



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 365 380**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/55 (2006.01)

C08K 5/56 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **09251929 .7**

(96) Fecha de presentación : **04.08.2009**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2182026**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

(54) Título: **Procedimiento para mejorar la resistencia de polímeros de flujo en frío.**

(30) Prioridad: **05.08.2008 US 86287 P**
05.08.2008 US 86264 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.10.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.10.2011

(73) Titular/es: **BRIDGESTONE CORPORATION**
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP

(72) Inventor/es: **Hogan, Terrence E.;**
Mccauley, Kevin M. y
Owczarczyk, Zbysław

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Procedimiento para mejorar la resistencia de polímeros al flujo en frío

Reivindicación de prioridad

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio de las solicitudes provisionales de EE. UU. N° 61/086.264 y 61/086.287, ambas presentadas el 5 de agosto de 2008, las cuales se incorporan al presente documento por referencia.

Campo de la invención

Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a procedimientos para reducir el flujo en frío de los polímeros.

Antecedentes de la invención

- 10 Ciertos polímeros, tales como los polidienos lineales, muestran flujo en frío en condiciones estándar. En otras palabras, los polímeros fluyen por debajo de su propio peso, lo que provoca problemas cuando se intenta transportar o almacenar los polímeros. Por lo tanto, es deseable evitar que tenga lugar el flujo en frío mejorando la resistencia al flujo en frío del polímero.

- 15 Una solución empleada en la técnica incluye acoplar los polímeros. Por ejemplo, los polidienos lineales, tales como los polidienos producidos por polimerización aniónica o catálisis de coordinación, se han acoplado con agentes de acoplamiento. Aunque los agentes de acoplamiento pueden servir para mejorar la resistencia al flujo en frío, no siempre sirven para proporcionar las deseadas propiedades neumáticas.

- 20 Por ejemplo, en la técnica de fabricación de neumáticos, concretamente de bandas de rodadura de neumáticos, se emplean ventajosamente polímeros funcionalizados para mejorar propiedades tales como la reducción en la pérdida por histéresis. Estos polímeros funcionalizados se preparan frecuentemente terminando cadenas de polímero vivas con agentes funcionalizantes que imparten un grupo funcional en el extremo de la cadena polimérica. Se cree que estos grupos funcionales interactúan con partículas de relleno de la composición de caucho e imparten de este modo la deseada reducción en la pérdida por histéresis.

- 25 Desafortunadamente, los agentes funcionalizantes empleados para terminar el polímero y proporcionar propiedades ventajosas al neumático no siempre sirven para proporcionar resistencia al flujo en frío al polímero. Además, el uso de agentes de acoplamiento limita la cantidad de agentes funcionalizantes de extremo de cadena que puede incorporarse para las propiedades neumáticas mejoradas.

- 30 Dado que se desean polímeros funcionalizados, y de hecho hay un deseo de polímeros funcionalizados con un alto grado de funcionalidad, el uso de agentes de acoplamiento que compiten con el agente funcionalizante puede actuar en detrimento de este objetivo. Existe por lo tanto una necesidad de mejorar la resistencia al flujo en frío por medios distintos de las reacciones de acoplamiento.

Sumario de la invención

- 35 Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un procedimiento para reducir el flujo en frío de una materia de composición polimérica, comprendiendo el procedimiento introducir un polímero con el producto de combinación o de reacción de (i) acetales o cetales de alditos y (ii) (a) ácido bórico hidrocarbiloado, (b) un compuesto organoaluminico, o (c) ambos, el ácido bórico hidrocarbiloado y un compuesto organoaluminico.

Aún otras realizaciones proporcionan una composición de materia que comprende un polímero y el producto de combinación o de reacción de (i) acetales o cetales de alditos y (ii)(a) ácido bórico hidrocarbiloado, (b) un compuesto organoaluminico, o (c) ambos, el ácido bórico hidrocarbiloado y un compuesto organoaluminico.

- 40 La composición puede ser un cemento polimérico que incluya el producto de combinación o de reacción de (i) acetales o cetales de alditos y (ii)(a) ácido bórico hidrocarbiloado, (b) un compuesto organoaluminico, o (c) ambos, el ácido bórico hidrocarbiloado y un compuesto organoaluminico.

- 45 El procedimiento puede comprender introducir un ácido bórico hidrocarbiloado con acetales o cetales de alditos para formar un producto de reacción, introducir el producto de reacción en un cemento polimérico; y aislar sólidos a partir del cemento poimérico.

El procedimiento puede comprender introducir un compuesto organoaluminico con acetales o cetales de alditos para formar un producto de reacción, introducir el producto de reacción en un cemento polimérico; y aislar sólidos a partir del cemento poimérico.

- 50 La composición de materia puede comprender un polímero y éster de sorbitol de ácido bórico hidrocarbiloado o éster xilitol de ácido bórico.

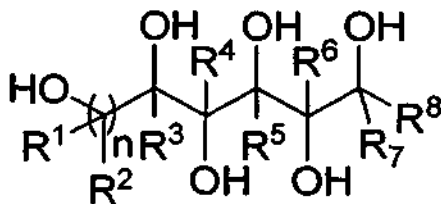
Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

De acuerdo con una o más realizaciones de la presente invención, el producto de combinación o de reacción de (i) acetales o cetales de alditoles y (ii)(a) ácido bórico hidrocarbiloado se introduce con un polímero. En otras realizaciones, la combinación o complejación de (i) acetales o cetales de alditoles y (ii)(b) un compuesto organoaluminico se introduce con un polímero. En estas otras realizaciones, el producto de combinación o de reacción de (i) acetales o cetales de alditoles y ambos, (ii) un ácido bórico hidrocarbiloado y (ii)(b) un compuesto organoaluminico se introduce con un polímero. Se ha descubierto ventajosamente que el flujo en frío asociado con el polímero puede reducirse por estos procedimientos. Además, se ha descubierto inesperadamente que el flujo en frío asociado con el polímero introducido con el producto de combinación o reacción de (i) acetales o cetales de alditoles y (ii)(a) un ácido bórico hidrocarbiloado puede reducirse incluso cuando el polímero ha sido expuesto a concentraciones relativamente altas de agua, como habitualmente ocurre cuando el polímero se somete a desolventización a vapor. Además, se ha descubierto inesperadamente que la introducción del complejo de (i) acetales o cetales de alditoles y (ii) (b) un compuesto organoaluminico es soluble en una variedad de disolventes incluyendo dicolventes alifáticos y cicloalifáticos, y por lo tanto esta técnica puede ser ventajosamente utilizada en una variedad de procesos.

Acetales o cetales de alditoles

En una o más realizaciones, los acetales o cetales de alditoles incluyen mono-, di- y tri- acetales o cetales de alditoles. En estas u otras realizaciones, los acetales o cetales de alditoles incluyen el producto de reacción de un alditol y un aldehído, una cetona, o ambos, un aldehído y una cetona. Estas reacciones son conocidas en la técnica. Por ejemplo, los alditoles y aldehídos pueden hacerse reaccionar en presencia de un catalizador ácido como se describe en las patentes de EE. UU. Números 4.429.140 y 5.106.999, publicaciones de EE. UU. N° 2007/0299256 y 2007/0249850, y solicitud internacional N° WO/1992/000301, todos los cuales se incorporan en el presente documento por referencia. Y, por ejemplo, los cetales de alditoles pueden prepararse haciendo reaccionar alditoles con dimetoxialcanos como se enseña en Smith, Michael B.; March, Jerry; Química Orgánica Avanzada de Jerry March, 5ª Ed.; John Wiley & Sons, Inc: Nueva York, 2001.

En una o más realizaciones, los alditoles, a los que también puede hacerse referencia como alditoles sustituidos o insustituidos, incluyen compuestos definidos por la fórmula:



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, y n es 0, 1, o 2.

En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos, tales como, pero sin limitación, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo o alquino. Los grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen grupos hidrocarbilo en los que uno o más átomos de hidrógeno han sido reemplazados por un sustituyente tal como un grupo alquilo. En una o más realizaciones, estos grupos pueden incluir de uno, o el número mínimo de átomos de carbono para formar el grupo, a 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero sin limitación, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

En realizaciones concretas, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente que tienen 2 o menos átomos de carbono, y R^1 y R^7 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente. En realizaciones concretas, R^1 y R^7 son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alqueno, un grupo alquilo, un grupo alcoxilo, un grupo hidroxilo de alquilo o un grupo halo de alquilo.

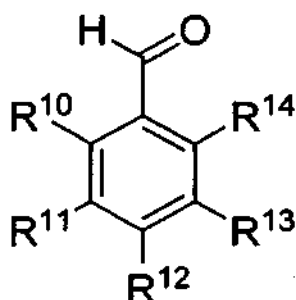
Ejemplos específicos de alditoles incluyen, pero sin limitación, sorbitol, xilitol, alilsorbitol, propilsorbitol, 1-metil-2-propilsorbitol, alilxilitol y propilxilitol.

En una o más realizaciones, los aldehídos incluyen compuestos representados por la fórmula $R^9-C(O)H$, en la que R^9 es un grupo orgánico monovalente. En realizaciones concretas, R^9 es un grupo hidrocarbilo acíclico o un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene al menos tres átomos de carbono, en otras realizaciones al menos seis átomos de carbono, y en otras realizaciones, al menos nueve átomos de carbono y hasta 20 átomos de carbono, donde el término sustituido se refiere al reemplazo de uno o más átomos de hidrógeno que están unidos a un átomo de carbono con un grupo orgánico monovalente. En otras realizaciones, R^9 es un hidrocarbilo cíclico o un grupo hidrocarbilo cíclico.

sustituido que incluye seis átomos de carbono, en otras realizaciones al menos ocho átomos de carbono, y en otras realizaciones al menos 10 átomos de carbono en el anillo. En determinadas realizaciones, R^9 es un grupo heterocíclico o heterocíclico sustituido. En otras realizaciones, R^9 es un grupo aromático o aromático sustituido. En otras realizaciones, R^9 es un grupo heteroaromático o heteroaromático sustituido.

- 5 Ejemplos de aldehídos incluyen, pero sin limitación, formaldehído, acetaldehído, propanal, butanal, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, dodecanal, ciclohexanocarboxaldehído, cicloheptanocarboxaldehído, ciclooctanocarboxaldehído, ciclodecanocarboxaldehído, ciclododecanocarboxaldehído, benzaldehído, 2-metoxibenzaldehído, 4-dietilaminobenzaldehído, *trans*-cinamaldehído, y sus mezclas.

10 En realizaciones concretas, el aldehído es un benzaldehído o benzaldehído sustituido, que puede representarse por la fórmula:



en la que R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , y R^{14} son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o en la que dos o más de R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , y R^{14} se unen para formar un grupo orgánico divalente.

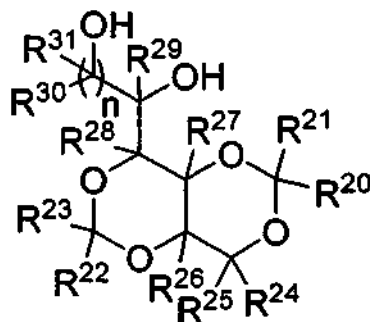
- 15 En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituidos tales como, pero sin limitación, grupos alquilo, cicloalquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, alqueno sustituido, cicloalqueno sustituido, arilo y arilo sustituido. Los grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen grupos hidrocarbilo en los que uno o más átomos de hidrógeno han sido reemplazados por un sustituyente tal como un grupo alquilo. En una o más realizaciones, estos grupos pueden incluir dos, o el número mínimo de átomos de carbono apropiado para formar el grupo, a 20 átomos de carbono. Los grupos orgánicos divalente pueden contener también uno o más heteroátomos tales como, pero sin limitación, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

- 25 Ejemplos de benzaldehídos sustituidos incluyen, pero sin limitación, 4-etilbenzaldehído, 4-isobutilbenzaldehído, 4-fluoro-3-metilbenzaldehído, 3-metilbenzaldehído, 4-propilbenzaldehído, 4-butilbenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 3-clorobenzaldehído, 3,4-dimetilbenzaldehído, 3,5-difluorobenzaldehído, 3-fluorobenzaldehído, 4-fluorobenzaldehído, 3-bromo-4-fluorobenzaldehído, 3-metil-4-metoxibenzaldehído, 2,4,5-trimetilbenzaldehído, 4-cloro-3-fluorobenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, 3-bromobenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 3,4-diclorobenzaldehído, 4-fluoro-3,5-dimetilbenzaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído, 4-bromobenzaldehído, 3-etoxibenzaldehído, 4-aliloxibenzaldehído, 3,5-dimetilbenzaldehído, 4-clorobenzaldehído, 3-metoxibenzaldehído, 4-(trifluorometil)benzaldehído, 2-naftaldehído, 4-isopropilbenzaldehído, 3,4-dietoxibenzaldehído, 3-bromo-4-etoxibenzaldehído, piperonal, 3,4-dimetoxibenzaldehído, 4-carboxibenzaldehído, 3-hex-1-ynilbenzaldehído, y 2-clorobenzaldehído.

- 30 En una o más realizaciones, las cetonas incluyen compuestos representados por la fórmula $R^9-C(O)-R^{15}$, en la que R^{15} y R^9 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente, o en la que R^{15} y R^9 se unen para formar un grupo orgánico divalente. En realizaciones concretas, al menos uno de R^{15} y R^9 es un grupo hidrocarbilo acíclico o un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene al menos tres átomos de carbono, en otras realizaciones al menos seis átomos de carbono, y en otras realizaciones, al menos nueve átomos de carbono y hasta 20 átomos de carbono, donde el término sustituido se refiere al reemplazo de uno o más átomos de hidrógeno que están unidos a un átomo de carbono con un grupo orgánico monovalente. En otras realizaciones, la menos uno de R^{15} y R^9 es un hidrocarbilo cíclico o un grupo hidrocarbilo cíclico sustituido que incluye seis átomos de carbono, en otras realizaciones al menos ocho átomos de carbono, y en otras realizaciones al menos 10 átomos de carbono en el anillo. En determinadas realizaciones, al menos uno de R^{15} y R^9 es un grupo heterocíclico o heterocíclico sustituido. En determinadas realizaciones, al menos uno de R^{15} y R^9 es un grupo aromático o aromático sustituido. En otras realizaciones al menos uno de R^{15} y R^9 es un grupo heteroaromático o heteroaromático sustituido.

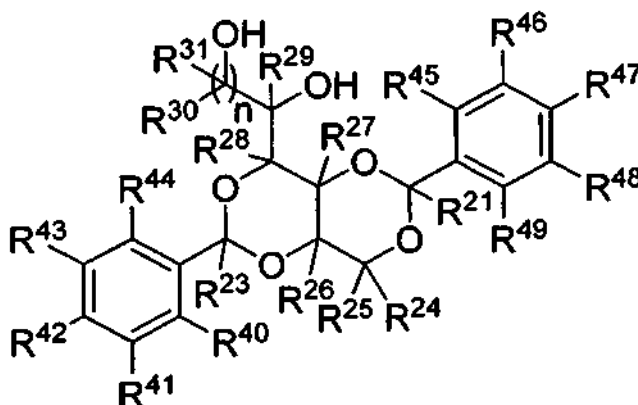
- 45 Ejemplos de cetonas incluyen, pero sin limitación, acetona, propanona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona, 2-heptanona, 4-heptanona, 2-octanona, 4-octanona, 2-nonanona, 3-nonanona, 5-nonanona, 2-decanona, 5-decanona, acetofenona, benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, ciclobutanona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona, ciclododecanona y sus mezclas.

En una o más realizaciones, los acetales o cetales de alditos pueden definirse por la fórmula:



5 en la que R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , y R^{31} son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o en la que R^{20} y R^{21} y/o R^{22} y R^{23} se unen para formar un grupo orgánico divalente, y donde n es de 0, 1, o 2. En realizaciones concretas, R^{20} y R^{22} son grupos orgánicos monovalentes y R^{21} y R^{23} son átomos de hidrógeno. En estas u otras realizaciones, R^{25} es un grupo orgánico monovalente y R^{24} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , y R^{31} son átomos de hidrógeno.

En una o más realizaciones, R^{20} y R^{22} son grupos aromáticos, y realizaciones concretas pueden definirse por la fórmula:



10 en la que R^{21} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} , R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{47} , R^{48} y R^{49} son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o en la que dos o más de R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{47} , R^{48} y R^{49} se unen para formar un grupo orgánico divalente, y donde n es de 0, 1, o 2.

En una o más realizaciones, ejemplos de acetales de alditos incluyen sorbitol de dimetilideno, dibenciliden sorbitol (DBS), sorbitoles de di(alquibencilideno), sorbitol de 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetilbencilideno), 1,3,2,4-bis(4-
15 etilbencilideno)-1-alil-sorbitol, 1,3,2,4-bis (3'-metil-4'-fluoro-bencilideno)-1-propil-sorbitol, 1,3,2,4-bis (5', 6', 7', 8'-tetrahidro-2-naftaldehídobencilideno)-1-alil-xilitol, bis-1,3,2,4-(3',4'-dimetilbencilideno)-1"-metil-2"-propil-sorbitol, y 1,3,2,4-bis (3', 4'-dimetilbencilideno)-1-propil-xilitol. Puede hacerse referencia de forma colectiva a estos compuestos como sorbitoles o xilitoles.

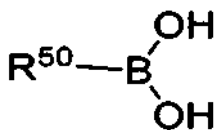
Como es conocido en la técnica, el dibenciliden sorbitol deriva comúnmente del d-sorbitol. Menos frecuentemente, el
20 dibenciliden sorbitol puede derivar de 1-sorbitol o de un sorbitol aleatorio. La práctica de esta invención no está limitada por la selección de ningún estereoisómero concreto de los acetales o cetales de alditos tal como sorbitol de deibencilideno. Y, a menos que se indique específicamente, la referencia a un acetal o cetal de un alditol, por ejemplo dibenciliden sorbitol (DBS), incluirá todotodos los estereoisómeros (por ejemplo aquellos derivados de d-sorbitol, 1-sorbitol, o un sorbitol aleatorio).

25 En la medida en que el dibenciliden sorbitol (DBS) está disponible en el mercado, y para failitar la ilustración en esta memoria descriptiva, pueden describirse realizaciones específicas con respecto al DBS, aunque debería entenderse que estas realizaciones son igualmente aplicables a otros acetales o cetales de alditos.

Ácido bórico hidrocarbilado

30 Los ácidos bóricos hidrocarbilados incluyen aquellos compuestos en los que un grupo hidroxilo de un ácido bórico es sustituido o reemplazado por un grupo hidrocarbilo. En una o más realizaciones, los ácidos bóricos hidrocarbilados incluyen ácidos borónicos y/o ácidos borínicos.

En una o más realizaciones, los ácidos borónicos pueden definirse por la fórmula:



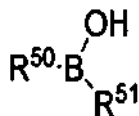
en la que R^{50} es un grupo hidrocarbilo.

5 En una o más realizaciones, los grupos hidrocarbilo incluyen, pero sin limitación, grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, aralquilo, alcarilo y alquinilo. Los grupos hidrocarbilo también incluyen versiones sustituidas de estos grupos en las que uno o más átomos de hidrógeno dentro del grupo son reemplazados por un grupo hidrocarbilo (por ejemplo, grupo alquilo). Estos grupos hidrocarbilo pueden contener de 1 átomo de carbono, o el número de átomos de carbono mínimo apropiado para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero sin limitación, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

10 En realizaciones concretas, el grupo hidrocarbilo incluye al menos 3, en otras realizaciones al menos 5, en otras realizaciones al menos 10, en otras realizaciones al menos 12 átomos de carbono, y en otras realizaciones de aproximadamente 3 a 50 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el grupo hidrocarbilo es un grupo ramificado o un grupo voluminoso o altamente ramificado.

15 Como apreciarán los expertos en la técnica, los ácidos borónicos están comercialmente disponibles. Asimismo, ácidos borónicos útiles pueden sintetizarse empleando técnicas conocidas. Por ejemplo, un éster de borato puede hacerse reaccionar con un bromuro o cloruro de hidrocarbilmagnesio en tetrahidrofurano (THF) anhidro seguido de la adición de agua ácida (pH=4) para precipitar el producto de reacción.

En una o más realizaciones, los ácidos borónicos pueden definirse por la fórmula:



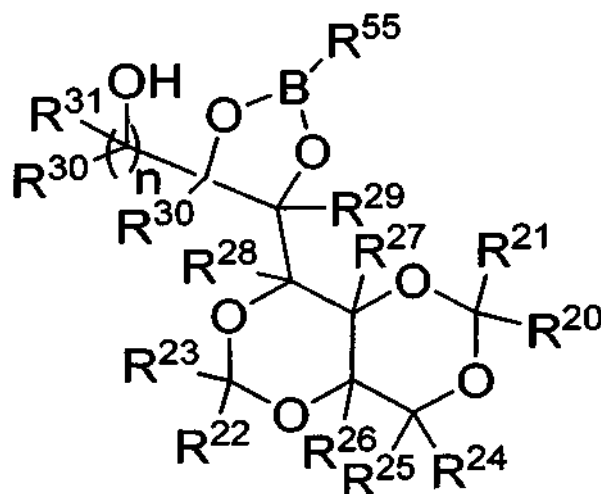
20 en la que R^{50} y R^{51} son el mismo o diferentes grupos hidrocarbilo.

Producto de reacción con ácido bórico hidrocarbiloado

En una o más realizaciones, el producto resultante de introducir un acetal o cetal de un alditol con un ácido bórico hidrocarbiloado no se entiende con certeza. El término producto de reacción se empleará, por lo tanto, para referirse a mezclas simples del acetal o cetal de un alditol y el ácido bórico hidrocarbiloado, complejos del acetal o cetal de un alditol y el ácido bórico hidrocarbiloado, y verdaderos productos de reacción entre el acetal o cetal de un alditol y el ácido bórico hidrocarbiloado. En una o más realizaciones, concretamente en las que el ácido bórico se hace reaccionar con un sorbitol (por ejemplo dibenciliden sorbitol), se cree que el producto de reacción es un éster de sorbitol de ácido bórico hidrocarbiloado, o en las que el ácido bórico se hace reaccionar con xilitol, se cree que el producto de reacción es un éster de xilitol de ácido bórico hidrocarbiloado.

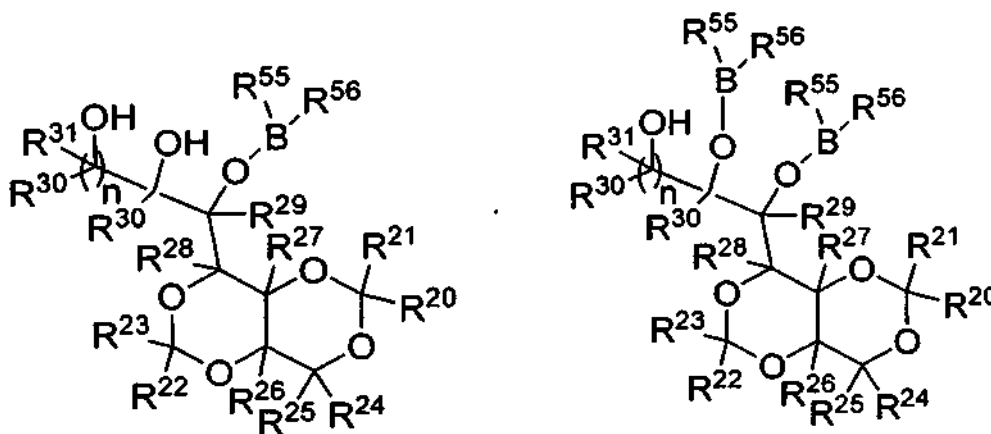
25

30 Por ejemplo, los ésteres de ácido bórico hidrocarbiloado (por ejemplo éster de sorbitol de ácido bórico hidrocarbiloado) según una o más realizaciones de la presente invención pueden definirse por la fórmula:



en la que R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , y R^{31} son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o en la que R^{20} y R^{21} y/o R^{22} y R^{23} se unen para formar un grupo orgánico divalente, y donde n es de 0, 1, o 2, como se define anteriormente, y R^{55} es un grupo hidrocarbilo.

- 5 Por ejemplo, los ésteres de ácido borónico hidrocarbiloado (por ejemplo éster de sorbitol de ácido borónico hidrocarbiloado) según una o más realizaciones de la presente invención pueden definirse por una de las fórmulas:



en las que R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , y R^{31} son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o en las que R^{20} y R^{21} y/o R^{22} y R^{23} se unen para formar un grupo orgánico divalente, y donde n es de 0, 1, o 2, como se define anteriormente, y R^{55} y R^{56} son cada uno independientemente, un grupo hidrocarbilo.

- 15 El acetal o cetal de un alditol (por ejemplo DBS) y el ácido bórico hidrocarbiloado (por ejemplo, ácido borónico) pueden estar introducidos en un disolvente, tales como disolventes aromáticos o que contienen heteroátomos. Ejemplos de disolventes aromáticos incluyen, pero sin limitación, benceno, bromobenceno, clorobenceno, nitrobenzono, piridina, tolueno, etilbenceno, benzonitrilo, naftaleno, quinolina, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno, dietilbenceno, anisol y metilsileno. Ejemplos de disolventes que contienen heteroátomos incluyen, pero sin limitación, tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dietiléter, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, acetato de etilo, acetona y dimetilformamida.

- 20 El acetal o cetal de un alditol (por ejemplo DBS) y el ácido bórico hidrocarbiloado (por ejemplo ácido borónico) pueden estar introducidos y autorizados a reaccionar bajo las condiciones que forman el producto de reacción. Por ejemplo, el DBC y el ácido borónico pueden ponerse a reflujo en presencia de un disolvente aromático con la eliminación de agua a temperaturas superiores a 100 grados Celsius (por ejemplo, tolueno, punto de ebullición de 110°C) bajo condiciones de presión atmosférica.

- 25 El acetal o cetal de un alditol (por ejemplo DBS) y el ácido bórico hidrocarbiloado (por ejemplo, ácido borónico) pueden introducirse en una relación molar de ácido bórico hidrocarbiloado y acetal o cetal de un alditol de al menos 0,2:1, en otras realizaciones al menos 0,5:1, y en otras realizaciones al menos 1:1. En estas u otras realizaciones, la relación molar del ácido bórico hidrocarbiloado y el acetal o cetal de un alditol es menos de 5:1, en otras realizaciones menos de 3:1,

y en otras realizaciones menos de 2:1. En realizaciones concretas, aproximadamente 2 moles de ácido bórico hidrocarbiloado (por ejemplo, ácido borónico) se introduce en aproximadamente 1 mol de acetal o cetal de un alditol (por ejemplo DBS).

- 5 En una o más realizaciones, el producto de reacción formado a partir del ácido bórico hidrocarbiloado y el acetal o cetal de un alditol puede aislarse como un sólido. Pueden emplearse procedimientos conocidos tales como la desolventización a vacío para aislar el producto de reacción.

10 En una o más realizaciones, el producto de reacción puede disolverse en un disolvente deseable para formar una disolución del producto. En determinadas realizaciones, estos disolventes incluyen disolventes aromáticos y que incluyen heteroátomos, tales como los descritos anteriormente. Esta disolución puede adaptarse a una concentración deseable para la introducción en el polímero. En una o más realizaciones, la disolución del producto de reacción en el disolvente puede ser de al menos el 0,5%, en otras realizaciones al menos el 1%, y en otras realizaciones al menos el 2% en peso del producto de reacción en disolución. En estas y otras realizaciones, la disolución del producto de reacción en disolvente puede ser menos del 5%, en otras realizaciones menos del 4%, y en otras realizaciones menos del 3% en peso del producto de reacción en disolución.

15 **Compuestos organoaluminicos**

El término "compuesto organoaluminico" puede referirse a cualquier compuesto de aluminio que contenga al menos un enlace aluminio-carbono. En una o más realizaciones, los compuestos organoaluminicos pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado. En una o más realizaciones, los compuestos organoaluminicos incluyen los representados por la fórmula AlR_nX_{3-n} , en la que cada R, que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono, en la que cada X, que pueden ser iguales o diferentes, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y en la que n es un número entero entre 1 y 3. En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo tales como, pero sin limitación, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alilo y alquino. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero sin limitación, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo.

Los tipos de compuestos organoaluminicos representados por la fórmula AlR_nX_{3-n} incluyen compuestos de trihidrocarbiloaluminio, hidruro de dihidrocarbiloaluminio, dihidruro de hidrocarbiloaluminio, carboxilato de dihidrocarbiloaluminio, bis(carboxilato) de hidrocarbiloaluminio, alcóxido de dihidrocarbiloaluminio, dialcóxido de hidrocarbiloaluminio, haluro de dihidrocarbiloaluminio, dihaluro de hidrocarbiloaluminio, arilóxido de dihidrocarbiloaluminio y diarilóxido de hidrocarbiloaluminio.

Los compuestos de trihidrocarbiloaluminio incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-t-butilaluminio, tri-n-pentilaluminio, trineopentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, triciclohexilaluminio, tris(1-metilciclopentil)aluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, dietilfenilaluminio, dietil-p-tolilaluminio, dietilbencilaluminio, etildifenilaluminio, etildi-p-tolilaluminio y etildibencilaluminio.

Los compuestos de hidruro de dihidrocarbiloaluminio incluyen hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio, e hidruro de bencil-n-octilaluminio.

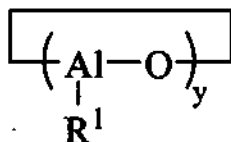
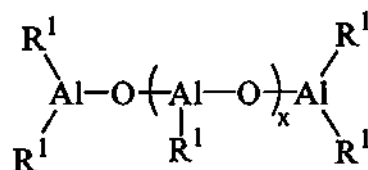
Los compuestos de dihidruro de hidrocarbiloaluminio incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio, y dihidruro de n-octilaluminio.

Los compuestos halogenados de dihidrocarbiloaluminio incluyen cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, cloruro de feniletaluminio, cloruro de fenil-n-propilaluminio, cloruro de fenilisopropilaluminio, cloruro de fenil-n-butilaluminio, cloruro de fenilisobutilaluminio, cloruro de fenil-n-octilaluminio, cloruro de p-toliletaluminio, cloruro de p-tolil-n-propilaluminio, cloruro de p-tolilisopropilaluminio, cloruro de p-tolil-n-butilaluminio, cloruro de p-tolilisobutilaluminio, cloruro de p-tolil-n-octilaluminio, cloruro de benciletaluminio, cloruro de bencil-n-propilaluminio, cloruro de bencilisopropilaluminio, cloruro de bencil-n-butilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio, y cloruro de bencil-n-octilaluminio.

Los compuestos dihalogenados de hidrocarbiloaluminio incluyen dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.

Otros compuestos organoaluminicos representados por la fórmula AlR_nX_{3-n} incluyen hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio, 2-etilhexanoato de diisobutilaluminio, neodecanoato de dimetilaluminio, estearato de dietilaluminio, oleato de diisobutilaluminio, bis(hexanoato) de metilaluminio, bis(octoato) de etilaluminio, bis (2-etilhexanoato) de isobutilaluminio, bis(neodecanoato) de metilaluminio, bis(estearato) de etilaluminio, bis(oleato) de isobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de isobutilaluminio, dietóxido de metilaluminio, dietóxido de etilaluminio, dietóxido de isobutilaluminio, difenóxido de etilaluminio y difenóxido de isobutilaluminio.

- 10 Otro tipo de compuestos organoaluminicos incluyen aluminosanos. Los aluminosanos incluyen aluminosanos lineales oligoméricos que pueden representarse por la fórmula general:



y aluminosanos cíclicos oligoméricos que pueden representarse por la fórmula general: donde x puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 100, y en otras realizaciones de aproximadamente 10 a aproximadamente 50; y puede ser un número entero de 2 a aproximadamente 100, y en otras realizaciones de aproximadamente 3 a aproximadamente 20; y donde cada R¹, que pueden ser iguales o diferentes, puede ser un grupo orgánico monovalente de que está unido al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono. Los grupos orgánicos monovalentes se definen anteriormente. Debería observarse que el número de moles del aluminosano como se usa en esta solicitud se refiere al número de moles de los átomos de aluminio más que al número de moles de las moléculas oligoméricas de aluminosano. Esta convención es comúnmente empleada en la técnica de catálisis utilizando aluminosanos.

Los aluminosanos pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbilaruminio con agua. Esta reacción puede realizarse de acuerdo con procedimientos conocidos, tales como (1) un procedimiento en que el compuesto de trihidrocarbilaruminio puede disolverse en un disolvente orgánico y después ponerse en contacto con agua, (2) un procedimiento en que el compuesto de trihidrocarbilaruminio puede hacerse reaccionar con agua de cristalización contenida, por ejemplo, en sales metálicas, o agua adsorbida en compuestos inorgánico u orgánicos, y (3) un procedimiento en que el compuesto de trihidrocarbilaruminio puede hacerse reaccionar con agua en presencia del monómero o disolución de monómero que se va a polimerizar.

Los compuestos de aluminosano incluyen metilaluminosano (MAO), metilaluminosano modificado (MMAO), etilaluminosano, n-propilaluminosano, isopropilaluminosano, butilaluminosano, isobutilaluminosano, n-pentilaluminosano, neopentilaluminosano, n-hexilaluminosano, n-octilaluminosano, 2-etilhexilaluminosano, cilcohexilaluminosano, 1-metilciclopentilaluminosano, fenilaluminosano, y 2,6-dimetilfenilaluminosano. El metilaluminosano modificado puede formarse sustituyendo aproximadamente el 20-80% de los grupos metilo del metilaluminosano con grupos hidrocarbilo de C₂ a C₁₂ preferiblemente con grupos isobutilo, utilizando técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Los aluminosanos se pueden usar solos o en combinación con otros compuestos organoaluminicos. En una realización, se emplean en combinación metilaluminosano y al menos otro compuesto organoaluminico (por ejemplo, AlR_nX_{3-n}) tal como hidruro de diisobutilaluminio.

Producto de reacción con organoaluminio

En una o más realizaciones, el producto resultante de la introducción de un acetal o cetal de un alditol con un compuesto organoaluminico no se entiende con certeza. El término producto de reacción se empleará, por lo tanto, para referirse a mezclas simples del acetal o cetal de un alditol y el compuesto organoaluminico, complejos del acetal o cetal de un alditol y el compuesto organoaluminico, y verdaderos productos de reacción entre el acetal o cetal de un alditol y el compuesto organoaluminico.

El acetal o cetal de un alditol (por ejemplo, DBS) y el compuesto organoaluminico pueden introducirse dentro o en

presencia de un disolvente. Los disolventes útiles incluyen disolventes aromáticos, disolventes que contienen heteroátomos y disolventes no aromáticos y que no contienen heteroátomos. Los disolventes útiles no aromáticos y que no contienen heteroátomos incluyen disolventes alifáticos y disolventes cicloalifáticos. Ejemplos de disolventes alifáticos incluyen *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano, *n*-decano, isopentano, isohexano, isoheptano, isooctano, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno, fracciones ligeras del petróleo y sus isómeros. Ejemplos de disolventes cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano y similares. Los ejemplos de disolventes aromáticos y disolventes que contienen heteroátomos se han dado anteriormente.

El acetal o cetal de un alditol (por ejemplo DBS) y el compuesto organoaluminico pueden introducirse y dejarse reaccionar o combinar bajo las condiciones que forman el complejo. Por ejemplo, el DBS y el compuesto organoaluminico pueden combinarse a temperaturas inferiores a 0°C bajo presión atmosférica.

El acetal o cetal de un alditol (por ejemplo DBS) y el compuesto organoaluminico pueden introducirse en una relación molar de compuesto organoaluminico y acetal o cetal de un alditol de al menos 3:1, en otras realizaciones al menos 3,5:1, y en otras realizaciones al menos 4:1. En estas u otras realizaciones, la relación molar del compuesto organoaluminico y el acetal o cetal de un alditol es menos de 100:1, en otras realizaciones menos de 20:1, y en otras realizaciones menos de 5:1. En realizaciones concretas, aproximadamente 3 moles de compuesto organoaluminico se introducen en aproximadamente 1 mol de acetal o cetal de un alditol (por ejemplo DBS).

En una o más realizaciones, el complejo es soluble en un disolvente en cuya presencia se combinan el acetal o cetal de un alditol (por ejemplo DBS) y el compuesto organoaluminico. Alternativamente, un disolvente en el que el complejo es soluble se añade posteriormente al complejo. En cualquiera de los casos, se forma una disolución del complejo en disolvente. Esta disolución puede adaptarse a una concentración deseable para la introducción en el polímero. En una o más realizaciones, la concentración de complejo en el disolvente puede ser de al menos 0,1 molar, en otras realizaciones al menos 1 molar, y en otras realizaciones al menos 2 molar. En estas u otras realizaciones, la concentración del complejo en el disolvente puede ser de menos de 10 molar, en otras realizaciones menos de 8 molar, y en otras realizaciones menos de 5 molar.

Polímeros que se van a tratar

En una o más realizaciones, los polímeros que están introducidos con, a los que se puede hacer referencia también como tratados con, el producto de reacción de (i) acetales o cetales de alditos y (ii) (a) un ácido bórico hidrocarbiloado o (ii) un compuesto organoaluminico según esta invención incluyen aquellos polímeros que muestran una resistencia baja al flujo en frío. Por ejemplo, incluidos entre estos polímeros están aquellos que presentan dificultades tecnológicas durante el almacenamiento y transporte.

En una o más realizaciones, estos polímeros pueden caracterizarse por un flujo en frío no ventajoso determinado utilizando medidas de flujo en frío estándar. Estas pruebas son bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el flujo en frío gravitacional estándar puede determinarse generalmente según el siguiente procedimiento. A una muestra del polímero que se va a probar se le da una forma cilíndrica con un diámetro de aproximadamente 10 mm y una altura de aproximadamente 13 mm. El cilindro se coloca sobre una de sus bases circulares y se deja así durante 25 días, tras los que se mide la altura del cilindro. Como también se conoce, pruebas similares pueden realizarse de forma más rápida utilizando un Scott Tester. Por ejemplo, un cilindro similar de 40 mm x 13 mm puede colocarse sobre una de sus bases cilíndricas y una pesa, tal como una pesa de 5000 gramos, puede situarse encima del cilindro, y la muestra se deja en esa posición durante 30 minutos, después de lo que se mide la altura del cilindro.

En una o más realizaciones, los polímeros que están tratados según una o más realizaciones de esta invención incluyen aquellos polímeros cuyas muestras cilíndricas de 13 mm, después de análisis de flujo en frío gravitacional estándar, tienen una altura de menos de 7 mm, en otras realizaciones menos de 9 mm, en otras realizaciones menos de 10 mm, en otras realizaciones menos de 11 mm, y en otras realizaciones menos de 12 mm.

En estas u otras realizaciones, los polímeros que están tratados según una o más realizaciones de esta invención incluyen aquellos polímeros cuyas muestras cilíndricas de 40 mm x 13 mm, después de análisis de flujo en frío gravitacional acelerado utilizando un Scott Tester, tienen una altura de menos de 7 mm, en otras realizaciones menos de 9 mm, en otras realizaciones menos de 10 mm, en otras realizaciones menos de 11 mm, y en otras realizaciones menos de 12 mm.

En una o más realizaciones, los polímeros que están tratados según una o más realizaciones de esta invención incluyen elastómeros, que son polímeros que son capaces de ser vulcanizados para formar vulcanizados que muestran propiedades elastoméricas. En una o más realizaciones, los elastómeros son insaturados. En una o más realizaciones, los elastómeros tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) de menos de 20°C, en otras realizaciones menos de 10°C, en otras realizaciones menos de 0°C, en otras realizaciones menos de -10°C, en otras realizaciones menos de -20°C, y en otras realizaciones menos de -30°C.

En una o más realizaciones, los polímeros tratados según una o más realizaciones de esta invención incluyen moléculas lineales. En otras realizaciones, los polímeros son sustancialmente lineales o solo incluyen ramificación limitada.

En una o más realizaciones, los polímeros tratados según una o más realizaciones de esta invención incluyen elastómeros naturales y/o sintéticos. Los elastómeros sintéticos pueden derivar de la polimerización de monómeros de dieno conjugados. Estos monómeros de dieno conjugados pueden copolimerizarse con otros monómeros tales como monómeros aromáticos de vinilo. Otros elastómeros gomosos pueden derivar de la polimerización de etileno junto con una o más α -olefinas y opcionalmente uno o más monómeros de dieno.

Ejemplos de polímeros sintéticos incluyen poliisopreno, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epíclorhidrina, y sus mezclas. Estos elastómeros pueden tener una mirada de estructuras moleculares, incluidas lineal, ramificada y con forma de estrella.

En una o más realizaciones, los elastómeros útiles pueden tener un valor medio de masa molecular (M_n) de menos de 500 kg/mol, en otras realizaciones menos de 400 kg/mol, en otras realizaciones menos de 300 kg/mol, en otras realizaciones menos de 250 kg/mol, en otras realizaciones menos de 200 kg/mol, en otras realizaciones menos de 150 kg/mol, y en otras realizaciones menos de 125 kg/mol. En estas u otras realizaciones, los elastómeros pueden tener un valor medio de masa molecular de al menos 25 kg/mol, en otras realizaciones al menos 50 kg/mol, en otras realizaciones al menos 75 kg/mol, en otras realizaciones al menos 100 kg/mol. En estas u otras realizaciones, la distribución de la masa molecular de los elastómeros (M_n/M_w) de menos de 5,5, en otras realizaciones menos de 4,5, en otras realizaciones menos de 4,0, en otras realizaciones menos de 3,5, en otras realizaciones menos de 2,5, y en otras realizaciones menos de 2,0. Como es conocido en la técnica, M_n (valor medio de la masa molecular) y M_w (masa de la masa molecular media) puede determinarse utilizando cromatografía de permeabilidad (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y ajustada para las constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión.

En una o más realizaciones, los polímeros incluyen homopolímeros, y en otras realizaciones los copolímeros, que se refiere a polímeros que tienen dos o más unidades *mer* químicamente distintas. En una o más realizaciones, las unidades *mer* del polímero pueden ser *cis*, *trans*, o vinilo.

En realizaciones concretas, los polímeros incluyen polidienos que tienen un contenido en enlaces *cis*-1,4 que es mayor de aproximadamente el 60%, en otras realizaciones mayor de aproximadamente el 75%, en otras realizaciones mayor de aproximadamente el 90%, y en otras realizaciones mayor de aproximadamente el 95%. Asimismo, estos polímeros puede tener un contenido en enlaces 1,2 (es decir contenido en vinilo) que es menor del 7%, en otras realizaciones menor del 5%, en otras realizaciones menor del 2%, y en otras realizaciones menor del 1%. Los contenidos en enlaces *cis*-1,4 y 1,2 pueden determinarse por espectroscopía infrarroja. El valor medio de masa molecular (M_n) de estos polidienos puede ser de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000, en otras 200.000 realizaciones de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 150.000, y en otras realizaciones de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 120.000, determinado utilizando cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersión de estos polidienos puede ser de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 5,0 y en otras realizaciones de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0. Polidienos con alto grado *cis* incluyen *cis*-1,4-polibutadieno, *cis*-1,4-poliisopreno y *cis*-1,4-poli(butadieno-co-isopreno).

En una o más realizaciones, los polímeros incluyen un polidieno (o copolímero de polidieno) de medio o bajo grado *cis* incluidos los preparados por técnicas de polimerización aniónica. Estos polidienos pueden tener un contenido en *cis* de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 70%, en otras realizaciones de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 60%, y en otras realizaciones de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 50%, donde los porcentajes se basan en el número de unidades *mer* de dieno en configuración *cis* frente al número total de unidades *mer* de dieno. Estos polidienos pueden tener también contenido en enlaces 1,2 (es decir, contenido en vinilo) de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 60%, en otras realizaciones de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 50%, y en otras realizaciones de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 45%, donde los porcentajes se basan en el número de unidades *mer* de dieno con configuración vinilo frente al número total de unidades *mer* de dieno. El resto de las unidades de dieno puede tener enlaces 1-4 con configuración *trans*.

En una o más realizaciones, los elastómeros sintéticos pueden incluir elastómeros funcionalizados. En una o más realizaciones, los elastómeros funcionalizados incluyen al menos un grupo funcional. En una o más realizaciones, un grupo funcional es un grupo o sustituyente que es distinto de la parte principal de la cadena de polímero. En realizaciones concretas, el grupo funcional incluye un heteroátomo. En determinadas realizaciones, el grupo funcional puede ser reactivo o interactivo con otras cadenas de polímero (propagantes o no propagantes) o con otros constituyentes que pueden estar combinados con el polímero, tales como cargas de refuerzo (por ejemplo, negro de carbón). En realizaciones concretas, los grupos funcionales incluyen aquellos grupos unidos a la cadena de polímero y reducen la pérdida por histéresis a 50°C de un vulcanizado cargado con negro de carbón preparado a partir del polímero funcionalizado comparado con vulcanizados cargados con negro de carbón similares preparados a partir de un polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción en la pérdida por histéresis es al menos el 5%, en otras realizaciones al menos el 10% y en otras realizaciones al menos el 15%.

En una o más realizaciones, los elastómeros funcionalizados incluyen un grupo funcional localizado en el extremo de la cadena de polímero. En realizaciones concretas, el grupo funcional puede localizarse en la cabeza del polímero, que

es el extremo del polímero en el que comenzó la iniciación o polimerización del polímero. En otras realizaciones, el grupo funcional puede localizarse en la cola del polímero, que es el extremo del polímero en el que terminó su polimerización. En realizaciones concretas, el elastómero funcionalizado incluye funcionalización tanto en la cabeza como en la cola, es decir, el polímero incluye al menos un grupo funcional localizado en la cabeza de la cadena de polímero y al menos un grupo funcional localizado en la cola de la cadena de polímero.

Técnicas útiles para preparar elastómeros funcionalizados son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, estos grupos funcionales pueden añadirse al polímero durante la síntesis del elastómero o por injerto en el elastómero.

En una realización, los elastómeros se sintetizan utilizando técnicas de polimerización aniónica. Como es conocido en la técnica, un iniciador que incluye un grupo funcional puede emplearse para producir polímeros que tienen un grupo funcional localizado en la cabeza de la cadena de polímero. Por ejemplo, los iniciadores que incluyen grupos amina cíclicos, que imparten una funcionalidad de amina cíclica a los polímeros resultantes. En ejemplo de estos iniciadores incluye litio hexametileneimina, que se divulga en las patentes de EE. UU. N° 6.080.835; 5.786.441; 6.025.450; y 6.046.288, que se incorporan a la presente memoria por referencia. En otra realización, los elastómeros se sintetizan utilizando iniciadores de polimerización aniónica que incluyen al menos un átomo de estaño. Estos compuestos, tales como iniciadores de estaño-litio, se cree que incorporan un átomo de estaño en la cabeza de la cadena de polímero. Un ejemplo incluye tributillitio, que se divulga en la patente de EE. UU. N° 5.268.439, que se incorpora a la presente memoria por referencia. En aún otra realización, los iniciadores que son ditioacetales pueden emplearse para incorporar un grupo heterocíclico en la cabeza de la cadena de polímero como se divulga en la patente de EE. UU. N° 7.153.919 y en la publicación de EE. UU. N° 2006/0264590 y 2006/0264589, que se incorporan a la presente memoria descriptiva por referencia. Aún más se divulgan en la patente de EE. UU. N° 7.335.712, que se incorpora a la presente memoria por referencia.

En otra realización más, elastómeros polimerizados aniónicamente, con cabeza funcionalizada o no, están terminados con un agente de acoplamiento o agente de terminación que impartirá una funcionalidad terminal a la cola del polímero. Compuestos útiles que pueden usarse para acoplar o funcionalizar el extremo de cola de los polímeros vivos incluyen, pero sin limitación, aquellos compuestos que pueden definirse por la fórmula R_nMX_{4-n} , en la que R es un grupo orgánico, M es silicio o estaño, X es un átomo de halógeno, y n es un número de 0 a 3. Preferiblemente, R es un grupo alquilo sencillo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los compuestos ejemplares incluyen $SnCl_4$, R_2SnCl_2 , y $RSnCl_3$, que se divulgan en la patente de EE. UU. N° 5.332.810, que se incorpora a la presente memoria por referencia. Otros compuestos que pueden utilizarse solos o en combinación con los compuestos de estaño o silicio anteriores incluyen haluros de metales, haluros de metaloides, alcoxisilanos, compuestos que contienen iminas, ésteres, complejos éster-carboxilato metálico, complejos alquiléster carboxilato metálico, aldehídos o cetonas, amidas, isocianatos, isotiocianatos, iminas y epóxidos.

En aún otra realización, los elastómeros sintetizados con sistemas de catálisis de coordinación, tales como sistemas catalíticos basados en lantánidos, están terminados con un agente de acoplamiento o agente de terminación que impartirá una funcionalidad terminal al polímero. Agentes de acoplamiento o funcionalizantes útiles incluyen aquellos descritos anteriormente, que se describen en las publicaciones internacionales N° WO 2001/34658 y WO 2001/34659, que se incorporan en la presente memoria por referencia. En una o más realizaciones, los agentes funcionalizantes adecuados incluyen aquellos compuestos que pueden contener grupos tales como grupos cetona, aldehído, amida, éster, imidazolinona, isocianato a isotiocianato. Ejemplos de estos compuestos se divulgan en las publicaciones de EE. UU. N° 2006/0004131, 2006/0025539, 2006/0030677, y la patente de EE. UU. N° 7.294.680, que se incorporan en la presente memoria descriptiva por referencia. Otros ejemplos de agentes funcionalizantes incluyen compuestos de azina como se describe en la publicación de EE. UU. N° 2007/0149717, compuestos de hidrobenzamina como se divulga en la publicación de EE. UU. N° 2007/0276122, compuestos nitro como se divulga en la publicación de EE. UU. N° 2008/0051552, y compuestos de oxima protegidos como se divulga en la publicación de EE. UU. N° 2008/0146745, todas las cuales se incorporan a la presente memoria descriptiva por referencia. Aún otros se divulgan en las patentes de EE. UU. N° 4.906.706, 4.990.573, 5.064.910, 5.567.784 y 5.844.050, 6.992.147, 6.977.281, en la publicación de EE. UU. N° 2006/0004131; solicitudes de patente japonesas N° 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A, y 11-035633A, que se incorporan en la presente memoria descriptiva por referencia. Agentes funcionalizantes útiles que pueden usarse para acoplar cadenas de polímero reactivas, compuestos a los que también se puede hacer referencia como agentes de acoplamiento, incluyen cualquiera de aquellos conocidos en la técnica incluidos, pero sin limitación, haluros metálicos tales como tetracloruro de estaño, haluros de metaloides tales como tetracloruro de silicio, complejos de éster de carboxilato metálico tales como bis(octilmaleato) de dioctilestaño, alcoxisilanos tales como ortosilicato de tetraetilo y alcoxi estannanos tales como tetraetoxi estaño. Los agentes de acoplamiento pueden emplearse tanto solos como en combinación con otros agentes funcionalizantes. Los agentes de combinación o funcionalizantes pueden usarse en cualquier relación molar.

En una o más realizaciones, los polímeros pueden tratarse estando en un cemento. En una o más realizaciones, el cemento polimérico incluye un disolvente y el polímero. "Cemento polimérico" y "cemento de polímero" son intercambiables para los fines de la descripción de la presente memoria. En la preparación de cementos de polímero, el disolvente puede incluir un disolvente aromático, un disolvente que contiene heteroátomos, un disolvente que no contiene heteroátomos, o alguna de sus mezclas. Los disolventes aromáticos u que contienen heteroátomos incluyen aquellos descritos anteriormente. Los ejemplos de disolvente no aromáticos y que no contienen heteroátomos incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. Algunos ejemplos representativos de estos

disolventes incluyen *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano, *n*-decano, isopentano, isohexano, isoheptano, isooctano, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno, fracciones ligeras del petróleo y sus isómeros. Algunos ejemplos representativos de disolventes cicloalifáticos adecuados incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano, y similares. También puede usarse mezclas comerciales de los hidrocarburos anteriores, tales como hexanos.

El cemento de polímero puede prepararse utilizando varias técnicas. En una realización, el cemento se prepara sintetizando elastómeros dentro de un disolvente orgánico. En otra realización, el cemento se prepara disolviendo o suspendiendo los elastómeros en una disolución orgánica.

En una o más realizaciones, el cemento de polímero puede variar en la concentración de polímero. En una o más realizaciones el cemento de polímero puede incluir al menos el 10% en peso, en otras realizaciones al menos el 15% en peso, en otras realizaciones al menos el 20% en peso, y en otras realizaciones al menos el 25% en peso de polímero basado en el peso total del cemento. En estas u otras realizaciones, el cemento de polímero incluye menos del 60% en peso, en otras realizaciones menos del 55% en peso, en otras realizaciones menos del 50% en peso, en otras realizaciones menos del 45% en peso, y en otras realizaciones menos del 40% en peso de polímero basado en el peso total del cemento.

En una o más realizaciones, el cemento de polímero deriva de un sistema de polimerización en grandes cantidades en el que el polímero se disuelve en el monómero (es decir, el monómero hace las veces de disolvente).

Introducción del producto de reacción polimérico

En una o más realizaciones, el producto de combinación o de reacción de (i) acetales o cetales de alditoles y (ii)(a) un ácido bórico hidrocarbilado o (ii)(b) un compuesto organoaluminico se añade directamente al cemento de polímero. En otras realizaciones, el producto de reacción se premezcla con otros compuestos o disolventes y después se añade al cemento de polímero como una premezcla o cóctel. A esta premezcla se pueden añadir otros componentes tales como aceites y/o compatibilizadores y/o antioxidantes.

En una o más realizaciones, la premezcla se forma introduciendo el producto de reacción con un disolvente en el que el producto de reacción es soluble. Por ejemplo, el producto de reacción de DBS-ácido bórico puede introducirse y disolverse en THF para formar una premezcla. A esta premezcla se pueden añadir otros componentes tales como aceites, antioxidantes y/o compatibilizadores.

En una o más realizaciones, el producto de reacción puede añadirse al cemento de polímero mientras el cemento de polímero está siendo sometido a mezcla o agitación, y esta mezcla o agitación puede continuar después de la introducción del producto de reacción.

En una o más realizaciones, la introducción del producto de reacción con el polímero puede tener lugar bajo presión atmosférica. En estas u otras realizaciones, la introducción pueden tener lugar mientras el cemento está a una temperatura de aproximadamente 30 a aproximadamente 130°C, en otras realizaciones de aproximadamente 40 a aproximadamente 120°C, y en otras realizaciones de aproximadamente 50 a aproximadamente 100°C. En una o más realizaciones, el cemento se mantiene dentro de estos intervalos de temperatura durante el procedimiento de adición, y opcionalmente durante la mezcla o agitación.

En una o más realizaciones, la cantidad de producto de reacción ácido bórico hidrocarbilado (por ejemplo ácido bórico DBS) añadido al cemento de polímero puede ser al menos 0,5 partes en peso (p/p), en otras realizaciones al menos 1,0 p/p, en otras realizaciones al menos 1,5 p/p y en otras realizaciones al menos 2,0 de producto de reacción por 100 partes en peso del polímero (phr). En estas u otras realizaciones, la cantidad del producto de reacción ácido bórico hidrocarbilado (por ejemplo, ácido bórico DBS) añadido al cemento de polímero puede ser menos de 10 p/p, en otras realizaciones menos de 5,0 p/p, en otras realizaciones menos de 4,5 p/p, y en otras realizaciones menos de 4,0 p/p de producto de reacción phr.

En una o más realizaciones, la cantidad de producto de reacción organoaluminico (por ejemplo complejo DBS-organoaluminio) añadido al cemento de polímero puede cuantificarse basándose en los mmol de complejo por 100 gramos de polímero. En una o más realizaciones al menos 0,5 mmol, en otras realizaciones al menos 1 mmol, en otras realizaciones al menos 3 mmol, y en otras realizaciones al menos 8 mmol de complejo se añaden a 100 gramos del polímero (phr). En estas u otras realizaciones, se añaden menos de 15 mmol, en otras realizaciones, menos de 12 mmol, y en aún otras realizaciones, menos de 10 mmol de complejo a 100 gramos de polímero.

En una o más realizaciones, después de la introducción del producto de reacción (por ejemplo, ácido bórico DBS), el polímero y al menos una parte del producto de reacción se aíslan o se aíslan sustancialmente del disolvente. A este respecto, puede hacerse referencia al aislamiento de sólidos a partir del cemento.

En realizaciones concretas, se emplea agua para aislar los sólidos del cemento. En estas u otras realizaciones, se emplea el calor para aislar los sólidos del cemento. En determinadas realizaciones ventajosas, se emplea la desolventización a vapor para aislar los sólidos del cemento.

En realizaciones concretas, el producto aislado se seca adicionalmente. Pueden emplearse procedimientos de secado convencionales. En una realización, el polímero puede aislarse del disolvente por destilación a vapor del disolvente seguida de filtración. El disolvente residual puede eliminarse secando la mezcla básica de caucho/aditivo de procesamiento utilizando técnicas de secado convencionales tales como secado por tambor. Alternativamente, el cemento puede someterse directamente a secado por tambor.

Uso de polímero

En una o más realizaciones, las composiciones poliméricas producidas de acuerdo con la presente invención pueden emplearse para preparar composiciones vulcanizables. En la preparación de composiciones vulcanizables, el polímero puede combinarse con otros ingredientes tales como cargas y similares, que son bien conocidos en la técnica de las composiciones gomosas.

Las composiciones de caucho pueden incluir cargas tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Las cargas orgánicas incluyen negro de carbón. Las cargas inorgánicas pueden incluir silicio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados), y sus mezclas.

Pueden emplearse multitud de agentes de curado de cauchos. Por ejemplo, pueden emplearse sistemas de curado basado en azufre o basados en peróxido. Véase también Kirk-Othmer, *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, 3ª Edición, Wiley Interscience, Nueva York 1982, Vol. 20, páginas 365-468, en particular *VULCANIZATION AGENTS AND AUXILIARY MATERIALS* págs. 390-402, o *Vulcanization* por A.Y. Coran, *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, 2ª Edición, John Wiley & Sons, Inc., 1989, que se incorporan en la presente memoria por referencia. Los agentes vulcanizantes pueden usarse solos o en combinación.

Otros ingredientes que pueden emplearse incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de quemaduras, ayudas de procesamiento, óxido de zinc, resinas adherentes, resinas de refuerzo, ácidos grasos como ácido esteárico, peptizadores, y uno o más cauchos adicionales.

Las cargas se emplean típicamente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 phr, y preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 y más preferiblemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 80 phr, donde phr se refiere a partes en peso por 100 partes en peso de caucho en el compuesto, lo que puede incluir el caucho de la premezcla así como cualquier caucho adicional que pueda añadirse durante la formación del compuesto.

El caucho vulcanizable puede prepararse formando una mezcla básica inicial que incluye la premezcla y la carga. Esta mezcla básica inicial puede mezclarse a una temperatura inicial de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C con una temperatura de descarga de aproximadamente 135°C a aproximadamente 180°C. Para evitar la vulcanización prematura (también conocida como scorch), esta mezcla básica inicial puede excluir los agentes de vulcanización. Una vez se ha procesado la mezcla básica inicial, los agentes de vulcanización pueden introducirse y mezclarse en la mezcla básica inicial a bajas temperaturas en una etapa de mezcla final, que no inicia el procedimiento de vulcanización. Opcionalmente, pueden emplearse etapas de mezcla adicionales, llamadas a veces remoliendas entre la etapa de mezcla de la mezcla básica inicial y la etapa final de mezcla. Las técnicas de formación de cauchos y los aditivos empleados en ellas se conocen generalmente como se divulgan en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, por Stevens en *RUBBER TECHNOLOGY SECOND EDITION* (1973 Van Nostrand Reinhold Company). Las condiciones de mezcla y los procedimientos aplicables a las formulaciones de neumáticos con cargas de silicio también son bien conocidas como se describe en las patentes de EE. UU. N° 5,227,425; 5,719,207; 5,717,022; así como en el documento EP 0890606, todos los cuales se incorporan a esta memoria descriptiva por referencia.

Cuando se usan las composiciones de caucho vulcanizable en la fabricación de neumáticos, estas composiciones pueden procesarse a componentes de neumáticos de acuerdo con técnicas de fabricación de neumáticos ordinarias, incluyendo técnicas estándar de conformación, moldeo y cura. Típicamente, la vulcanización se lleva a cabo calentando la composición vulcanizable en un molde, por ejemplo, se calienta a aproximadamente 170°C. Se puede hacer referencia a las composiciones de caucho curados o reticulados como vulcanizados, que generalmente contienen redes poliméricas tridimensionales que son termoestables. Los otros ingredientes, tales como adyuvantes de procesamiento y cargas, generalmente se dispersan uniformemente a lo largo de la red vulcanizada. Los componentes de neumáticos de esta invención preferiblemente incluyen bandas de rodadura. Las composiciones de caucho, sin embargo, también pueden usarse para formar otros componentes de neumáticos elastoméricos, tales como sub bandas de rodadura, paredes laterales, capas plegadas de carcasa, cargas en forma de perla y similares. Los neumáticos pueden hacerse como se describe en las patentes de EE. UU. N° 5,866,171; 5,876,527; 5,931,211; y 5,971,046, que se incorporan a la presente memoria por referencia.

Las composiciones de caucho vulcanizables preparadas de acuerdo con esta invención también pueden emplearse en la fabricación de otros artículos de caucho. Por ejemplo, pueden emplearse en la fabricación de amortiguadores hidráulicos de caucho, que son dispositivos de absorción de vibración que se emplean típicamente en camiones. También pueden emplearse en la fabricación de laminado de caucho y otros artículos que se emplean en la

preparación de materiales de cubierta. También pueden usarse en la fabricación de manguitos.

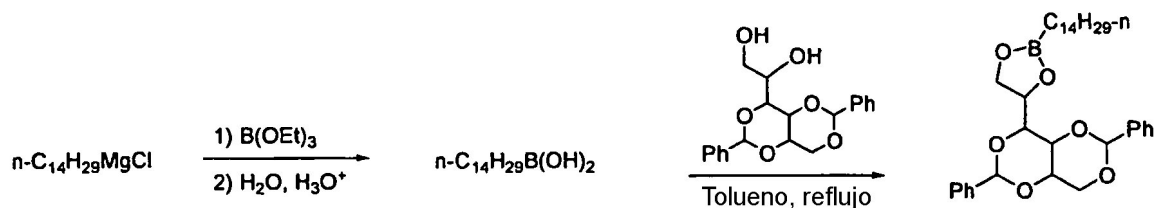
Con el fin de demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y probado los siguientes ensayos. Los ejemplos no deberían, sin embargo, verse como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

5 Ejemplos

Ejemplo 1

10 A una disolución agitada de cloruro de tetradecilmagnesio (50 ml, 1M en THF) se añadió a -20°C a THF (50 ml) seguido de borato de trietilo (10,2 ml, 60 mmol). La mezcla de reacción se agitó brevemente a -20°C , y se templó lentamente durante 3 horas hasta temperatura ambiente. La mayoría del disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio y la mezcla concentrada se vertió en agua (300 ml) y se ajustó el pH de la mezcla a aproximadamente pH 4 utilizando ácido clorhídrico 12N. Después de 10 horas de agitación, el ácido tetradecilborónico precipitado se aisló por filtración, se lavó tres veces con agua y se secó con aire durante un noche. El sólido blanco seco se lavó con hexano frío para eliminar una traza de tetradecano y se secó con aire para dar 11,3 g (93%) de ácido *n*-tetradecilborónico.

15 Una mezcla de ácido *n*-tetradecilborónico (4,84 g, 20 mmol), dibenciliden sorbitol (derivado de d-sorbitol) (7,17 g, 20 mmol) y tolueno (100 ml) se llevó a reflujo durante 3 horas con eliminación simultánea de agua utilizando una trampa de Dean-Stark. La mezcla de reacción templada se concentró en un evaporador rotatorio, seguido de alto vacío para dar el producto deseado en un rendimiento casi cuantitativo (11,17 g). Se cree que el producto resultante era un éster de ácido borónico (es decir, éster de dibenciliden sorbitol del ácido *n*-tetradecilborónico), al que para los fines de estos
20 ejemplos se hará referencia como borato de DBS.



25 El polímero de estireno-butadieno (SBR) y el borato DBS (menos de 6 por ciento en peso) se disolvieron en una mezcla de THF y hexano para proporcionar la Muestra 1, que incluía un 3% en peso de borato DBS basado en el peso del polímero. Una vez disuelto completamente, la disolución se desolventizó utilizando agua hirviendo/vapor para evaporar el disolvente de la disolución de polímero, resultó un material sólido polimérico blanco. El borato que contenía borato DBS y los productos de su hidrólisis (DBS y ácido borónico) se secaron adicionalmente por secado en tambor. Los productos secados/aislados se ensayaron entonces para evaluar su resistencia a flujo en frío. Se prepararon muestras similares para comparar. La muestra 2 incluía dibenciliden sorbitol y se aisló/secó utilizando vapor seguido de secado en tambor. De forma similar, la muestra 3 incluía dibenciliden sorbitol, pero se aisló/secó por secado en tambor directo sin vapor. Las muestra 4, que no contenía
30 aditivos, se aisló/secó utilizando vapor seguido de secado en tambor. La muestra 5, que tampoco incluía aditivos, incluía un polímero de SBR que estaba acoplado con tetracloruro de estaño. Los resultados de estas pruebas junto con el procedimiento de aislamiento específico empleado para cada muestra se representan en la tabla 1.

Tabla 1			
Muestra	Aditivo	Procedimiento de aislamiento	Altura (mm) a los 30 min
1	borato DBS	vapor/agua	10,49
2	DBS	vapor/agua	7,25
3	DBS	secado en tambor	9,75
4	ninguno	vapor/agua	6,95
5	Ninguno (Acoplado)	vapor/agua	11,82

35 Las medidas de flujo en frío se obtuvieron utilizando un Scott Tester, que utilizaba un peso (5000 gramos) para presionar especímenes de ensayo cilíndricos de las muestras durante 30 minutos, y después se medía el espesor de la muestra de polímero.

Como se observa en los datos de la tabla 1, la adición de borato DBS de ácido tetradecil borónico al polímero SBR resultó en una mejora sustancial en el flujo en frío, ventajosamente, el flujo en frío fue comparable al polímero acoplado a estaño de la muestra 5. Mientras que la muestra 3, que incluía dibenciliden sorbitol, daba resultados de flujo en frío ventajosos, los resultados ventajosos disminuyeron tras la exposición a agua mediante desolventización a vapor.

El polímero SBR tratado con borato DBS (muestra 1) se utilizó en una formulación de caucho del tipo que puede usarse en la preparación de bandas de rodadura. La formulación de caucho se preparó en un mezclador Bandbury de 65 g que operaba a 60 RPM y 133°C utilizando la receta que se presenta en la tabla 2 y un procedimiento de mezcla en dos partes en el que se preparó una mezcla inicial seguida de una final, donde se mezcló el curativo. Lo primero, se dispuso el polímero en el mezclador, y después de 0,5 minutos, se añadieron los ingredientes restantes, excepto el ácido esteárico. El ácido esteárico se añadió después de 3 minutos. Los iniciales (es decir, las mezclas básicas) se mezclaron durante 5-6 minutos. Al final de la mezcla, la temperatura era de aproximadamente 165°C. La muestra se transfirió a un molino que operaba a una temperatura de 60°C, en el que se laminó y posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Los finales se mezclaron añadiendo las mezclas básicas iniciales y los materiales de cura al mezclador simultáneamente. La temperatura inicial del mezclador era de 65°C y operaba a 60 RPM. El material final se eliminó del mezclador después de 2,25 minutos cuando la temperatura del material estaba entre 100-105°C. Los finales se laminaron en botones Dynastat de láminas de 6x6x0,075 pulgadas. Las muestras se curaron a 171°C durante 15 minutos en moldes estándar situados en una prensa caliente. Una formulación de caucho control (que sencillamente incluía SBR sin ningún aditivo de flujo en frío) se preparó de forma similar.

Tabla 2		
Ingrediente	Control	Experimental
Mezcla Inicial		
SBR+borato DBS	0	100
SBR	100	0
Negro de carbón	50	50
Aceite Negro	10	10
Ácido esteárico	2	2
Cera	2	2
Antioxidante	0,95	0,95
Final		
Azufre	1.5	1.6
Aceleradores	1.3	1.3
Ácido esteárico	2	2
Óxido de Zinc	2,5	2.5

Los resultados de los ensayos se proporcionan en la tabla 3.

Tabla 3		
	Control	Experimental
Pruebas mecánicas		
MDR2000 (171°C)		
ML (kg· cm):	0,9	0,84
MH (kg· cm):	18,01	16,28
MH-ML (kg*cm)	17,11	15,44
T50 (min):	2,38	2,1
t90 (min):	7,46	11,87

(CONT)		
MOONEY/Scorch (130°C)		
Final, ML1+4:	24,6	23,6
TENSIL (23°C)		
Módulo 100% (MPa):	2,28	2,03
Módulo 300% (MPa):	8,30	6,96
Elongación (%):	456	520
Dureza (MPa):	29,60	33,09
TENSIL (100°C)		
Módulo 100% (MPa):	1,842	1,51
Módulo 300% (MPa):	7,196	5,84
Elongación (%):	279	348
Dureza (MPa):	8,443	10,97
Pruebas reológicas		
Tanδ a 60°C 2%, 10 Hz:	0,2136	0,2297
Tanδ a 30°C 2%, 10 Hz:	0,2536	0,2688
Tanδ a 0°C 2%, 10 Hz:	0,4845	0,4701
G' a 60°C 2%, 10 Hz:	5,6256	5,3784
G' a 30°C 2%, 10 Hz:	7,7730	8,2153
ΔG' (MPa) [0,25-14%], 10 Hz:	3,526	3,3424

Como puede observar en la tabla 3, la adición de borato DBS a SBR no altera las propiedades del caucho. Las viscosidades Mooney y los datos reométricos del compuesto sugieren un procesamiento similar entre los polímeros que contienen borato DBS y los no tratados. Mientras que el T90 puede ser ligeramente más largo para los compuestos de caucho que contienen borato DBS, un ligero ajuste curativo podría corregir el T90 largo. Los datos de elongación en la rotura y de módulo indican que el caucho que contiene borato DBS está ligeramente menos curado que el control, sin embargo, los datos reológicos indican que la tracción en mojado, el manejo en seco y la resistencia en el rodaje con equivalentes al control.

Ejemplo 2

Bajo una atmósfera inerte, se cargó un matraz de fondo redondo de 100 mL con dibenciliden sorbitol (derivado de d-sorbitol) (5,0 mmol, 1,8 g) y una barra de agitación. Mientras se agitaba el polvo de DBS a 0°C, se añadió gota a gota una disolución de triisobutilaluminio (TIBA) (15 mmol, 0,68 M) en hexano al polvo. La mezcla se agitó vigorosamente hasta que cesó la producción de gas y el polvo se disolvió completamente en el hexano. Se creyó que el producto resultante era un complejo del TIBA y el dibenciliden sorbitol (TIBA-DBS).

El complejo TIBA-DBS se introdujo entonces en un polímero de estireno-butadieno (SBR) como sigue. En un matraz de 1 litro que contenía cemento de polímero constituido por SBR (60 g, 108,2 kg/mol) disuelto en hexano al 15% en peso, se le inyectó complejo TIBA-DBS (5,0 mmol) disuelto en hexano recién preparado. La solución fue agitada enérgicamente para mezclar adecuadamente las dos disoluciones. Una vez mezcladas, el cemento se transfirió a un contenedor abierto en el que el disolvente de hexano se dejó evaporar durante un periodo de varios días. La película de polímero se secó adicionalmente calentando a 50°C en vacío.

Resistencia al flujo en frío de SBR que contienen TIBA-DBS

Se llevaron a cabo estudios de resistencia a flujo en frío en SBR y SBR tratado con TIBA-DBS. Las medidas de flujo en frío se obtuvieron utilizando un Scott Tester, que utilizaba un peso (5000 gramos) para presionar especímenes de ensayo cilíndricos de las muestras durante 30 minutos, y después se medía el espesor de la muestra de polímero. Los resultados de los ensayos se proporcionan en la tabla 4.

Tabla 4				
Polímero (SBR, Mn = 108,2 kg/mol, MWD = 1,03, Tg =	Complejo TIBA- DBS (mmol)	Disolvente del cemento de polímero	Scott Tester (40 mm diámetro), altura (mm) a 25°C y 30	Frío gravitacional Altura de flujo inicial = 12,5 mm (mm, 7 balas)
Control	0	hexano	5,3	<0,01
Muestra de la invención	5.0	hexano	6,4	8,13

- 5 Como se muestra en la tabla 4, el SBR que contiene TIBA-DBS fue más resistente a la compresión comparado con el SBR control. Análogamente, se realizó un experimento de flujo en frío gravitacional en el que cada muestra de polímero se comprimió con un peso igual a una pila de siete balas de polímero. De forma similar al experimento del Scott Tester, la muestra de la invención que contenía TIBA-DBS fue más resistente a la compresión que el control. Esta resistencia a la compresión indica que el SBR tratado con TIBA-DBS ha mejorado la resistencia al flujo en frío.

REIVINDICACIONES

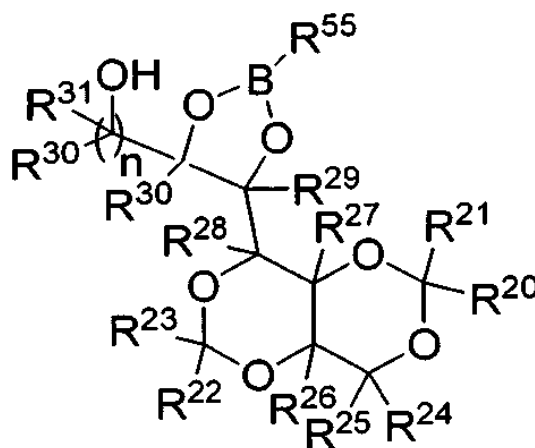
1. Una composición polimérica de materia que comprende:

un polímero; y,

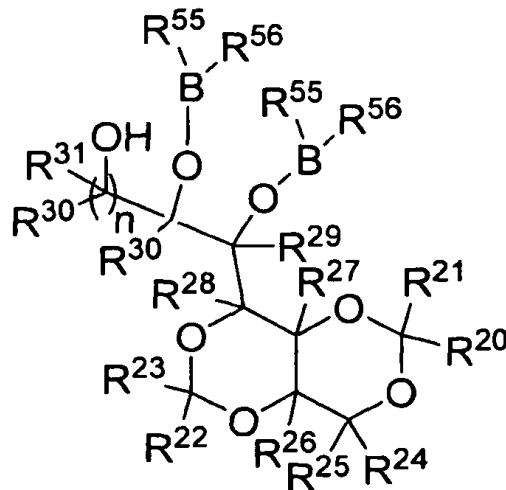
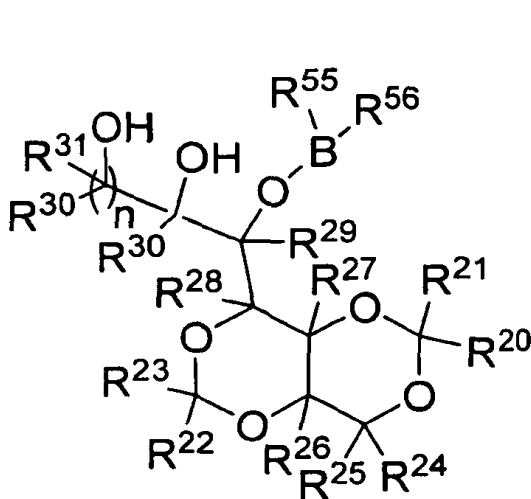
el producto de combinación o reacción de (i) un acetal o cetal de un alditol y (ii)(a) un ácido bórico hidrocarbiloado,

(b) un compuesto organoaluminio, o (c) ambos, un ácido bórico hidrocarbiloado y un compuesto organoaluminio.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el producto de reacción es un éster de ácido borónico hidrocarbiloado definido por la fórmula



en la que R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , y R^{31} son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o en la que R^{20} y R^{21} y/o R^{22} y R^{23} se unen para formar un grupo orgánico divalente, y en la que n es 0, 1, o 2, y R^{55} es un grupo hidrocarbilo, o éster de ácido borónico hidrocarbiloado definido por una de las fórmulas



en las que R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , y R^{31} son cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o en las que R^{20} y R^{21} y/o R^{22} y R^{23} se unen para formar un grupo orgánico divalente, y en las que n es 0, 1, o 2, y R^{55} y R^{56} son cada uno independientemente, un grupo hidrocarbilo.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el ácido bórico hidrocarbiloado es ácido borónico.

4. La composición de las reivindicaciones 1 y 3, en la que el acetal o cetal de un alditol es un sorbitol o un xilitol.

5. La composición de las reivindicaciones 1 y 3-4, en la que el acetal o cetal de un alditol es dibenciliden sorbitol.

6. La composición de las reivindicaciones 3 y 5, en la que dicho producto de reacción se puede obtener introduciendo al menos 0,2 y menos de 5 moles de ácido borónico por mol de dibenciliden sorbitol.
7. La composición de las reivindicaciones 1-6, en la que el polímero incluye un polidieno o un copolímero de polidieno.
- 5 8. La composición de la reivindicación 7, en la que el polidieno o el copolímero de polidieno se selecciona del grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno), poli(isopreno-co-estireno) y poli(butadieno-co-isopreno).
9. La composición de la reivindicación 8, en la que el polibutadieno es un *cis* polibutadieno medio o un *cis* polibutadieno alto.
- 10 10. Un neumático que incluye un componente de neumático preparado con la composición de una sustancia de acuerdo con la reivindicación 1.
11. La composición de la reivindicación 10, que comprende además un disolvente.
12. Un procedimiento para reducir el flujo en frío de una composición polimérica de una sustancia, comprendiendo el procedimiento: introducir el polímero con el producto de combinación o reacción de (i) un acetal o cetal de un alditol y (ii)(a) un ácido bórico hidrocarbiloado, un compuesto organoaluminico, o (c) ambos, un ácido bórico hidrocarbiloado y un compuesto organoaluminico.
- 15 13. El procedimiento de la reivindicación 12, que comprende además la etapa de aislar el polímero y el producto de combinación o reacción de (i) un acetal o cetal de un alditol y (ii)(a) un ácido bórico hidrocarbiloado, (b) un compuesto organoaluminico, o ambos, un ácido bórico hidrocarbiloado y un compuesto organoaluminico, y en el que dicha etapa de aislamiento incluye retirar un disolvente empleando agua en forma de vapor.
- 20 14. El procedimiento de la reivindicación 12 o 13, en la que el ácido bórico hidrocarbiloado es ácido borónico.
15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en las que el acetal o cetal de un alditol es un sorbitol o un xilitol.