más de dicha al menos una unidad de funcionalización comprende un grupo arilo que tiene dos grupos OR directamente enlazados, y en donde dichos dos grupos OR están directamente enlazados a átomos de carbono adyacentes de dicho grupo arilo.
4. El método de la reivindicación 3 en donde dicho compuesto de terminación comprende además un segundo grupo arilo.
5. El método de las reivindicaciones 1 o 3 en donde dicho grupo arilo es un grupo fenilo.
6. El método de la reivindicación 1 en donde dicho polímero funcional comprende una unidad de funcionalización derivada de dicho compuesto iniciador.
7. El método de la reivindicación 6, en donde dicho compuesto iniciador tiene la fórmula general R^1ZQ-M en donde M es un átomo de metal alcalino; R^1 es un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene al menos un sustituyente OR^2 donde cada R^2 es un grupo que no es reactivo hacia M y se puede hidrolizar; Z es un enlace simple o un grupo alquileo cíclico, alquileo acíclico o arileno sustituido o no sustituido; y Q es un grupo enlazado a M a través de un átomo de C, N o Sn.
8. El método de la reivindicación 1 en donde una unidad de funcionalización de dicho polímero se deriva de un monómero que comprende un grupo fenilo que tiene al menos un grupo OR directamente enlazado.
9. El método de la reivindicación 8, en donde dicho polímero carbaniónico comprende múltiples meros A y al menos tres meros B en donde dichos meros A comprenden una insaturación etilénica y cada uno de dichos meros B comprende un grupo fenilo que tiene la menos un grupo OR directamente enlazado.
10. El método de la reivindicación 6, en donde dichos uno o más tipos de monómeros etilénicamente insaturados además comprende al menos un tipo de vinilo aromático.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicha solución se proporciona en un alcano C_5-C_{12} cíclico o acíclico.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en donde dicho compuesto de terminación tiene la fórmula general



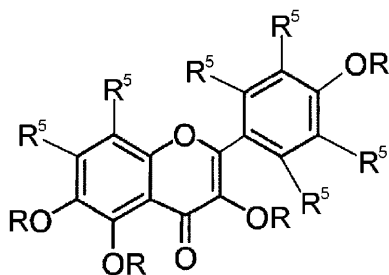
en donde R es como se ha definido en la reivindicación 1 y cada R^5 independiente es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi o un grupo hidrocarbilo.

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en donde dicho compuesto de terminación tiene la fórmula general



5 en donde R es como se ha definido en la reivindicación 1 y cada R⁵ independiente es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi o un grupo hidrocarbilo.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en donde dicho compuesto de terminación tiene la fórmula general



10 en donde R es como se ha definido en la reivindicación 1 y cada R⁵ independiente es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi o un grupo hidrocarbilo.