

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 812**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/44** (2006.01)

**C08F 236/10** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08L 9/06** (2006.01)

**C08L 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2010 E 10705757 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2408626**

54 Título: **Caucho de butadieno y estireno con nueva incorporación de estireno**

30 Prioridad:

**19.03.2009 US 161680 P**

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

**10.06.2013**

73 Titular/es:

**STYRON EUROPE GMBH (100.0%)  
Bachtobelstrasse 3  
8810 Horgen, CH**

72 Inventor/es:

**HAMANN, EVEMARIE;  
BARTOSSEK, HAGEN THOMAS y  
KIESEKAMP, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 406 812 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

Caucho de butadieno y estireno con nueva incorporación de estireno.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un caucho de butadieno y estireno mejorado que comprende una elevada parte de estireno y una baja parte de estireno.

**Antecedentes y Sumario de la Invención**

10 Las composiciones que comprenden caucho de butadieno y estireno en disolución (SSBR) se usan en cuestiones tales como bandas de rodadura para neumáticos, con frecuencia en combinación con un segundo caucho tal como caucho de cis-butadieno (BR) o caucho natural (NR). Se piensa que las características de las composiciones tales como acumulación de calor (HBU), resistencia a la rodadura, agarre y/o desgarro se encuentran altamente influenciadas por la composición de SSBR, por ejemplo, el contenido de estireno y vinilo del butadieno incorporado. Típicamente, un aumento del contenido de estireno, contenido de vinilo o ambos puede mejorar las propiedades tales como agarre, desgarro y/o comportamiento durante la frenada pero puede empeorar propiedades tales como HBU, resistencia a la rodadura y/o resistencia a la abrasión.

15 Se han probado varios métodos y composiciones para modificar el polímero resultante y mejorar las características tales como agarre en húmedo y equilibrio de abrasión. Como se describe en el documento EP 1637353, se pueden usar mezclas de estireno altamente expandido con aceite, SSBR de bajo contenido de vinilo con cis polibutadieno, sílice, aceite de procesado y compuestos de organosilicio en un intento de equilibrar estas propiedades. No obstante, todavía se necesitan compuestos adicionales que presenten un mejor agarre y un comportamiento de resistencia a la rodadura cuando se combinan con el caucho natural y/o negro de carbono como carga.

20 El documento DE 3108583 propone polimerizar estireno y butadieno de tal forma que se coloca una parte de los monómeros con una proporción de estireno más elevada que la proporción final del polímero objetivo en la zona de reacción que contiene el disolvente. De manera simultánea, se introduce una mezcla de estireno/butadieno que contiene una proporción en peso de estireno igual o menor que el polímero objetivo, durante un determinado tiempo en la zona de reacción. Se acopla el polímero resultante con un agente de acoplamiento di-funcional. El coeficiente de acoplamiento es de 50%. Desafortunadamente, el polímero resultante presenta un contenido de estireno elevado en los extremos de cadena y un contenido de estireno bajo en el medio de las cadenas poliméricas. Dichos bloques de estireno dan como resultado propiedades deficientes de HBU y resistencia a la rodadura.

25 El documento DE 2247470 propone el uso de un iniciador de dilitio y la introducción de la mezcla monomérica en la zona de reacción a una velocidad igual o mayor que la velocidad de crecimiento de polimerización. Desafortunadamente, dichos iniciadores de dilitio no son rentables y, con frecuencia, el polímero resultante presenta pequeños bloques de estireno en el extremo de la cadena polimérica. Dichos bloques pueden dar como resultado HBU y/o resistencia a la rodadura insuficientes.

30 En el documento DE 1300239 se introduce un monómero de reacción rápida en la zona de reacción que contiene un iniciador, un disolvente y una mezcla monomérica que consiste en una proporción específica de ambos monómeros que se mantiene durante la polimerización. Desafortunadamente, el polímero resultante presenta un contenido de estireno que únicamente aumenta ligeramente durante un tiempo de polimerización prolongado.

35 El documento GB-A 2 158 076 describe una composición que comprende al menos 20% en peso de un copolímero de bloques de estireno-butadieno, comprendiendo el copolímero un bloque de estireno-butadieno que tiene un contenido de estireno unido de 10-80% en peso, y un contenido medio de enlaces de vinilo en las unidades de butadieno de 30-70% en peso, y el copolímero que comprende un bloque de butadieno presenta un contenido de enlace de vinilo de no más que 60% en peso. El primer bloque presenta una temperatura de transición vítrea al menos 30° C mayor que la del último bloque.

40 El documento EP-A 0 263 054 describe un polímero de tipo caucho que presenta una temperatura de transición vítrea entre -110° C y -20° C y una segunda temperatura de transición vítrea entre -50° C y 0° C. El polímero puede ser un copolímero de estireno-butadieno.

45 El documento EP-A 0 483 046 muestra un terpolímero que comprende unidades de estireno, isopreno y butadieno. El terpolímero presenta múltiples temperaturas de transición vítrea.

50 El documento US-A 4 396 743 describe una composición que contiene 20-95% partes en peso de un copolímero de bloques de estireno-butadieno y 5-80 partes en peso de un caucho de dieno. El copolímero de bloques de estireno-butadieno contiene un bloque aleatorio que presenta un contenido de estireno unido de 20-50% en peso y un bloque aleatorio que tiene un contenido de estireno unido de no más que 10% en peso.

Por consiguiente, se necesitan composiciones de SSBR mejoradas. Resultaría deseable si dichas composiciones mejoradas exhibieran un equilibrio suficiente o mejorado de características tales como resistencia a la rodadura,

HBU, abrasión, agarre y/o desgarro. Sería además deseable si dichas composiciones pudieran ser fabricadas de manera rentable y eficaz.

De manera ventajosa, se han descubierto composiciones mejoradas de SSBR y métodos para la preparación de las mismas que satisfacen muchas de las necesidades anteriormente mencionadas y que también presentan otras características deseables.

En una realización, la composición de la presente invención comprende un caucho de butadieno y estireno. El caucho de butadieno y estireno está caracterizado antes de cualquier vulcanizado por medio de lo siguiente: (a) dos o más partes de una cadena polimérica son incompatibles entre sí; (b) dos o más temperaturas de transición vítrea que varían en al menos 6° C; (c) dos o más valores de  $\delta$  (SBR) que difieren en más de 0,65 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>; y (d) dos o más partes que varían en el contenido de estireno en al menos 20% en peso basado en el peso total del caucho. El caucho de estireno y butadieno comprende al menos una parte que es incompatible con el segundo caucho (por ejemplo, un caucho usado en la composición de la banda de rodadura de un neumático) y una parte que no es compatible con dicho segundo caucho. Además, al menos una parte del caucho de estireno-butadieno presenta una funcionalidad de cadena terminal.

El caucho de estireno y butadieno se puede producir por medio de un método que comprende en primer lugar introducir estireno y butadieno en el interior de un reactor en una primera proporción molar de estireno:butadieno en presencia de un iniciador de monolitio, un agente de aleatorización y un disolvente bajo condiciones de polimerización suficientes para obtener una primera parte de caucho de estireno y butadieno con una conversión de monómero en una realización mayor que aproximadamente 80%, en otra realización mayor que aproximadamente 88% y en otra realización mayor que aproximadamente 99%. A continuación, se introduce el estireno, butadieno o una de sus mezclas en el interior del reactor en una segunda proporción molar en presencia de dicha primera parte de caucho de estireno y butadieno, agente de aleatorización y disolvente bajo condiciones de polimerización suficientes para obtener una segunda parte de caucho de estireno y butadieno por medio de polimerización hasta una conversión de monómero final mayor que aproximadamente 95%, en otra realización mayor que aproximadamente 98% y en otra realización mayor que aproximadamente 99%, basado en el monómero total introducido. La primera y segunda proporciones molares están seleccionadas para producir caucho de estireno y butadieno que presenta las propiedades anteriormente mencionadas.

#### Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 muestra el comportamiento de transición vítrea del caucho de estireno y butadieno de la comparación de polímero 1 (C1) y de los ejemplos de polímero 1-3 (E1-E3).

La Figura 2 muestra el comportamiento de transición vítrea del caucho de estireno y butadieno de las comparaciones de polímero 1-2 (C1-C2) y del ejemplo de polímero 4 (E4).

La Figura 3 muestra tan delta a lo largo de un intervalo de temperatura de la comparación de polímero 1 (C1) y del ejemplo de polímero 1 (E1).

La Figura 4 muestra tan delta a lo largo de un intervalo de temperatura de la comparación de polímero 1 (C1) y de los ejemplos de polímero 2-3 (E2-E3).

La Figura 5 muestra tan delta a lo largo de un intervalo de temperatura de comparaciones de polímero 1-2 (C1-C2) y ejemplos de polímero 4 (E4).

La Figura 6 es un cromatograma de exclusión por tamaño del Ejemplo 1.

#### Descripción Detallada de la Invención

"Polímero" significa un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, de tipo igual o diferente. El término genérico "polímero" abarca los términos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" así como también polímeros preparados por medio de polimerización de cuatro o más tipos de monómeros.

"Composición", según se usa en el presente documento, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción, productos vulcanizados, y productos de descomposición formados o procedentes de materiales de la composición.

"Parte", según se usa en la frase "partes de una cadena polimérica" significa una parte o segmento de una cadena polimérica sencilla. Partes diferentes pueden ser compatibles o incompatibles.

"Contenido de vinilo", según se usa en el presente documento significa el porcentaje en masa de grupos de vinilo en la parte de butadieno del polímero de estireno y butadieno.

"Proporción molar de estireno-butadieno" según se usa en el presente documento significa la proporción de moles de estireno usados para la polimerización de la parte dividido entre la suma de los moles de estireno y butadieno usados para la polimerización de la parte especificada. Por ejemplo, en el Ejemplo 1 siguiente se introducen 248,78

g (2,39 moles) de estireno y 247 g (4,558 moles) de butadieno en la polimerización de la primera parte. Esto tiene como resultado una proporción molar de estireno:butadieno de 0,3438 [2,39 mol + 4,558 mol]. De manera similar, para polimerizar la segunda parte del polímero del Ejemplo 1, se introducen 48,5 g (0,466 moles) de estireno con 446 g (8,247 moles) de butadieno. Esto tiene como resultado una proporción molar de estireno:butadieno de 0,0534 para la segunda parte. Por tanto, la diferencia entre las proporciones molares de ambas partes es de 0,2904 (0,3438-0,0534).

### Composiciones de Caucho de Estireno y Butadieno

En un aspecto, la presente invención pertenece a una composición que comprende una disolución de caucho de butadieno y estireno (SSBR) que tiene lo siguiente antes del vulcanizado: (a) dos o más partes en una cadena de polímero que con incompatibles entre sí: (b) dos o más temperaturas de transición vítrea que varían en al menos aproximadamente 6° C; (c) dos o más valores de  $\delta$  (SBR) que difieren en al menos más que aproximadamente  $0,65 \text{ J/cm}^3^{0,5}$ ; y (d) dos o más partes que varían en cuanto al contenido de estireno en al menos aproximadamente 20 por ciento en peso. Con respecto a (b), en el caso de que haya tres o más temperaturas de transición vítrea, entonces las dos que difieren la cantidad máxima deberían diferir en al menos aproximadamente 6° C sin considerar la tercera temperatura de transición o temperaturas adicionales. De manera similar, con respecto a (c), en el caso en el que haya tres o más valores de  $\delta$  (SBR), entonces los dos que difieren la cantidad máxima deberían diferir en al menos más que aproximadamente  $0,65 \text{ (J/cm}^3)^{0,5}$  sin considerar el tercer valor de  $\delta$  (SBR) o valores adicionales. Y con respecto a (d), en el caso en el que existan tres o más partes que pueden variar en cuanto al contenido de estireno, entonces las dos que difieren la cantidad máxima deberían diferir en al menos aproximadamente 20 por ciento en peso sin considerar la tercera parte o partes adicionales. El caucho de estireno y butadieno también se caracteriza por que comprende al menos una parte que es compatible con un segundo caucho (por ejemplo, el caucho usado en la composición de la banda de rodadura de neumático) y una parte que no es compatible con dicho segundo caucho.

Las características del caucho de estireno y butadieno anterior son antes de cualquier vulcanizado. El caucho de estireno y butadieno de la invención puede vulcanizarse o no dependiendo del uso deseado. En el caso que se desee vulcanizar el caucho de estireno y butadieno, dicho vulcanizado puede afectar a las características. El alcance hasta el cual se pueden ver afectadas las características depende, en parte de la composición específica y de sus propiedades, así como también, de la naturaleza y del tipo de vulcanizado.

Por "incompatible" o "no compatible" se entiende que dos o más partes o componentes son inmiscibles. Por otra parte, por compatible se entiende que dos o más partes o componentes son miscibles. Con respecto a las otras características anteriormente mencionadas, se usan los métodos de medición por parte de los expertos en la técnica y/o se describen con detalle en los ejemplos siguientes. Con frecuencia, la miscibilidad de los polímeros se juzga por medio de investigación de la transición vítrea como se describe, por ejemplo, por parte de S. Krause en Pure & Applied Chem. Vol 58, Nº. 12, pp 1553-1560. Los polímeros miscibles deberían presentar únicamente una temperatura de transición de vítrea medida, por ejemplo, por medio de dilatometría, métodos mecánicos dinámicos, métodos dieléctricos, índice de refracción frente a la temperatura, calorimetría de barrido diferencial (DSC), análisis térmico diferencial o calorimetría de radio-barrido.

Para los fines de la presente invención, se emplea DSC para caracterizar la inmiscibilidad o miscibilidad de las partes de SSBR de materia prima, unas con respecto a otras, al tiempo que se usan las mediciones de tan delta de los compuestos vulcanizados para determinar si el caucho de estireno y butadieno comprende al menos una parte que no sea compatible con dicho segundo caucho. Para el método de DSC, el aspecto de más de una temperatura de transición vítrea muestra que son partes inmiscibles en la composición de SSBR. Se usó el aspecto de únicamente una temperatura de transición vítrea como prueba de la compatibilidad, es decir, miscibilidad de las partes de la cadena polimérica.

Se usan las mediciones de tan delta de los compuestos vulcanizados que dependen de la temperatura, como se describe en los Métodos de Ensayo siguientes, para caracterizar si el caucho de estireno y butadieno comprende al menos una parte que no sea compatible con dicho segundo caucho. El aspecto de al menos 2 máximos muestra que existe al menos una parte del SSBR que no es compatible con dicho segundo caucho. Si se desea, se puede calcular un parámetro de solubilidad  $\delta$  en  $(\text{J/cm}^3)^{0,5}$  a partir de la composición de acuerdo con Schuster et al. Rubber Chem. Technology 60 (1996) p 769, para cada parte del SSBR. Este parámetro puede resultar útil a la hora de evaluar la miscibilidad de las partes del SSBR con otros cauchos, por ejemplo, un segundo y/o tercer caucho, que se pueden usar en la composición. Puede resultar deseable que, tras el vulcanizado, la composición vulcanizada esté caracterizada por al menos dos máximos en el curso de tan delta con la temperatura.

En otras palabras, resulta deseable que una parte de SSBR de la invención sea compatible con el segundo caucho de la composición vulcanizada al tiempo que la otra parte de SSBR de la invención sea compatible con el segundo caucho de la composición vulcanizada. El parámetro de solubilidad anteriormente mencionado es el método deseado para evaluar la compatibilidad del segundo caucho con cada parte de SSBR de la invención. El valor absoluto de la diferencia del parámetro de solubilidad entre una parte de SSBR de la invención y el parámetro de solubilidad del segundo caucho debería ser menor que 0,65, es decir, el segundo caucho es miscible con esta parte específica del SSBR. El valor absoluto de la diferencia del parámetro de solubilidad de la otra parte de SSBR de la invención y el parámetro de solubilidad del segundo caucho debería ser mayor que 0,65 es decir, la segunda parte

es inmiscible con el segundo caucho.

Como ejemplo, si se asume lo siguiente:  $d(\text{SBR, parte 1}) = 16,5 \text{ (J/cm}^3)^{0,5}$ ,  $d(\text{SBR, parte 2}) = 17,8 \text{ (J/cm}^3)^{0,5}$  y  $(\text{cis BR}) = 16,97 \text{ (J/cm}^3)^{0,5}$ , entonces, con el fin de evaluar la compatibilidad de la primera parte de SSBR de la invención con el segundo caucho, por ejemplo, cis BR se toma el valor absoluto de  $[d(\text{SBR, parte 1}) - d(\text{cis BR})] = \text{ABS}[16,5 - 16,97] = 0,47$  que indica que la parte 1 es incompatible. De manera similar, con el fin de evaluar la compatibilidad de la segunda parte de SSBR de la invención con el segundo caucho, por ejemplo cis BR, se toma el valor absoluto de  $[d(\text{SBR, parte 2}) - d(\text{cis BR})] = \text{ABS}[17,8 - 16,97] = 0,83$  que indica que la parte 2 es incompatible.

Como se ha descrito previamente, el SSBR está caracterizado por presentar dos o más temperaturas de transición vítrea que varían en al menos 6° C. En algunas realizaciones, las dos o más temperaturas de transición vítrea puede variar en preferentemente al menos 8° C, o en preferentemente al menos 9° C. La temperatura de transición vítrea, Tg, se mide y se calcula como se ha descrito anteriormente en los Métodos de Ensayo.

El SSBR también está caracterizado por presentar dos o más valores de  $\delta$  (SBR) que difieren en al menos 0,65  $(\text{J/cm}^3)^{0,5}$ , en otra realización en al menos 0,70  $(\text{J/cm}^3)^{0,5}$ ; y en otra realización en al menos 0,75  $(\text{J/cm}^3)^{0,5}$ . Además, el SSBR está caracterizado por tener dos o más partes que varían en el contenido de estireno en al menos 20, o en otra realización en al menos 25 por ciento en peso. En algunas realizaciones el caucho de butadieno y estireno comprende una parte en la cadena polimérica que presenta un contenido de estireno de 0 a 27 por ciento en peso y una segunda parte de la cadena polimérica que presenta un contenido de estireno de 21 a 70 por ciento en peso. El caucho de butadieno y estireno comprende una primera parte en la cadena polimérica que es incompatible con la segunda parte en la cadena polimérica. La proporción en peso de dicha primera parte con respecto a dicha segunda parte preferentemente es de 90:10 a 10:90.

La composición puede presentar uno o más de otros cauchos y/o aditivos en la mezcla con SSBR dependiendo de la aplicación deseada. Otros caucho útiles incluyen, por ejemplo, los seleccionados entre el grupo que consiste en caucho natural, cis-polibutadieno, emulsión de caucho de estireno-butadieno polimerizado, polibutadieno de alto contenido en vinilo y sus mezclas. Aditivos particularmente preferidos incluyen, por ejemplo, cargas tales como negro de carbono, sílice y sus mezclas.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición.

En una realización dicho artículo es un neumático.

La viscosidad de Mooney (ML + 4) del SSBR varía dependiendo de la cantidad de monómeros y el proceso empleado para preparar el SSBR. En una realización, el caucho de butadieno y estireno está caracterizado por un ML 1+4 de al menos 20, preferentemente de al menos 40, hasta 120, preferentemente hasta 100 a 100° C.

El SSBR presenta una funcionalidad de terminación de cadena y de manera opcional se encuentra acoplado por medio de cualquier método apropiado. Dichos métodos incluyen los descritos en, por ejemplo, la referencia US 20080287601. La cantidad de acoplamiento varía dependiendo de las propiedades deseadas y de la aplicación del SSBR. En muchas aplicaciones es preferible acoplar el SSBR en una cantidad de hasta aproximadamente 40% en peso basado en el peso total. Se ha descubierto que resulta particularmente preferido para algunas aplicaciones funcionalizar en la posición terminal de la cadena una o más partes del caucho de butadieno y estireno que comprenden menos estireno que la parte del caucho de butadieno y estireno que no presenta la funcionalidad terminal de cadena. Esto puede dar como resultado un valor de tan delta más deseable en algunos casos, por ejemplo, en comparación con tan delta del Ejemplo 2 vs Ejemplo 3 siguiente.

Se puede emplear cualquier método útil para preparar el SSBR de la invención. Un método particularmente útil comprende en primer lugar introducir estireno y butadieno en el interior de un reactor en una primera proporción molar de estireno:butadieno en presencia de un iniciador de monolitio, un agente de aleatorización, y condiciones de polimerización con disolvente suficientes para obtener una primera parte de caucho de butadieno y estireno con una conversión de monómero mayor que aproximadamente 80%, en otra realización mayor que aproximadamente 88% y en otra realización mayor que aproximadamente 99% en peso, basado en el monómero introducido en la primera etapa. No es necesario que el monómero se introduzca por completo de una vez desde el principio. En lugar de ello, se pueden añadir las partes del monómero de manera incremental durante la polimerización, de acuerdo con las diferentes velocidades de reacción para facilitar que se mantenga la proporción molar en esta primera parte de la cadena polimérica en el nivel deseado.

A continuación, se introducen estireno, butadieno o una de sus mezclas en el interior de un reactor en una segunda proporción molar en presencia de una primera parte de caucho de butadieno y estireno, agente de aleatorización y disolvente bajo condiciones de polimerización suficientes para obtener una segunda parte de caucho de butadieno y estireno por medio de polimerización hasta una conversión final de monómero mayor que aproximadamente 95%, en otra realización mayor que aproximadamente 98% y en otra realización mayor que aproximadamente 99%, basado en el monómero total introducido. Como en la etapa previa, no es necesario que la cantidad requerida de monómero se introduzca toda al mismo tiempo. En lugar de ello, se puede añadir el monómero de manera incremental durante la polimerización de acuerdo con las diferentes velocidades de reacción con el fin de facilitar que se mantenga la

proporción molar de esta segunda parte de la cadena polimérica en el nivel deseado.

Se ha descubierto que resulta particularmente útil emplear una diferencia entre la primera y la segunda proporción molar de estireno:butadieno de 0,155 a 0,5. De manera similar, agentes de aleatorización particularmente útiles incluyen tetrametilendiamina, tetrahidrofurano, ditetrahidrofurilpropano, etilenglicoldietiléter, etiltetrahidrofuriléter, etil butil glima terciaria, dimetil éter de trietilenglicol y sus mezclas. Agentes de acoplamiento útiles incluyen, tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio, alcóxidos de silicio y sus mezclas. Agentes de funcionalización terminales de cadena útiles incluyen aminas, amidas, tioglicoles, alcóxidos de silicio, modificadores de silano-sulfuro y sus mezclas.

### Métodos de Ensayo

Los siguientes métodos de ensayo pueden resultar aplicables a la presente invención y los ejemplos siguientes.

#### Cromatografía de Exclusión de Tamaño para determinar la distribución de peso molecular

Se midió cada peso molecular, distribución de peso molecular y velocidad de acoplamiento (CR) del polímero usando Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC), basándose en estándares de poliestireno. Se disolvió cada muestra de polímero (6-11 mg) en 10 ml de tetrahidrofurano para formar una disolución. Se filtró la disolución usando un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Se alimentó una muestra de 100  $\mu\text{l}$  en el interior de una columna de GPC (sistema Hewlett Packard 1100 con columnas 3 PLgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-B). Se usó la detección por Índice de Refracción como detector para analizar el peso molecular. Se calculó el peso molecular como poliestireno, basándose en la calibración con estándares de poliestireno EasiCal PS 1 (Easy 1 y B) a partir de Polymer Laboratories. Dependiendo de la resolución de las columnas, se pudieron detectar 2, 3 ó 4 picos. El área de pico con el valor de área más grande y el tiempo de retención más grande corresponde a la cantidad de polímero sin acoplar. A elevada resolución, se obtuvieron cuatro picos. El pico más alto con el área más elevada y el tiempo de retención más grande representó la cantidad de polímero lineal sin acoplar. El Mp de peso molecular (PS) significa el peso molecular  $M_{w, superior}$  ( $M_w$  a la intensidad más elevada (cantidad en masa)), el valor de  $M_w$  con la cantidad más elevada de moléculas, de este polímero sin acoplar lineal, calculado como poliestireno. Los picos más pequeños con pesos moleculares elevados representaron el polímero acoplado. La velocidad de acoplamiento se calcula como la fracción en masa de la suma del área de todos los picos acoplados, lo que corresponde al polímero acoplado, basándose en el área total de todos los picos incluyendo el polímero no acoplado.

Como cálculo de ejemplo, en el caso del ejemplo 1, había dos picos diferentes observados como se muestra en SEC de la Figura 6. Se observó el pico más alto con un área de 6,29356E5 nRIU\* en el tiempo de retención de 19,142 minutos y representa la totalidad del polímero no acoplado. Se determinó que el Mp de peso molecular era de 244412 g/mol, basado en los estándares de poliestireno. Se observó el segundo pico a un tiempo de retención de 17,640 minutos y presentó un área de 1,84576E5 nRIU\*s. Este pico representa la totalidad del polímero acoplado. Se calculó la velocidad de acoplamiento para el ejemplo 1 como el área de pico de polímero acoplado dividida entre el área total y fue de 22,68% ( $CR = 1,84576E5 \text{ nRIU*s} / (1,84576E5 \text{ nRIU*s} + 6,29356E5 \text{ nRIU*s}) * 100\% = 22,68\%$ ). Se puede conseguir el cálculo por medio de, por ejemplo, un soporte lógico usado para el cálculo de los pesos moleculares a partir de los resultados de SEC. En el presente caso del ejemplo 1, se usó el Cirrus GPC Sample Report (informe de Área) de Agilent Technologies Chem. Station de LC Rev. A.10.02 [1757].

#### Análisis Gravimétrico para Medir la Conversión de Monómero

Se determinó la conversión de monómero por medio de medición de la concentración de sólidos de la disolución de polímero durante la polimerización. Se obtiene el contenido máximo de sólidos a una conversión de 100% en peso de todo  $\sum m_{iBd}$  de butadieno cargado y  $\sum m_{iSt}$  de estireno para la primera parte por medio de  $TSC_{max, parte 1} = (\sum m_{iB, parte 1} + \sum m_{iSt, parte 1}) / (\sum m_{iBd, parte 1} + \sum m_{iSt, parte 1} + m_{TMEDA} + m_{NBL} + m_{Ciclohexano}) * 100\%$ , respectivamente para el polímero final por medio de  $TSC_{max} = (\sum m_{iBd} + \sum m_{iSt}) / (\sum m_{iBd} + \sum m_{iSt} + m_{TMEDA} + m_{NBL} + m_{Ciclohexano} + m_{Agente de acoplamiento} + m_{agente de modificación}) * 100\%$ . Se tomó una muestra de la disolución de polímero de aproximadamente 1 g a 10 g, dependiendo de la conversión esperada de monómero, a partir del reactor directamente en el interior de un matraz erlenmeyer de 200 ml lleno con 50 ml de etanol. Se determinó el peso del matraz erlenmeyer lleno antes como "A" y después de la muestra como "B". Se retiró el polímero precipitado del etanol por medio de filtración sobre un papel de filtro pesado (papel de fibra de micro-vidrio, 90 mm de  $\Phi$ , MUNKTELL, peso C), se secó a 140  $^{\circ}\text{C}$ , usando un analizador de humedad HR73 (Mettler-Toledo), hasta que se logró una masa constante. Se usó el criterio 5. Finalmente, se aplicó un segundo período de secado, usando el criterio de apagado 4 para obtener la masa final "D" de la muestra seca sobre el papel de filtro. Se calculó el contenido del polímero en la muestra como " $TSC = (D - C) / (B - A) * 100\%$ ". Finalmente, se calculó la conversión del monómero como " $TSC / TSC_{max, parte 1} * 100\%$ " en el caso de la primera parte y " $TSC / TSC_{max} * 100\%$ " para la conversión final del monómero.

**Análisis Gravimétrico para Medir las Sustancias Volátiles Reducidas**

Se secó una muestra de polímero de aproximadamente 5 g a 120 °C, usando un analizador de humedad de halógeno HR73 (Mettler-Toledo), hasta que se obtuvo un valor de humedad residual que se encontró por debajo de 0,5% en peso, basándose en la cantidad total de polímero.

5 **RMN-<sup>1</sup>H**

Se midió el contenido de estireno y vinilo usando RMN-<sup>1</sup>H, siguiendo ISO 21561-2005, usando un espectrómetro de RMN BRUKER Avance 200, y una sonda Dual de 5 mm. Se usó CDCl<sub>3</sub>/TMS como disolvente en una proporción en peso de 0,05%:99,95%.

**DSC (Tg)**

10 Se midió la temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, y se calculó como se describe en ISO 11357-2 (1999) para T<sub>mg</sub>, con la excepción de que se usó una tasa de calor de 10K/min. Se usaron las siguientes condiciones:

Peso de la muestra: aproximadamente 11 mg

Recipiente de muestra: cazoletas de aluminio estándar

Intervalo de temperatura: (-140...100) °C

15 Tasa de calentamiento: 10 K/min

Tasa de enfriamiento: enfriamiento libre

Gas de purga: 20 ml Ar/min

Agente de enfriamiento: nitrógeno líquido

Método de evaluación: media altura

20 Dispositivo: DSC 2920 de TA-Instruments

**Viscosidad de Mooney ML1+4 (100 °C)**

Se midió la viscosidad de Mooney del polímero (sin carga ni aceite) de acuerdo con ASTM D 1646 (2004), con un tiempo de precalentamiento de un minuto, y un tiempo de operación de rotor de cuatro minutos, a una temperatura de 100 °C [ML1+4 (100 °C)] en un MV 2000 E de Alpha Technologies.

25 **Propiedades Reológicas**

Se llevó a cabo la medición de las propiedades reológicas sobre muestras no vulcanizadas sometidas a formación de compuesto de acuerdo con ASTM D 5289-07, usando un reómetro de cizalladura sin rotor (MDR 2000 E) para medir el Tiempo de Decoloración (t<sub>s</sub>) y el Tiempo hasta Curado (t<sub>x</sub>). El "t<sub>x</sub>" es el tiempo respectivo necesario para lograr una conversión de x por ciento de la reacción de vulcanizado como se explica en ASTM D 5289-07. Se preparó la muestra de ensayo de acuerdo con ASTM D5289-07. Se llevó a cabo la presente medición para determinar el t<sub>95</sub> de tiempo necesario para lograr 95% de conversión de la reacción de vulcanizado. Se usó t<sub>95</sub> determinado para decidir el tiempo de vulcanizado necesario para la preparación de la muestra de ensayo diferente para ensayos diferentes como se ha mencionado anteriormente para cada método de ensayo.

30

**Resistencia a la tracción, estiramiento hasta rotura y módulo a un estiramiento de 300%**

35 Se midió el módulo 300 de cada muestra de acuerdo con ASTM D 412-06, usando un Troquel C con extremos de mayor sección que el cuerpo central en una máquina de tracción Zwick Z010 (agujereada desde una placa de 2 mm de espesor tras el curado de la muestra hasta t<sub>95</sub>), 160 °C, 16-220 bar, atmósfera ambiente).

**Acumulación de calor (HBU)**

40 Se midió HBU de acuerdo con ASTM D 623-07, método A, en un Flexómetro-Goodrich Doli (curado de la muestra para t<sub>95</sub> + 5 min, dimensiones: altura: 25,4 mm, diámetro 17,8 mm, 160 °C, 160-220 bar, atmósfera ambiente).

**Tan δ**

45 Para las mediciones de Tan δ a diferentes temperaturas, se sometió a presión la formulación de polímero no vulcanizada para dar lugar a discos de 60 mm de diámetro interno y 8 mm de altura. La presión (aproximadamente 200 bar de presión) del compuesto de caucho para dar lugar al disco de metal elimina aire, evitando de este modo la inclusión de burbujas de aire, y conduce a la formación de un material de compuesto homogéneo y libre de burbujas a simple vista. Tras completar el proceso de vulcanizado (160 °C, durante 20 minutos para lograr 95% de conversión

de vulcanizado (atmósfera ambiente), se obtiene como resultado un disco homogéneo de 60 mm de diámetro y 8 mm de altura. Se perfora una muestra del disco anteriormente mencionado, y ésta presenta un tamaño de 10 mm de diámetro y 8 mm de altura.

- 5 Se midió  $\text{Tan } \delta$  usando un espectrómetro dinámico, Explexor 150N fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania), aplicando una tensión dinámica de compresión de 0,2%, a una frecuencia de 2 Hz. Se midió el valor de  $\text{Tan } \delta$  con la temperatura en un intervalo de temperatura entre -70 y + 70 °C, en el caso de NR como segundo caucho en el compuesto y en un intervalo de temperatura entre -120 y + 70 °C en el caso de cis-BR como segundo caucho del compuesto, comenzando a la temperatura más baja y aumentando la temperatura en 1K/min.

#### **Tan $\delta$ (60° C o 70° C)**

- 10 Se usó  $\text{Tan } \delta$  (60° C) respectivamente 70° C como predictor de laboratorio para evaluar el comportamiento de resistencia a la rodadura. Cuanto menor es el índice, menor es la resistencia a la rodadura (menor = mejor).

#### **Tan $\delta$ (20° C)**

- 15 Se midió  $\text{Tan } \delta$  (20° C) usando el mismo equipamiento y condiciones de carga a 20 °C. Se usó  $\text{Tan } \delta$  (20° C) como predictor de laboratorio para evaluar el rendimiento de agarre. Cuanto mayor es el índice, mejor es el agarre (mayor = mejor).

#### **Abrasión DIN**

Se midió la abrasión DIN de acuerdo con ASTM D 5963-04. Cuanto mayor es el índice, menor es la resistencia al desgaste (menores valores de abrasión de DIN = mejor). Se preparó la muestra de ensayo como se describe para  $\text{tan } \delta$ .

#### **Resistencia al desgarro**

Se mide la resistencia al desgarro de acuerdo con ASTM D624-00, usando un Troquel C, que se perforó a partir de una placa de 2 mm tras curado a t95.

#### **Ejemplos**

- 25 Se ilustra más la práctica de la presente invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos y comparaciones, que se pretende que sean representativos en lugar de restrictivos del alcance de la presente invención. Se pretende que los ejemplos proporcionados contribuyan a la comprensión de la invención, y estén destinados a los expertos en la técnica. Las especies particulares empleadas, las condiciones particulares, las relaciones y similares, están diseñadas para que sean ilustrativas, y no limitantes. Todas las designaciones de "parte" o "partes" y "%, según se usan en los siguientes ejemplos, significan parte o partes en peso y % en peso a menos que se indique de forma expresa.

- 30 A menos que se especifique lo contrario, los ingredientes y las condiciones para todas las comparaciones y ejemplos fueron: se usó ciclohexano (destilado) como disolvente. Se usaron 1,3-butadieno (destilado) y estireno (seco por medio de  $\text{CaH}_2$ ) como monómeros. Se diluyó tetrametiletildiamina (TMEDA (Merck)) en ciclohexano, y se usó como agente de aleatorización, y como promotor de vinilo. También se diluyó tetracloruro de estaño (Fluka) en ciclohexano, y se usó como agente de acoplamiento. Se usó metanol (Merck) como agente de terminación. El 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (B.H.T.) fue de Sunvit GmbH. Se llevaron a cabo las polimerizaciones bajo la exclusión de humedad y oxígeno en atmósfera de nitrógeno.

#### **Composición de Polímero 1**

- 40 Se introdujeron 4510,8 g de ciclohexano, 385,3 g de butadieno, 171,85 g de estireno y 14,8219 mmol de TMEDA en un reactor de 10 litros sin aire y se calentó la mezcla agitada hasta 35 °C. Se introdujo gota a gota n-butilitio para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambió hasta amarillento (Etapa de Valoración). Tras esto, se introdujo de forma inmediata la cantidad estipulada de 4,34 mmol de n-butilitio que correspondía al peso molecular objetivo del polímero, por medio de una bomba para dar comienzo a la polimerización. Se usó el tiempo de comienzo de la introducción de la cantidad principal de n-butilitio como el tiempo de partida de la polimerización. En paralelo, se incrementó la temperatura por medio de calentamiento o enfriamiento por medio de agua caliente en la pared de los reactores, comenzando con la introducción de la cantidad principal de n-butilitio hasta la temperatura final de polimerización  $T_{pm}$  de 55 °C con una tasa de 0,33 °C/min para acelerar la reacción de polimerización y acortar el tiempo de reacción. Transcurridos 15 minutos, se tomó una pequeña muestra para determinar la conversión y confirmar la composición. Se comprobó que la conversión fue de 28,65% en peso y que el polímero consistía en 28,3% en peso de estireno y 65,8% en peso de vinilo en la parte de butadieno.

Después de esto, se introdujo una mezcla monomérica que consistía en 278,98 g de butadieno y 12,61 g de estireno con una velocidad de alimentación constante con el tiempo de 60 minutos. Se tomó una pequeña muestra y se

determinó que la conversión del monómero fue de 90,31% en peso. Se analizó la composición de la muestra de polímero y se vio que era de 29,9% en peso de estireno y 63% en peso de vinilo en la parte restante de butadieno. Se dejó que la reacción fuera completa durante otros 40 minutos. Después de eso, se introdujeron 6,07 g de butadieno en un minuto y se dejaron reaccionar durante 12 minutos. Finalmente, se llevó a cabo una segunda carga de butadieno de 22,39 g de butadieno en un minuto, seguido de un tiempo de reacción de 15 minutos. Se usó el tiempo de reacción de la primera etapa de adición de butadieno para introducir 0,3549 mmol de tetracloruro de estaño para un acoplamiento de 25% de las cadenas. Se usó el tiempo de reacción de la quinta etapa de adición para introducir 5,0064 mmol de n-metilpirrolidona para la funcionalización de los extremos de cadena finales. Se enfrió la disolución de polímero hasta temperatura ambiente. Se añadió metanol en una proporción de metanol/iniciador activo de 2 mol/mol bajo agitación para terminar la reacción. Después de esto, se distribuyó el antioxidante en forma de disolución en ciclohexano en el interior del cemento de polímero. A continuación, se recubrió el polímero a partir de la disolución por medio de separación de vapor a 100 °C. Posteriormente, se molió el polímero hasta obtener grumos pequeños, se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 minutos. Finalmente, se secaron los grumos poliméricos bajo condiciones ambientales al aire hasta que se alcanzó un contenido de sustancias volátiles residuales por debajo de 0,5% en peso.

Se determinó que la composición del polímero final fue de 30,9% en peso de estireno y 62,2% en peso de vinilo en la parte de butadieno. Los tres análisis mostraron una distribución uniforme del estireno en la cadena de polímero con únicamente aproximadamente una diferencia de 3% entre el contenido de estireno de la primera parte y el contenido de estireno de la parte restante como se calcula en la tabla 1.

### 20 Ejemplo de Polímero 1

Se introdujeron ciclohexano ( $m_{\text{ciclohexano}} = 4504,2$  g), butadieno ( $m_{1,\text{Bd}} = 122,9$  g), estireno ( $m_{1,\text{St}} = 248,78$  g) y 14,8219 mmol de TMEDA ( $m_{\text{TMEDA}} = 73,38$  g de la disolución en ciclohexano) en un reactor de 10 litros sin aire y se calentó la mezcla agitada hasta 35 °C. Se introdujo, gota a gota, n-butillitio para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción se modificó hasta amarillento (Etapas de Valoración, disolución de n-butillitio en ciclohexano  $m_{\text{NBL, valoración}} = 5,91$  g). Tras esto, se introdujo de forma inmediata la cantidad estipulada de 6,23 mmol de n-butillitio (en forma de disolución en ciclohexano  $m_{\text{NBL, receta}} = 15,82$  g) que correspondía al peso molecular objetivo del polímero, por medio de una bomba para dar comienzo a la polimerización. Se usó el tiempo de comienzo de la introducción de la cantidad principal de n-butillitio como el tiempo de partida de la polimerización. En paralelo, se incrementó la temperatura por medio de calentamiento o enfriamiento por medio de agua caliente en la pared de los reactores, comenzando con la introducción de la cantidad principal de n-butillitio hasta la temperatura final de polimerización  $T_{\text{pm}}$  de 55 °C con una tasa de 0,67 °C/min para acelerar la reacción de polimerización y acortar el tiempo de reacción. Transcurridos 5 minutos, se introdujo butadieno ( $m_{2,\text{Bd}} = 79,09$  g) con una tasa de alimentación constante durante 30 minutos, seguido de la introducción de 44,57 g de butadieno ( $m_{3,\text{Bd}} = 44,57$  g) en 30 minutos para polimerizar la primera parte (elevado contenido de estireno) de la cadena polimérica. Se tomó una muestra pequeña para determinar la conversión y para la confirmación de la estructura de la primera parte de la molécula de caucho.

Para la polimerización de la segunda parte (parte con bajo contenido de estireno), se introdujeron 439,04 g de butadieno ( $m_{4,\text{Bd}} = 439,04$ ) y estireno ( $m_{2,\text{St}} = 48,5$  g) junto con una velocidad de alimentación constante en 30 minutos en el interior del reactor. Se dejó completar la reacción durante otros 45 minutos. Tras esto, se introdujo butadieno ( $m_{5,\text{Bd}} = 7,08$  g) en un minuto con un tiempo de reacción siguiente de 28 minutos. Se usó el tiempo de reacción de la etapa de adición de butadieno para introducir 0,3564 mmol de tetracloruro de estaño (en forma de disolución en ciclohexano  $m_{\text{agente de acoplamiento}} = 53,62$  g) para el acoplamiento de 25% de las cadenas. Diez minutos más tarde, se introdujeron 5,0064 mmol de n-metilpirrolidona (en forma de disolución en ciclohexano:  $m_{\text{agente de modificación}} = 51,26$  g) para funcionalizar los extremos de la cadena final. Se tomó una muestra pequeña para determinar la conversión y la composición. Se enfrió la disolución polimérica hasta temperatura ambiente. Se añadió metanol con una proporción de metanol/iniciador activo de 2 mol/mol bajo agitación para terminar la reacción. Después de esto, se distribuyó el antioxidante en forma de disolución de ciclohexano en el interior del cemento del polímero. Posteriormente se recuperó el polímero a partir de la disolución por medio de separación de vapor a 100 °C. A continuación, se molió el polímero hasta obtener grumos de pequeño tamaño, se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 minutos. Finalmente, se secaron los grumos de polímero bajo condiciones ambientales al aire hasta que se alcanzó un contenido de volátiles residuales por debajo de 0,5% en peso.

### Comparación de Polímero 2

Se repitió el Ejemplo 1 con los siguientes cambios: se introdujeron 4505,2 g de ciclohexano, 1170,54 g de butadieno, 200,63 g de estireno y 14,8219 mmol de TMEDA en el reactor vacío y libre de aire.

Se comenzó la reacción con 4,86 mmol de butillitio. Transcurridos 5 minutos de tiempo de reacción se introdujeron 118,58 g de butadieno con una velocidad de alimentación constante durante 30 minutos para completar la primera parte (parte de elevado contenido de estireno) de la cadena polimérica. Se tomó una muestra pequeña para determinar la conversión y la confirmación de la estructura de la primera parte de la molécula de caucho.

Para la polimerización de la segunda parte (parte de bajo contenido de estireno) se introdujeron 303,48 g de

butadieno y 86,94 g de estireno junto con una velocidad de alimentación constante en 15 minutos en el interior del reactor, directamente seguido de la introducción de 92,46 g de butadieno junto con 9,77 g de estireno en 30 minutos. Se dejó completar la reacción durante otros 20 minutos. Después de esto, se introdujeron 7,18 g de butadieno en un minuto con un tiempo de reacción siguiente de 28 minutos. Se usó el tiempo de reacción de la etapa de adición de butadieno para introducir 0,358 mmol de tetracloruro de estaño para acoplar 25% de las cadenas. Diez minutos más tarde se introdujeron 5,1679 mmol de n-metilpirrolidona para funcionalizar los extremos de la cadena final.

### Ejemplo de Polímero 2

Se introdujeron 4526,8 g de ciclohexano, 75,5 g de butadieno, 298,82 g de estireno y 14,8219 mmol de TMEDA en un reactor de 10 litros sin aire y se calentó la mezcla agitada hasta 35° C. Posteriormente, se añadió, gota a gota, n-butillitio para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambió a amarillento (Etapa de Valoración). (Etapa de Valoración). Tras esto, se introdujo de forma inmediata la cantidad estipulada de 6,55 mmol de n-butillitio que correspondía al peso molecular objetivo del polímero, por medio de una bomba para dar comienzo a la polimerización. Se usó el tiempo de comienzo de la introducción de la cantidad principal de n-butillitio como el tiempo de partida de la polimerización. En paralelo, se incrementó la temperatura por medio de calentamiento o enfriamiento por medio de agua caliente en la pared de los reactores, comenzando con la introducción de la cantidad principal de n-butillitio hasta la temperatura final de polimerización  $T_{pm}$  de 55° C con una tasa de 0,67 °C/min para acelerar la reacción de polimerización y acortar el tiempo de reacción. Trascorridos 5 minutos, dio comienzo la primera etapa de 79,49 g de butadieno usando una velocidad de alimentación constante durante un tiempo de introducción de 30 minutos. En adelante, no se permitió ningún tiempo de reacción. La segunda etapa de adición de 44,77 g de butadieno comenzó inmediatamente usando una velocidad de alimentación constante durante 30 minutos para completar la primera parte (parte de elevado contenido de estireno) de la cadena de caucho. Se tomó una pequeña muestra para la determinación de la conversión y la confirmación de la estructura.

La tercera etapa de adición comenzó inmediatamente introduciendo 489,99 g de butadieno con una velocidad de alimentación constante durante 30 minutos. Se dejó que la reacción avanzara tras concluir la introducción de butadieno durante 40 minutos. Se usó el tiempo de reacción de la tercera etapa de adición para introducir 0,3582 mmol de tetracloruro de estaño trascurridos 30 minutos para el acoplamiento de aproximadamente 25% de las cadenas. Después de esto, se llevó a cabo la última adición de 7,18 g de butadieno en un minuto, seguido de un tiempo de reacción de 15 minutos. Se usó el tiempo de reacción de la última etapa de adición para introducir 5,0078 mmol de n-metilpirrolidona para funcionalizar los extremos de la cadena final. Se enfrió la disolución polimérica hasta temperatura ambiente. Se añadió metanol en una proporción de metanol/iniciador activo de 2 mol/mol bajo agitación para terminar la reacción. Después de esto, se distribuyeron 8,14 g de Jonol en forma de disolución en ciclohexano en el interior del cemento polimérico. A continuación, se recuperó el polímero de la disolución por medio de separación de vapor a 100° C. Se molió el polímero hasta obtener grumos pequeños, se secó en un horno con circulación de aire a 70° C durante 30 minutos. Finalmente, se secaron los grumos poliméricos bajo condiciones ambientales al aire hasta que se alcanzó un contenido de volátiles residuales por debajo de 0,5% en peso. Se tomó una pequeña muestra para determinar la conversión y para confirmar la estructura de la primera parte de la molécula de caucho.

### Ejemplo de Polímero 3

Se introdujeron 4540,8 g de ciclohexano, 481,1 g de butadieno y 7,9659 mmol de TMEDA en un reactor de 10 litros sin aire y se calentó la mezcla agitada hasta 35° C. Posteriormente, se añadió, gota a gota, n-butillitio para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambió a amarillento (Etapa de Valoración). (Etapa de Valoración). Tras esto, se introdujo de forma inmediata la cantidad estipulada de 5,29 mmol de n-butillitio que correspondía al peso molecular objetivo del polímero, por medio de una bomba para dar comienzo a la polimerización. Se usó el tiempo de comienzo de la introducción de la cantidad principal de n-butillitio como el tiempo de partida de la polimerización. En paralelo, se incrementó la temperatura por medio de calentamiento o enfriamiento por medio de agua caliente en la pared de los reactores, comenzando con la introducción de la cantidad principal de n-butillitio hasta la temperatura final de polimerización  $T_{pm}$  de 55° C con una tasa de 0,67 °C/min para acelerar la reacción de polimerización y acortar el tiempo de reacción. Se dejó completar la reacción en 40 minutos para polimerizar la primera parte (parte de bajo contenido de estireno) de la cadena polimérica. Se tomó una muestra para la determinación de la conversión y para confirmar la composición.

La segunda etapa de la cadena polimérica se polimerizó como se muestra a continuación: se introdujeron 74,48 g de butadieno y 97,71 de estireno juntos en el mismo reactor sin retirar la primera parte usando una velocidad de alimentación constante durante un tiempo de introducción de 10 minutos, seguido de la introducción de 79,19 g de butadieno en 20 minutos, y 44,49 g adicionales de butadieno en los siguientes 30 minutos. Siguió un tiempo de reacción adicional de 10 minutos.

A continuación, se introdujeron 6,98 g de butadieno en un minuto y se dejaron reaccionar durante otros 10 minutos. Se usó el tiempo de reacción de la presente etapa para introducir 0,4021 mmol de tetracloruro de estaño para el acoplamiento de aproximadamente 25% de las cadenas. Posteriormente, se introdujeron 7,08 g de butadieno en 1 minuto, seguido de un tiempo de reacción de 15 minutos. Se usó el tiempo de reacción de la última etapa de adición para introducir 5,513 mmol de n-metilpirrolidona para funcionalizar los extremos de la cadena final. Se tomó una

pequeña muestra para determinar la conversión y para la confirmación de la estructura. Posteriormente, se enfrió la disolución polimérica hasta temperatura ambiente. Se añadió metanol en una proporción de metanol/iniciador activo de 2 mol/mol bajo agitación para terminar la reacción. Después de esto, se distribuyeron 8,14 g de Jonol en forma de disolución en ciclohexano en el interior del cemento polimérico. A continuación, se recuperó el polímero de la disolución por medio de separación de vapor a 100° C. Se molió el polímero hasta obtener grumos pequeños, se secó en un horno con circulación de aire a 70° C durante 30 minutos. Finalmente, se secaron los grumos poliméricos bajo condiciones ambientales al aire hasta que se alcanzó un contenido de volátiles residuales por debajo de 0,5% en peso.

#### Ejemplo de Polímero 4

Se introdujeron 4525,7 g de ciclohexano, 295,15 g de butadieno, 80,96 g de estireno y 13,693 mmol de TMEDA en un reactor de 10 litros sin aire y se calentó la mezcla agitada hasta 35 °C. Se introdujo gota a gota n-butillitio para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambió hasta amarillento (Etapa de Valoración). Tras esto, se introdujeron de forma inmediata la cantidad estipulada de 4,67 mmol de n-butillitio que correspondía al peso molecular objetivo del polímero, por medio de una bomba para dar comienzo a la polimerización. Se usó el tiempo de comienzo de la introducción de la cantidad principal de n-butillitio como el tiempo de partida de la polimerización. En paralelo, se incrementó la temperatura por medio de calentamiento o enfriamiento por medio de agua caliente en la pared de los reactores, comenzando con la introducción de la cantidad principal de n-butillitio hasta la temperatura final de polimerización  $T_{pm}$  de 55 °C con una tasa de 0,67 °C/min para acelerar la reacción de polimerización y acortar el tiempo de reacción. Trascurridos 15 minutos, se introdujeron 94,45 g de butadieno y 9,98 g de estireno con una velocidad de alimentación constante, durante un tiempo de 30 minutos. Se dejó que la reacción se completara durante otros 20 minutos para polimerizar la primera parte (bajo contenido de estireno) de la cadena polimérica. Se tomó una pequeña muestra para la determinación de la conversión y para la confirmación de la estructura de la primera parte de la molécula de caucho.

Para la polimerización de la segunda parte (elevado contenido de estireno), se añadieron 185,47 g de butadieno y 191,51 de estireno juntos con una velocidad de alimentación constante en 15 minutos en el interior del reactor seguido de la adición de 103,72 g de butadieno y 15,5 g de estireno con una velocidad de alimentación constante en 25 minutos. Se dejó completar la reacción durante otros 20 minutos. Después de esto, se introdujeron 7,08 g de butadieno en un minuto con una tiempo de reacción siguiente de 28 minutos.

Se usó el tiempo de reacción de la etapa de adición de butadieno para introducir 0,355 mmol de tetracloruro de estaño para el acoplamiento de 25% de las cadenas. Diez minutos más tarde, se introdujeron 4,542 mmoles de n-metilpirrolidona para funcionalizar los extremos de la cadena final. Se tomó una pequeña muestra para determinar la conversión y para la confirmación de la estructura. Se enfrió la disolución polimérica hasta temperatura ambiente. Se añadió metanol en una proporción de metanol/iniciador activo de 2 mol/mol bajo agitación para terminar la reacción. Después de esto se distribuyó el antioxidante en forma de disolución de ciclohexano en el interior del cemento polimérico. A continuación, se recuperó el polímero de la disolución por medio de separación de vapor a 100 °C. Se molió posteriormente el polímero hasta obtener grumos pequeños, se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 minutos. Finalmente, se secaron los grumos poliméricos bajo condiciones ambientales al aire hasta que se alcanzó un contenido de volátiles residuales por debajo de 0,5% en peso.

#### Cálculos Representativos para el Ejemplo 1

Se extrajo una muestra de disolución polimérica del reactor, justo después de terminar la polimerización de la primera parte como se ha descrito anteriormente. Se determinó el contenido en sólidos de la disolución polimérica como se ha descrito en los métodos de ensayos anteriores y se vio que era de 9,7217%. El monómero introducido actualmente para la preparación de la primera parte sumó 495,34 g ( $\Sigma m_{\text{monómero, parte 1}} = m_{1,Bd} + m_{2,Bd} + m_{3,Bd} + m_{1,St}$ ,  $m_{1,Bd}$  : 122,9 g,  $m_{1,St}$  248,78 g,  $m_{2,Bd}$  79,09 g,  $m_{3,Bd}$  44,57 g) y las sustancias químicas totales introducidas actualmente sumaron 5094,64 g ( $\Sigma m_{i, \text{monómero, parte 1}}$  495,34 g de monómero,  $m_{\text{ciclohexano}}$  4504,2 g,  $m_{\text{TMEDA}}$  73,38 g,  $m_{\text{NBL}}$  21,73 g). Esto tiene como resultado un TSC máximo que se puede conseguir para la primera parte de 9,723% ( $TSC_{\text{max, parte 1}} = 495,34 \text{ g}/5094,64 * 100\%$ ). Se determinó la conversión del monómero para la primera parte y se vio que era  $C_{\text{corriente}} = TSC/TSC_{\text{max}} + 100\%$  a 99,99% en peso, dando como resultado 495,29 g de polímero nuevo formado como parte primera de la cadena polimérica. Se investigó la composición del polímero por medio de RMN  $^1\text{H}$  y se encontró que comprendía 46,8% en peso de estireno y 53,7% de unidades de vinilo en la parte de butadieno. Por tanto, se incorporaron 231,8 g de estireno y 263,5 g de butadieno en la primera parte de la cadena polimérica y 53,7% de los 263,5 g de butadieno incorporados corresponde a 141,5 g de incorporación en forma de vinilo.

Se extrajo la muestra siguiente de la disolución de polímero al final de la reacción como se ha descrito anteriormente. Se determinó el contenido de sólidos de la disolución de polímero como se ha descrito en los métodos de ensayo anteriores y se vio que era 17,371%. El monómero totalmente cargado para la preparación del polímero total sumó 989,96 g ( $\Sigma m_{\text{monómero}} = \Sigma m_{\text{monómero, parte 1}} + m_{4, Bd} + m_{5, Bd} + m_{2, St}$ , en la que  $m_{4, Bd}$ : 439,4 g,  $m_{2, St}$  : 48,5 g,  $m_{5, Bd}$ : 7,08 g) y las sustancias químicas totales finalmente cargadas sumaron 5694,7 g ( $\Sigma m_{\text{monómero}}$ : 989,96 g,  $m_{\text{ciclohexano}}$  4504,2 g,  $m_{\text{TMEDA}}$  73,38g,  $m_{\text{NBL}}$  21,73 g,  $m_{\text{agente de acoplamiento}}$  53,62g,  $m_{\text{agente de modificación}}$  51,26g), que tiene como resultado un máximo que se puede conseguir al final de la reacción de 17,33839% ( $TSC_{\text{max}} = 989,96 \text{ g}/5694,7 \text{ g} * 100 \text{ g}\%$ ). Se determinó la conversión del monómero de manera que fue  $C_{\text{final}} = TSC/TSC_{\text{max}} * 100\%$  en 99,929%

5 en peso, dando lugar a 989,17 g de polímero totalmente formado. Se investigó la composición del polímero por medio de RMN <sup>1</sup>H y se encontró que consistía en 28,5% en peso de estireno y 63,9% en peso de unidades de vinilo en la parte de butadieno. De este modo, se incorporaron 281,9 g de estireno y 707,3 g de butadieno en la cadena polimérica total. El 63,9% en peso de 707,3 g incorporados de butadieno corresponden a 451,9 g de incorporación en forma de vinilo. La composición de la segunda parte de la cadena polimérica se puede calcular a partir de las diferencias en la composición entre el polímero final y la primera parte. El polímero formado en forma de segunda parte es 493,88 g, es decir, la diferencia entre 989,17 g de polímero final y 495,29 g de polímero formado en la primera parte.

10 El estireno incorporado en la segunda parte es 50,12 g que proceden de la diferencia del estireno total incorporado de 281,91 g y 231,8 g de estireno que se incorporaron en la primera parte. Por tanto, el contenido de estireno en la segunda parte en % en peso viene dado como  $c_{\text{parte 2, estireno}} = 231,8 \text{ g} / 989,17 \text{ g} * 100\% = 10,15\%$ . La diferencia entre 50,12 g de estireno y 493,88 g de polímero total formado en la segunda parte son 443,76 g de butadieno, que se incorporaron en la segunda parte.

15 El vinilo incorporado en la segunda parte es de 310,44 g que procede de la diferencia del vinilo total incorporado de 451,94 g y 141,5 g que se incorporaron en la primera parte. El contenido de vinilo en la segunda parte en % en peso viene dado por  $c_{\text{parte 2, vinilo}} = 310,44 \text{ g} / 443,76 \text{ g} * 100 = 69,96\%$ .

#### **Datos Medidos y Calculados para los Ejemplos de Polímero 1-4 y Comparaciones de Polímero 1-2**

20 Las Tablas 1a y 1b siguientes contienen los datos medidos y calculados para los ejemplos de polímero 1-3 y las comparaciones de polímero 1-2 anteriores. Las Tablas 2a y 2b siguientes contienen los datos medidos y calculados para los ejemplos de polímero 4 y comparaciones de polímero 1 y 2 anteriores. Se evaluó la compatibilidad de las diferentes estructuras por medio de comparación de las diferencias de los parámetros de solubilidad en combinación con la evaluación del comportamiento de transición vítrea del caucho. El parámetro de solubilidad  $\delta$  (SBR) en  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{0,5}$  de la cadena y se calcularon las partes de la cadena como se describe por parte de Schuster et al en Rubber Chem. Technol. Vol 69, pp 769 (1996) a partir del contenido medido y calculado de estireno y vinilo de la

25 cadena y cada parte de la cadena. Los resultados de los cálculos se proporcionan en la Tabla 1.

Se prepararon todos ejemplos y comparaciones de manera que presentaran una media de aproximadamente 30% de estireno y 70% de butadieno y un contenido de vinilo de aproximadamente 62% en la parte de butadieno del polímero final para una mejora comparación. Se determinaron los porcentajes por medio de RMN <sup>1</sup>H como se ha descrito previamente.

Tabla 1a

Ejemplo		E1	E2	E3	C1	C2
	Monómero cargado	495,34	502,51	481,80	557,15	489,74
	Carga Total	5094,64	5128,76	5063,13	5158,92	5085,81
	TSC <sub>medido</sub>	9,722	9,6338	8,0636	3,0939	8,4806
	TSC <sub>máx, parte 1</sub>	9,723	9,798	9,516	10,800	9,630
Calc	Conversión	99,99	98,33	84,74	28,65	88,07
Calc	Polímero	495,3	494,1	408,3	159,6	431,3
RMN <sup>1</sup> H	Estireno	46,8	60,4	0	28,3	38,5
RMN <sup>1</sup> H	Vinilo	53,7	38	73,7	65,8	57,9
Calc	Estireno	231,80	298,4	0,0	45,2	166,1
Calc	Butadieno	263,49	195,7	408,3	114,4	265,3
Calc	Vinilo	141,50	74,4	300,9	75,3	153,6
Calc	δ (SBR, parte 1)	18,26	18,7	16,7	17,6	18,0
<u>Polímero Final</u>						
	Monómero cargado	989,96	1004,15	991,72	990,20	989,57
	Carga Total	5694,70	5684,10	5694,12	5697,38	5691,1
	TSC <sub>medido</sub>	17,371	17,67	17,09	17,47	17,24
	TSC <sub>máx, polímero final</sub>	17,384	17,666	17,417	17,380	17,388
Calc	Conversión	99,9	100,0	98,1	100,5	99,1
Calc	Polímero	989,17	1004	973	995	981

(continuación)

Ejemplo			E1	E2	E3	C1	C2
RMN <sup>1</sup> H	Estireno	%	28,5	30,6	30,1	30,9	29,8
RMN <sup>1</sup> H	Vinilo	%	63,9	60,2	62,2	62,2	62,1
Calc	Estireno	g	281,91	307,3	292,9	307,6	292,4
Calc	Butadieno	g	707,26	697,0	680,2	687,8	688,8
Calc	Vinilo	g	451,94	419,6	423,1	427,8	427,7
<u>Parte 2</u>							
Calc	Polímero	g	493,88	510,3	564,8	835,7	549,8
Calc	Estireno	g	50,12	8,9	292,9	262,4	126,3
Calc	Butadieno	g	443,76	501,4	271,9	573,3	423,5
Calc	Vinilo	g	310,44	345,3	122,2	362,5	274,1
Calc	Estireno	%	10,15	1,75	51,86	31,40	22,98
Calc	Vinilo	%	69,96	68,86	44,93	61,48	64,73
Calc	$\delta$ (SBR, parte 2)	(J/cm <sup>3,0,15</sup> )	17,0	16,8	18,4	17,8	17,5
	<u>Compatibilidad de las 2 partes en la cadena de SSBR</u>						
Calc	$ \delta$ (SBR, parte 2) - $\delta$ (SSBR, parte 2)	(J/cm <sup>3,0,15</sup> )	1,23	1,95	1,76	0,12	0,52
	¿Son ambas partes de la cadena de SSBR compatibles?		no	no	no	SI	SI

(continuación)

Ejemplo			E1	E2	E3	C1	C2
Diferencia de contenido de estireno I (Parte 1 - Parte 2)I	%		36,7	58,7	51,9	3,1	15,5
<u>Compatibilidad con NR</u>							
	$\delta$ (NR)		16,56	16,56	16,56	16,56	16,56
	$I\delta_{(SBR, parte 1)} - \delta$ (NR) I	$(J/cm^3)^{0,5}$	1,70	2,16	0,12	1,07	1,42
¿Es la parte 1 de la cadena de SSBR compatible con NR?			no	no	SI	no	no
Calc	$I\delta_{(SBR, parte 2)} - \delta$ (NR) I	$(J/cm^3)^{0,5}$	0,47	0,21	1,88	1,19	0,91
¿Es la parte 2 de la cadena de SSBR compatible con NR?			SI	SI	no	no	no

Tabla 1b

Ejemplo		E1	E2	E3	C1	C2
Estructura de la Cadena Polimérica					Estireno uniforme a lo largo de la cadena polimérica	Bloques compatibles
Estireno en Parte 1 - Estireno en Parte 2 - Funcionalización		50-10-F	60-0-F	0-60-F	30-F	40-20-F
Parte 1	Contenido de estireno en %	50	60	0	30	40
Parte 2	Contenido de estireno en %	10	0	60	30	20
Acoplamiento		Si	Si	Si	Si	Si
Funcionalización terminal de cadena si/no		Si	Si	Si	Si	Si
Proporción en peso Parte 1: Parte 2		50:50	50:50	50:50	100	50:50
Resultados del Polímero Final						
-	ML1+4	65,4	72,9	70,4	69,3	73,9
-	CR	22,68	22,89	29,26	29,37	28,2
-	Mp	244412	224566	275669	311791	308737
-	Mw	197835	184014	216288	261822	234819
-	Mn	346232	317659	410443	467224	458667
-	D	1,750	1,726	1,898	1,785	1,953

(continuación)

Ejemplo		E1	E2	E3	C1	C2
Medido	Estireno	28,5 %	30,6	30,1	30,9	29,8
Medido	Vínilo	63,9 %	60,2	62,2	62,2	62,1
Medido	# de Tg	2 #	2	2	1	1
Medido	Tg	-26,8 °C	-36,9	-31,9	-15	-17,1
Medido	Segunda Tg	-2,9 °C	5,2	-0,04		
Calculado	$\delta$ (SBR)	$(J/cm^3)^{0,5}$			17,73	17,70

Tabla 2a

Ejemplo			E4	C1	C2
<u>Parte 1</u>					
	Monómero cargado	g	480,54	557,15	489,74
	Carga Total	g	5090,75	5158,92	5085,8
	TSC <sub>medido</sub>	%	9,0243	3,0939	8,4806
	TSC <sub>max, parte 1</sub>	%	95,60	28,65	88,07
	Polímero	g	459,4	159,6	431,3
RMN <sup>1</sup> H	Estireno	%	19,2	28,3	38,5
RMN <sup>1</sup> H	Vinilo	%	68	65,8	57,9
Calc	Estireno	g	88,2	45,2	166,1
Calc	Butadieno	g	371,2	114,4	265,3
Calc	Vinilo	g	252,4	75,3	153,6
Calc	δ (SBR, parte 1)		17,3	17,6	18,0
<u>Polímero Final</u>					
	Monómero cargado	g	990,9	990,2	989,57
	Carga total	g	5706,12	5697,38	5691,1
	TSC <sub>medido</sub>	%	17,30	17,47	17,24
	TSC <sub>max, polímero final</sub>	%	17,366	17,380	17,388
	Conversión	%	99,6	100,5	99,1
	Polímero	g	987	995	981
RMN <sup>1</sup> H	Estireno	%	30,1	30,9	29,8
RMN <sup>1</sup> H	Vinilo	%	62,2	62,2	62,1
Calc	Estireno	g	297,1	307,6	292,4
Calc	Butadieno	g	690,0	687,8	688,8
Calc	Vinilo	g	429,2	427,8	427,7

ES 2 406 812 T3

(continuación)

Ejemplo			E4	C1	C2
Parte 2					
	Polímero	g	527,7	835,7	549,8
Calc	Estireno	g	208,9	262,4	126,3
Calc	Butadieno	g	318,8	573,3	423,5
Calc	Vinilo	g	176,8	352,5	274,1
Calc	Estireno	%	39,59	31,40	22,98
Calc	Vinilo	%	55,45	61,48	64,73
Calc	$\delta$ (SBR, parte 2)	$(\text{J}/\text{cm}^3)^{0,5}$	18,0	17,8	17,5
<u>Compatibilidad de las 2 partes en la cadena de SSBR</u>					
Calc	$ \delta$ (SBR, parte 1) - $\delta$ (SBR, parte 2)	$(\text{J}/\text{cm}^3)^{0,5}$	0,70	0,12	0,52
¿Son ambas partes de la cadena de SSBR compatibles?			no	SI	SI
<u>Diferencia del contenido de estireno I (Parte 1 - Parte 2)</u>					
		%	20,4	3,1	15,5
	$\delta$ (cis-BR)	$(\text{J}/\text{cm}^3)^{0,5}$	16,97	16,97	16,97
Calc	$ \delta$ (SBR, parte 1) - $\delta$ (cis SBR)	$(\text{J}/\text{cm}^3)^{0,5}$	0,36	0,66	1,02
¿Es la parte 1 de la cadena de SSBR compatible con cis-BR?			SI	SI	no
Calc	$ \delta$ (cis BR) - $\delta$ (SBR, parte 2)	$(\text{J}/\text{cm}^3)^{0,5}$	1,06	0,78	0,50
¿Es la parte 2 de la cadena de SSBR compatible con cis-BR?			no	no	SI
<u>Proporción en peso de la Parte 1 en el Polímero Total</u>		%	46,5	16,0	44,0

Tabla 2b

Ejemplo			E4	C1	C2
<u>Estructura de cadena polimérica</u>				estireno uniforme a lo largo de la cadena polimérica	bloques compatibles
Estireno en parte la 1 - estireno en las parte 2 - funcionalización			20-40-F	30-F	40-20-F
Parte 1	Contenido de estireno en %		20	30	40
Parte 2	Contenido de estireno en %		40	30	20
Acoplamiento			si	si	si
Funcionalización terminal de cadena si/no			si	si	si
Proporción en peso Parte 1:Parte 2			50:50	100	50:50
<u>Resultados de polímero final</u>					
	ML1+4	MU	69,1	69,3	73,9
	CR		26,3	29,37	28,2
	Mp		317012	311791	308737
	Mw	g/mol	212653	261822	234819
	Mn	g/mol	439204	467224	458667
	D		2,065	1,785	1,953
Medido	Estireno	%	30,1	30,9	29,8
Medido	Vinilo	%	62,2	62,2	62,1
Medido	# de Tg	#	2	1	1
Medido	Tg	°C	-20,7	-15	-17,1
Medido	segundo Tg	°C	-11,7		
Calculado	δ (SBR)	(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>		17,73	17,70

5 Las Figuras 1-2 contienen el comportamiento de transición vítrea de diferentes cauchos de estireno y butadieno de las comparaciones de polímero 1-2 (C1-C2) y de los ejemplos de polímero 1-4 (E1-E4). Como se muestra en las figuras, las comparaciones de polímero únicamente muestran una temperatura de transición vítrea mientras que los ejemplos de polímero muestran más que una temperatura de transición vítrea. Esto indica que la comparación de polímero 1 presenta una estructura de unidades distribuidas de manera uniforme de estireno y vinilo como se muestra en las Figuras 1. También indica que la comparación de polímero 2 tiene únicamente partes compatibles a pesar de las composiciones diferentes de estireno/vinilo de cada parte como se muestra en la Figura 2. Por el contrario, los ejemplos de polímero 1-4 presentan al menos dos partes incompatibles de composición variable de estireno/vinilo como se muestra en las Figuras 1 y 2.

10

**Formulaciones Poliméricas**

Se prepararon las formulaciones usando los ejemplos de polímero E1-E3 y la muestra de comparación de polímero (C1) en una mezcla con caucho natural SMR10 en una proporción de 50% en peso:50% en peso en forma de polímero elastomérico con los ingredientes de acuerdo con la Tabla 3 siguiente.

- 5 Se prepararon las formulaciones usando ejemplos de polímero E4 y comparación de polímero (C1 y C2) en una mezcla de cis-BR con elevado contenido de polibutadieno en una proporción de 50% en peso:50% en peso en forma de polímero elastomérico con los ingredientes que se muestran en la Tabla 3 siguiente.

10 Se prepararon todas las formulaciones por medio de la combinación y la formación de compuesto de los constituyentes en un "dispositivo de mezcla de Banbury de 380 cc". Se sometieron las formulaciones a vulcanizado a 160° C durante t95 minutos (t95 de acuerdo con ASTM D 5289-07 como el tiempo necesario para curar hasta una "conversión" de 95%, y t95 varía de 10 a 22 minutos), para la determinación de las propiedades de tracción, y se sometieron a vulcanizado a 160° durante t95 + 5 minutos para todos los otros ensayos. Todas las cantidades estaban basadas en caucho de phr (en el presente documento, caucho = cantidad de estireno-butadieno más, si se encuentra presente, la cantidad natural de caucho o polibutadieno, ambos componentes = 100 unidades en peso). Como resulta conocido en la técnica, "phr" se refiere a "partes por cada cien partes de caucho". Se usó el caucho polimerizado en combinación con el caucho natural en una proporción en peso de 50% a 50% en la primera formulación y con cis polibutadieno en una proporción en peso de 50% a 50% en la segunda formulación.

**Tabla 3**

<b>Formación de compuestos</b>	<b>Cantidad (phr)</b>
<b>1ª Etapa</b>	
Muestra polimérica elastomérica	100
IRB 7 (referencia internacional de negro de carbono, Sid Richardson)	100
Ácido esteárico	3,0
Óxido de cinc	6,0
Aceite expansor (VivaTec 500)	10,0
Cera de ozono (Antilux 654)	3
<b>2ª Etapa</b>	
Azufre	3,5
TBBS	2

- 20 Las formulaciones vulcanizadas preparadas con E1-E3 y C1 y NR como segundo caucho de acuerdo con la Tabla 3 se sometieron a ensayo y los resultados se muestran en las Tabla 4 siguiente. Las formulaciones vulcanizadas preparadas con E4 y C1-C2 y BR como segundo caucho de acuerdo con la Tabla 3 se sometieron a ensayo y los resultados se muestran en la Tabla 5 siguiente.

ES 2 406 812 T3

**Tabla 4**

<i>Ejemplo</i>		E1	E2	E3	C1	C1
<i>Segundo caucho usado</i>		NR	NR	NR	NR	NR
<u>Propiedades físicas</u>						
Resistencia a la tracción	MPa	23,0	23,1	23,3	24,9	23,9
Estiramiento hasta rotura	%	506	501	513	527	516
Módulo 100	MPa	2,7	2,8	2,6	2,7	2,7
Módulo 300	MPa	12,3	12,6	11,9	12,6	12,8
<i>Mod. 300 - Mod. 100</i>	MPa	9,6	9,8	9,3	9,9	10,0
Dureza de Shore A@ 23° C		61,7	62,5	61,9	61,1	61,9
Resistencia al desgarro con grano	Nmm	48,6	41,5	53,1	48,7	50,2
Resistencia al desgarro a través del grano	Nmm	52,1	37,5	46,5	43,8	56,6
Resistencia media al desgarro	Nmm	50,4	39,5	49,8	46,3	53,4
Abrasión DIN, 0,5 kg de carga	mm <sup>3</sup>	142	140	143	136	149
<u>Rendimiento dinámico</u>						
Muestra HBU	°C	83,8	80,2	82,2	82,3	84,6
Receptáculo HBU	°C	33,4	34,7	34,6	34,4	35,2
<u>Predictor de resistencia a la rodadura</u>						
tan d@ 60° C		0,0866	0,0903	0,0925	0,0918	0,0878
tan d@70° C		0,0772	0,0818	0,0817	0,0786	0,0767
Resiliencia de rebote @ 60° C	%	60,0	56,6	54,0	59,8	59,6

ES 2 406 812 T3

(continuación)

<i>Ejemplo</i>		E1	E2	E3	C1	C1
<u>Predicador de agarre</u>						
tan d@ 0° C		0,2927	0,1451	0,2174	0,6935	0,6844
tan d@ 20° C		0,2784	0,5110	0,3350	0,1731	0,1852
Resiliencia de rebote @ 0° C		16,2	21,8	19,4	9,8	9,8
Resiliencia de rebote @ 23° C		20,6	15,2	17,6	27,6	27,6
tan d@ 20° C - tan @ 60 °C		0,1918	0,4207	0,2425	0,0813	0,0974
tan d@ 20° C - tan @ 70 °C		0,2012	0,4292	0,2533	0,0945	0,1085

**Tabla 5**

<i>Ejemplo</i>		C1	C1	C2	E4
<i>Segundo caucho usado</i>		cis-BR	cis-BR	cis-BR	cis-BR
<u>Propiedades físicas</u>					
Resistencia a la tracción	MPa	18,76	16,42	18,45	16,73
Estiramiento hasta rotura	%	468	436	461	428
Módulo 100	MPa	2,08	2,19	2,13	2,15
Módulo 300	MPa	9,71	10,12	9,73	10,2
<i>Mod. 300 - Mod. 100</i>	MPa	7,63	7,93	7,6	8,05
Dureza de Shore A@ 23° C		60,3	58,9	60,5	59,1
Resistencia al desgarro con grano	Nmm	20,7	18,7	19,5	21,1
Resistencia al desgarro a través del grano	Nmm	32,3	20,5	28,1	23,1
Resistencia media al desgarro	Nmm	26,5	19,6	23,8	22,1
Abrasión DIN, 0,5 kg de carga	mm <sup>3</sup>	79	88	80	85

(continuación)

<i>Ejemplo</i>		C1	C1	C2	E4
<u>Rendimiento dinámico</u>					
Muestra HBU	°C	86,2	86,7	88,1	85,3
Receptáculo HBU	°C	38,2	37,2	38,4	36,9
<u>Predictor de resistencia a la rodadura</u>					
tan d @ 60° C		0,0920	0,0896	0,0914	0,0897
tan d @ 70° C		0,0792	0,0755	0,0844	0,0800
Resiliencia de rebote @ 60° C	%	62,4	63,8	62,2	60,6
<u>Predictor de agarre</u>					
tan d @ 0° C		0,1594	0,1558	0,1555	0,1754
tan d @ 20° C		0,1231	0,1222	0,1249	0,1317
Resiliencia de rebote @ 0° C	%	29,8	31,6	30,6	28,2
Resiliencia de rebote @ 23° C	%	52	52,2	51,8	50
tan d @ 20° C - tan @ 60 °C		0,0311	0,0326	0,0335	0,0419
tan d @ 20° C - tan @ 70 °C		0,0439	0,0467	0,0405	0,0517

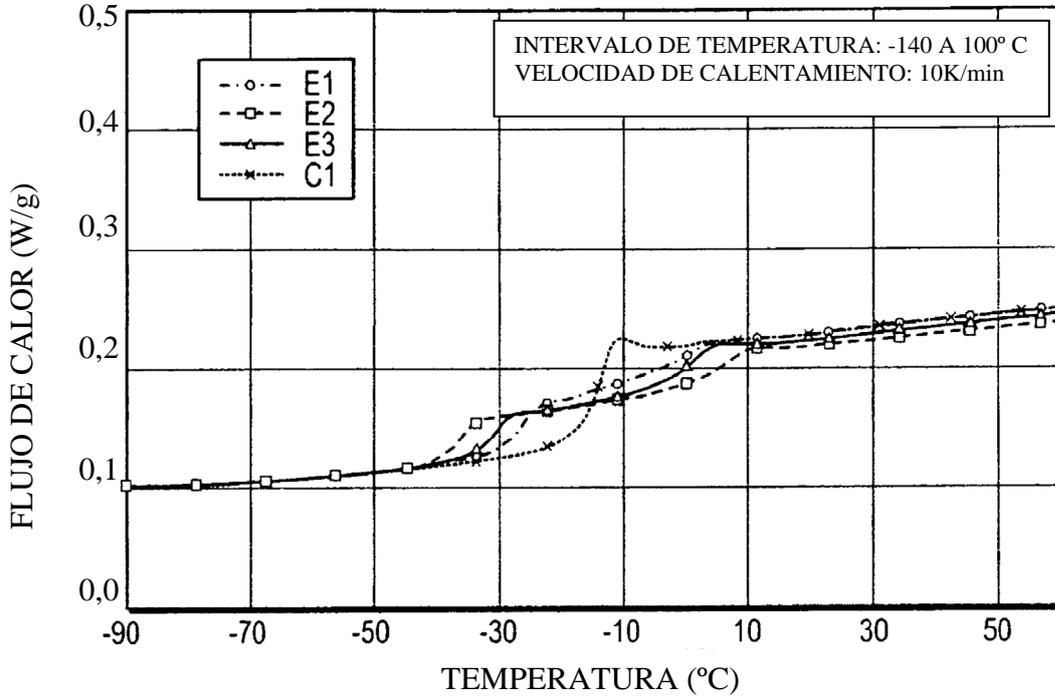
- 5 Comparando las formulaciones de los polímeros de la invención E1, E2 y E3 con la comparación C1 que contiene estireno distribuido de manera uniforme a lo largo de la cadena polimérica se observa, que las propiedades físicas (por ejemplo, TS, Módulos, Estiramiento, Dureza y Desgarro), el HBU y la abrasión-DIN son idénticos pero el equilibrio agarre-resistencia a la rodadura (usando tan delta a 20° C y Rb a 23° C como predictor de agarre y tan delta a 60° C, tan delta a 70° C y RB a 60° C como predictor de laboratorio para la resistencia a la rodadura) mejoran de forma significativa. Comparando la diferencia entre tan delta a 20° C y tan delta a 60° C como signo para el equilibrio agarre-resistencia a la rodadura (cuanto más elevado mejor) se observa claramente la mejora del polímero de la invención.
- 10 Además, la variación de tan delta a lo largo del intervalo de temperatura se observa en la figura 3 para E1 y C1, figura 4 para E2, E3 frente a C1 y en la figura 5 para E4 frente a C1 y C2. Por otra parte, C2, que consiste únicamente en 2 partes compatibles en la cadena polimérica y muestra únicamente una transición vítrea (figura 2), da como resultado un rendimiento de compuesto similar (tabla 5) y una variación similar de tan delta a lo largo del intervalo de temperatura (figura 5) que en el caso de C1, que contiene el mismo contenido de estireno pero distribuido de manera uniforme a lo
- 15 largo de la cadena polimérica. El equilibrio mejorado de agarre-resistencia a la rodadura para el nuevo polímero E4 de la invención también se observa en la figura 5 en comparación con C1 y C2.

Parece que el mejor rendimiento de agarre-resistencia a la rodadura se obtiene si la modificación del extremo de cadena se lleva a cabo sobre la segunda parte compatible con caucho de la cadena polimérica (véase ejemplo 2 frente al ejemplo 3) como se muestra en la tabla 4 y en la figura 4.

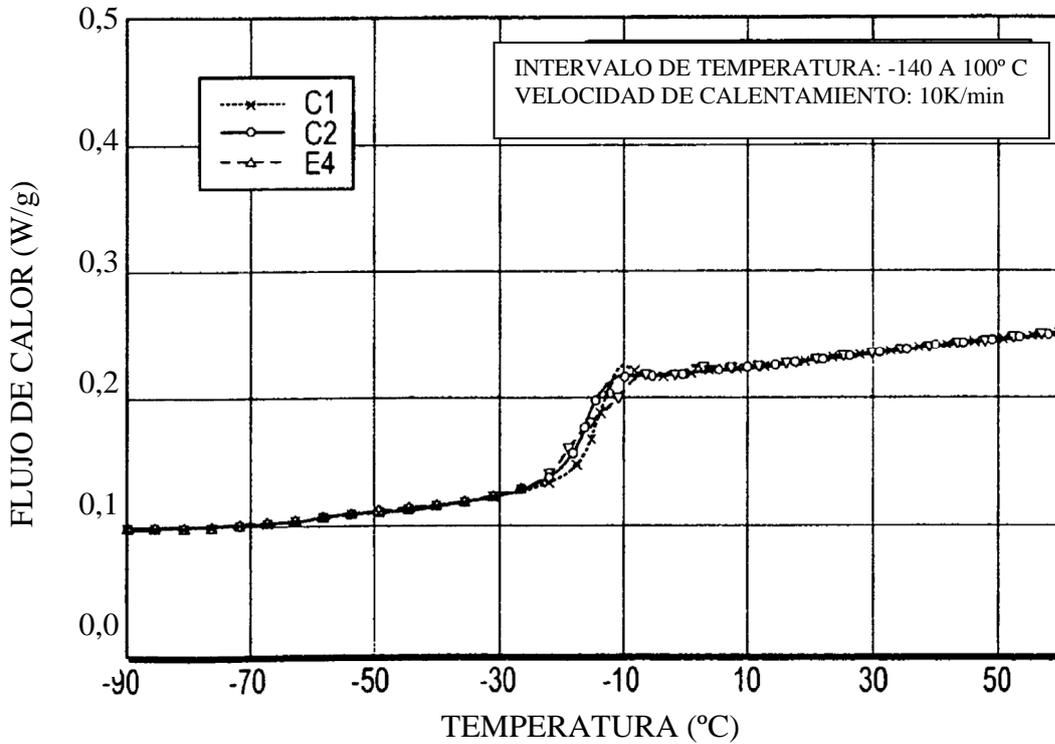
**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una composición que comprende un caucho de estireno-butadieno, estando caracterizado el caucho de estireno-butadieno antes de cualquier vulcanizado por lo siguiente:
- (a) dos o más partes en una cadena polimérica que son incompatibles una con la otra;
  - 5 (b) dos o más temperaturas de transición vítrea que varían en al menos 6° C;
  - (c) dos o más valores del parámetro de solubilidad ( $\delta$  (SBR)) que difieren en más que 0,65 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>; y
  - (d) dos o más partes que varían en el contenido de estireno en al menos 20% en peso basado en el peso total de cada parte;
- 10 en la que el caucho de estireno-butadieno comprende al menos una parte que es compatible con un segundo caucho y una parte que no es compatible con el segundo caucho; y
- en la que al menos una parte del caucho de estireno-butadieno presenta una funcionalidad terminal de cadena.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el caucho de estireno-butadieno está caracterizado por (b) dos o más temperaturas de transición vítrea que varían en al menos 8° C, preferentemente al menos 9° C.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el caucho de estireno-butadieno está acoplado en una cantidad de hasta 40% en peso, basado en el peso total del caucho, según viene determinado por cromatografía de exclusión por tamaño.
- 15 4. La composición de la reivindicación 1, en la que la parte del caucho de estireno-butadieno que presenta funcionalidad terminal de cadena comprende menos estireno que la parte del caucho de estireno-butadieno que no presenta funcionalidad terminal de cadena.
- 20 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el caucho de estireno-butadieno está caracterizado por un valor de ML 1+4 de 20 a 120 a 100° C.
6. La composición de la reivindicación 1, en la que el caucho de estireno-butadieno comprende una parte de la cadena polimérica que presenta un contenido de estireno de 0 a 27 por ciento en peso basado en el peso total de la primera parte, y el caucho de estireno-butadieno comprende una segunda parte de la cadena polimérica que presenta un contenido de estireno de 21 a 70 por ciento en peso basado en el peso total de la segunda parte.
- 25 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el caucho de estireno-butadieno comprende una primera y segunda partes incompatibles en una proporción en peso de 90:10 a 10:90.
8. La composición de la reivindicación 1, que además comprende un segundo caucho.
9. La composición de la reivindicación 8, en la que el segundo caucho es caucho natural, cis-polibutadieno, caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión, polibutadieno de alto contenido en vinilo o sus mezclas.
- 30 10. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición se vulcaniza y comprende al menos otro caucho además del caucho de estireno-butadieno, y en la que:
- (1) el valor absoluto de la diferencia entre el parámetro de solubilidad  $\delta$  (otro caucho) y el parámetro de solubilidad  $\delta$  (SBR, parte i) de al menos una parte del caucho de estireno-butadieno es menor que 0,65 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>; y
  - 35 (2) el valor absoluto de la diferencia entre el parámetro de solubilidad  $\delta$  (otro caucho) y el parámetro de solubilidad  $\delta$  (SBR, parte j) de al menos una parte del caucho de estireno-butadieno es mayor que 0,65 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>.
11. La composición de la reivindicación 1, que además comprende al menos una carga.
12. La composición de la reivindicación 1, que comprende una carga de negro de carbono y/o una carga de sílice.
13. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición está vulcanizada.
- 40 14. La composición de la reivindicación 13, en la que la composición vulcanizada está caracterizada por al menos dos máximos en la variación de tan delta con la temperatura.

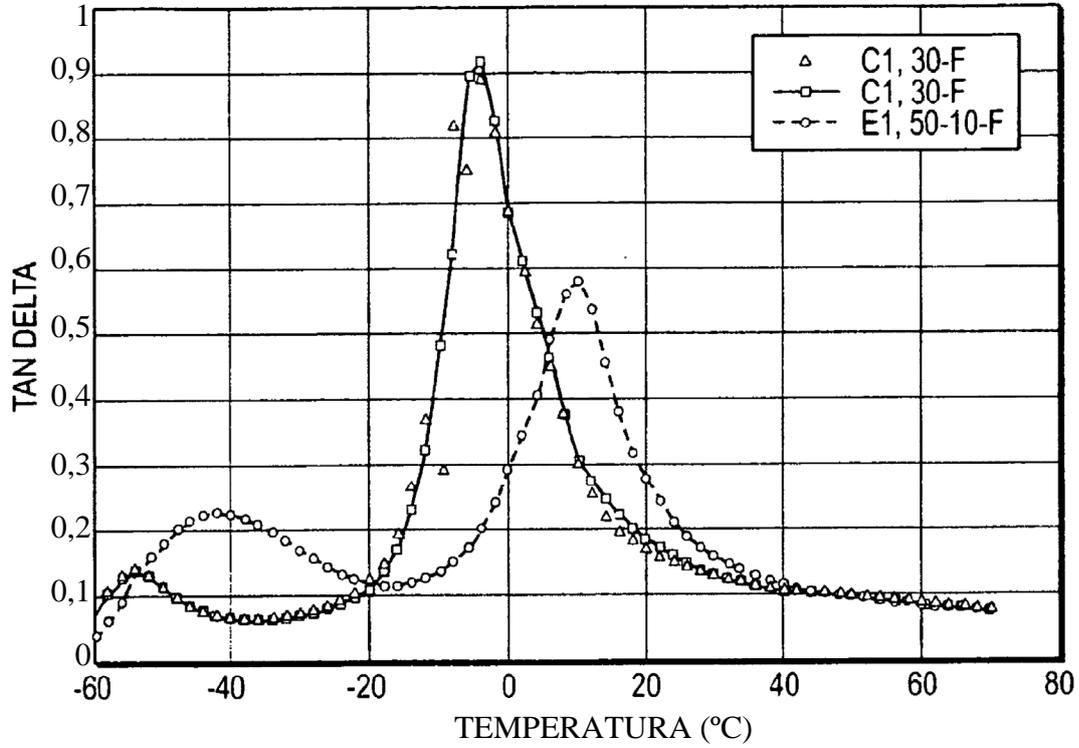
**FIG. 1**



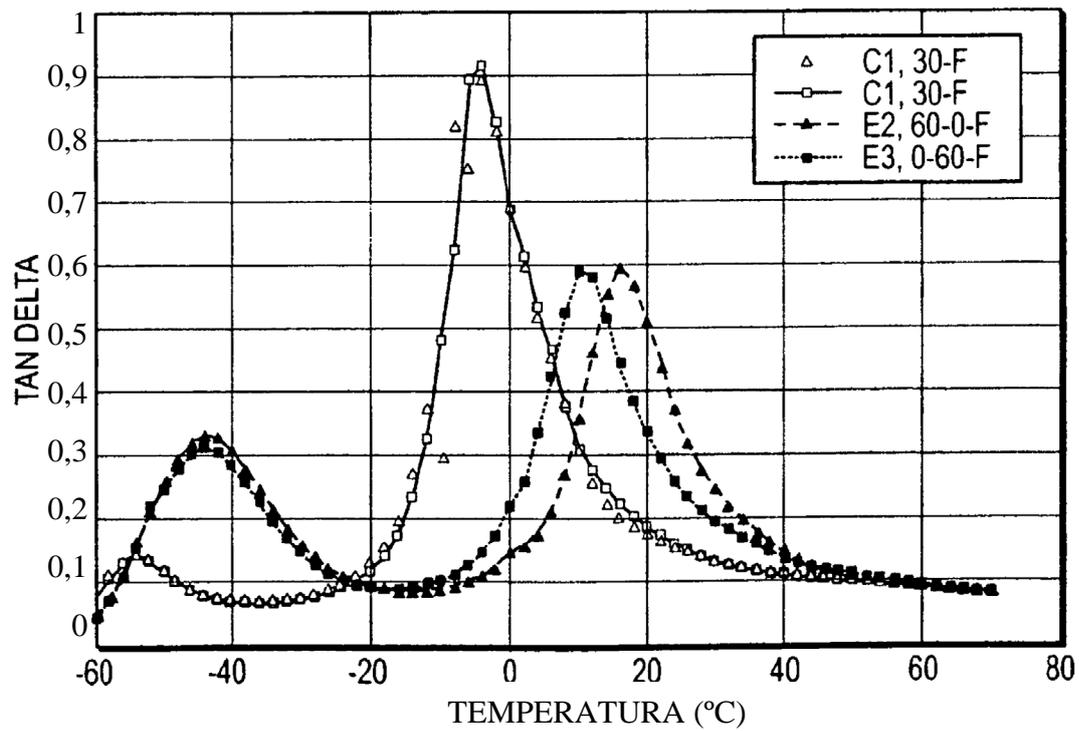
**FIG. 2**



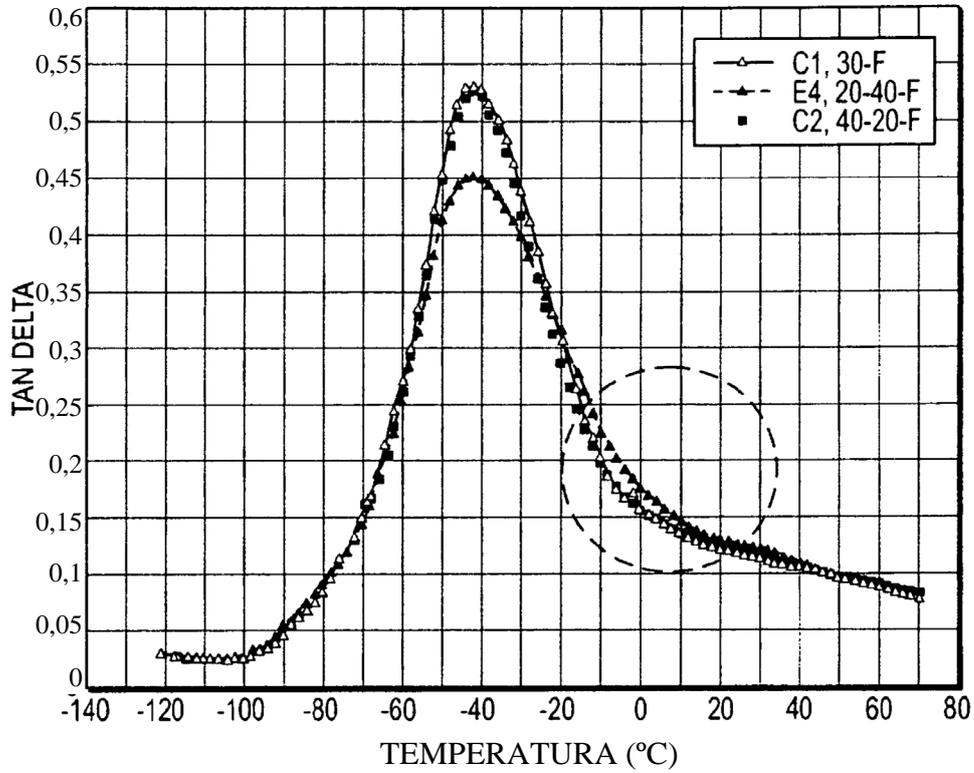
**FIG. 3**



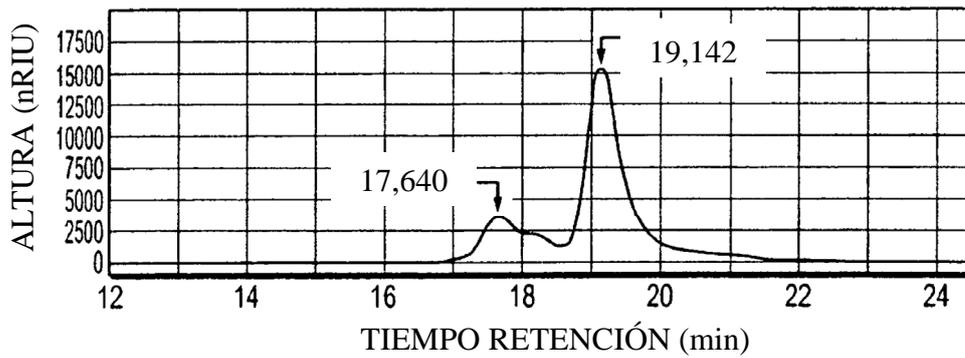
**FIG. 4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**



PICO #	TIEMPO DE RETENCIÓN [min]	TIPO	ANCHURA [min]	ÁREA [nRIU*s]	ALTURA [nRIU]	% de ÁREA
1	17,640	PV	0,7481	1,84576e5	3481,89185	22,6771
2	19,142	VB	0,5923	6,29356e5	1,52979e4	77,3229