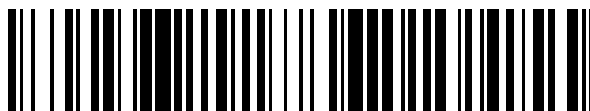


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 669**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2010 E 10795953 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2516474**

54 Título: **Composiciones poliméricas modificadas**

30 Prioridad:

21.12.2009 US 288519 P

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

24.01.2014

73 Titular/es:

**STYRON EUROPE GMBH (100.0%)
Zugerstrasse 231
8810 Horgen, CH**

72 Inventor/es:

**THIELE, SVEN y
RULHOFF, SASCHA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 439 669 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

Composiciones poliméricas modificadas

Solicitudes relacionadas

5 El presente documento de patente reivindica el beneficio de la fecha de presentación bajo 35 U.S.C. §119(e) de la solicitud de patente de EE.UU. provisional N° de serie 61/288.519, presentada el 21 de diciembre de 2009, que se incorpora por la presente memoria por referencia.

Campo de la invención

10 Esta invención se refiere a composiciones poliméricas modificadas que comprenden polímeros alfa-modificados/omega-modificados y polímeros alfa-modificados/ramificados-modificados, cada uno como se describe en la presente memoria. La invención también se refiere al uso de estas composiciones en la preparación de composiciones vulcanizadas, y artículos preparados a partir de las mismas. Las composiciones modificadas son útiles en la preparación de composiciones elastoméricas vulcanizadas, y por tanto reticuladas, que tienen una pérdida por histéresis relativamente baja. Tales composiciones son útiles en muchos artículos, que incluyen bandas de rodadura de neumáticos que tienen baja resistencia a la rodadura, buen agarre en húmedo y agarre en hielo, en combinación con un buen equilibrio de otras propiedades físicas y químicas, por ejemplo, resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción y procesabilidad.

Antecedentes de la invención

20 Es generalmente aceptado que los crecientes precios del petróleo y las legislaciones nacionales de los países que requieren la reducción de las emisiones de dióxido de carbono de los automóviles fuerzan a los productores de neumáticos y caucho a contribuir a producir neumáticos "eficientes en consumo de combustible", y por tanto neumáticos que ahorren combustible o gas. Un planteamiento general para obtener neumáticos eficientes en consumo de combustible es producir formulaciones de neumáticos que tengan una pérdida por histéresis reducida. Se cree que una fuente principal de histéresis en polímeros elastoméricos vulcanizados se puede atribuir a extremos de cadena polimérica libres, esto es, la sección de la cadena polimérica elastomérica entre la última reticulación y el extremo de la cadena polimérica. Este extremo libre del polímero no participa en ningún proceso elásticamente recuperable eficiente, y como resultado, cualquier energía transmitida a esta sección del polímero se pierde. Esta energía disipada conduce a una pronunciada histéresis bajo deformación dinámica. Se cree que otra fuente de histéresis en polímeros elastoméricos vulcanizados se puede atribuir a una insuficiente distribución de las partículas de carga en la composición polimérica elastomérica vulcanizada. La pérdida por histéresis de una composición polimérica elastomérica reticulada está relacionada con su valor $\tan \delta$, a 60 °C (véase ISO 4664-1:2005; Rubber, Vulcanized or thermoplastic; Determination of dynamic properties - part 1: General guidance). En general, se prefieren composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas que tengan valores $\tan \delta$, a 60 °C, relativamente pequeños, ya que tienen una pérdida por histéresis más baja. En el neumático producto final, esto se traduce en una resistencia a la rodadura más baja y mejor economía de combustible.

35 Es generalmente aceptado que se puede preparar un neumático con resistencia a la rodadura más baja a costa de propiedades de agarre en mojado deterioradas. Por ejemplo, si, en un caucho de estireno-butadieno aleatorio de disolución (SSBR aleatorio), la concentración de la unidad poliestireno es relativamente reducida, con respecto a la concentración de la unidad polibutadieno total, y la concentración de la unidad 1,2-polidieno se mantiene constante, tanto el $\tan \delta$ a 60 °C como el $\tan \delta$ a 0 °C son reducidos, correspondiendo generalmente a una resistencia a la rodadura mejorada y un rendimiento de agarre en mojado deteriorado de un neumático. De manera similar, si, en un caucho de estireno-butadieno aleatorio de disolución (SSBR aleatorio), la concentración de la unidad 1,2-polibutadieno es relativamente reducida, con respecto a la concentración de la unidad polibutadieno total, y la concentración de la unidad poliestireno se mantiene constante, tanto el $\tan \delta$ a 60 °C como el $\tan \delta$ a 0 °C son reducidos, correspondiendo generalmente a una resistencia a la rodadura mejorada y un rendimiento de agarre en mojado deteriorado de un neumático. Por consiguiente, cuando se evalúa el rendimiento del vulcanizado de caucho correctamente, tanto la resistencia a la rodadura, relacionada con el $\tan \delta$ a 60 °C, como el agarre en mojado, relacionado con el $\tan \delta$ a 0 °C, deben ser controlados.

50 Un planteamiento generalmente aceptado para reducir la pérdida por histéresis es reducir el número de extremos de cadena libres de los polímeros elastoméricos. Se describen diversas técnicas en la bibliografía publicada que incluyen el uso de "agentes de acoplamiento", tales como tetracloruro de estaño, que pueden funcionalizar el extremo de cadena del polímero, y reaccionar con componentes de una composición elastomérica, tal como, por ejemplo, con una carga o con partes insaturadas de un polímero. Los ejemplos de tales técnicas incluyen: patentes de EE.UU. 3.281.383; 3.244.664 y 3.692.874 (tetraclorosilano); patentes de EE.UU. 3.978.103; 4.048.206; 4.474.908; patente de EE.UU. 6.777.569 (mercaptosilanos bloqueados) y 3.078.154 (un hidrocarburo sustituido con halógenos múltiples, tal como 1,3,5-tri(bromometil)benceno); patente de EE.UU. 4.616.069 (compuesto de estaño y compuesto amino orgánico o de amina); y documento U.S. 2005/0124740.

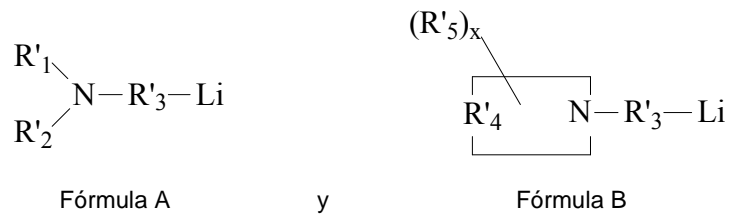
La aplicación de "agentes de acoplamiento", como reaccionantes a polímeros vivos, en la mayoría de los casos, conduce a la formación de mezclas poliméricas que comprenden una fracción de polímeros lineales o no acoplados,

5 y una o más fracciones que comprenden más que dos brazos de polímero en el punto de acoplamiento. La referencia "Synthesis of end-functionalized polymer by means of living anionic polymerization", Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, 197, (1996), 3155-3148, describe la síntesis de polímeros vivos "que contienen poliestireno" y "que contienen poliisopreno" con tapones terminales funcionales hidroxilo (-OH) y mercapto (-SH), obtenidos por reacción de los polímeros vivos con haloalcanos que contienen funciones éter de sililo y tioéter de sililo. Se prefiere el grupo butildimetilsililo terciario (TBDMS) como grupo protector para las funciones -OH y -SH en las reacciones de terminación, porque se encuentra que los correspondientes éteres y tioéteres de sililo son ambos estables y compatibles con polímeros vivos aniónicos.

10 La publicación internacional N° WO 2007/047943 describe el uso de un modificador de extremos de cadena en omega de silano-sulfuro, representado por la fórmula $(RO)_x(R)_ySi-R'-S-SiR_3$, en donde x es el número uno, dos o tres, y es el número cero, uno o dos, la suma de x e y es tres, R es alquilo, y R' es arilo, alquilarilo o alquilo, para producir un polímero elastomérico modificado en los extremos de cadena, usado como componente en una composición polimérica elastomérica vulcanizada, o en una banda de rodadura de un neumático.

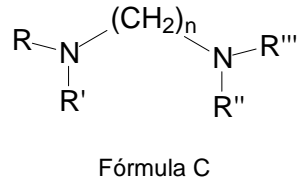
15 Más específicamente, según la solicitud de patente internacional WO 2007/047943, se hace reaccionar un compuesto de silano-sulfuro con polímeros vivos, iniciados aniómicamente, para producir polímeros "modificados en los extremos de cadena", que son mezclados posteriormente con cargas, agentes vulcanizantes, aceleradores o aceites extensores, para producir una composición polimérica elastomérica vulcanizada que tiene una pérdida por histéresis baja. Para controlar más el peso molecular del polímero y las propiedades del polímero, se puede usar un agente de acoplamiento (o agente de reticulación), según la solicitud de patente internacional WO 2007/047943, como componente opcional, en el procedimiento de preparación de polímeros elastoméricos. Entonces el modificador es añadido antes, después o durante, la adición de un agente de acoplamiento, y preferiblemente, la reacción de modificación se completa después de la adición del agente de acoplamiento. En algunas realizaciones, se hacen reaccionar más que una tercera parte de los extremos de cadena del polímero con un agente de acoplamiento antes de la adición del modificador.

25 La patente de EE.UU. 5.502.131 describe un método para preparar un polímero que comprende polimerizar monómeros diolefínicos y/o monómeros monovinilaromáticos en presencia de un iniciador de polimerización que tiene la Fórmula general A o B:



30 en donde R'1 y R'2 son los mismos o diferentes y son alquilos, cicloalquilos o aralquilos; R'3 es un alilo desprotonado, 2-metilalilo o xililo; R'4 es un grupo carbocíclico; y R'5 es un sustituyente alquilo sobre un grupo metileno. La formación de polímeros que comprenden grupos polares en las posiciones extremas de cadena alfa y omega no fue demostrada de manera concluyente en la sección experimental de la patente de EE.UU. 5.502.131. Los valores tan delta a 0 °C correlacionados con el rendimiento de agarre en mojado del neumático no fueron reportados en absoluto. Además, el impacto de los polímeros modificados en los extremos de cadena alfa presentados en vulcanizados compuestos con sílice no fue demostrado ni establecido en la solicitud de patente. Además, no se incluye ningún heteroátomo en R'4 en la Fórmula B, y los sustituyentes aromáticos están excluidos para R'1 y R'2 en la Fórmula A.

40 Las solicitudes de patente de la República Democrática Alemana (RDA) DD 237513 A1, DD 242232 A1 y DD 236321 A1 describen un procedimiento para la preparación de homo- y copolímeros de 1,3-dieno multifuncionales (p.ej. de butadieno con isopreno, estireno o alfa-metilestireno), basado en iniciadores de polimerización de la fórmula general:

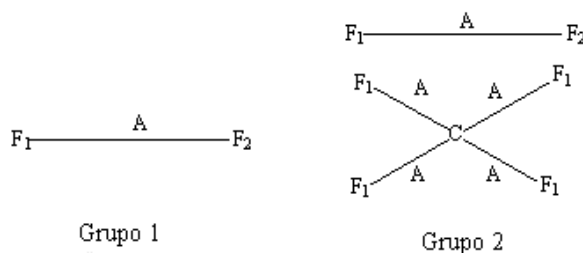


45 en donde n es un número de 2 a 6, R, R', R'' y R''' se seleccionan independientemente cada uno (pero dependiendo de la solicitud de patente específica DD 237513 A1, DD 242232 A1 o DD 236321 A1 seleccionada) del grupo que consiste en alquilo, alquilo cíclico, arilo, alilo, alilo desprotonado o R'''-(CH2-CH(Li)-CH2)-, en donde R''' es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo. Los pesos moleculares de los polímeros descritos en las solicitudes DD 237513 A1, DD 242232 A1 y DD 236321 A1 son demasiado bajos para ser usados para mezclas compuestas

útiles para la aplicación en neumáticos.

- La publicación internacional N° WO 2009/077837 A1 se refiere a un copolímero de butadieno-estireno, funcionalizado en ambas extremidades de sus cadenas, a la preparación de los copolímeros, a compuestos que comprenden los copolímeros mencionados, y al uso de los mismos. En particular la solicitud de patente se refiere a dos grupos de polímeros, representando el Grupo 1 caucho de estireno y butadieno aleatorio lineal modificado en alfa y omega, y representando el Grupo 2 estructuras copoliméricas lineales, ramificadas y/o radiales, como se representa en el Esquema 1 a continuación.

Esquema 1



- En el Esquema 1, F_1 representa una funcionalización terminal de cadenas poliméricas, y pueden ser grupos del tipo -OH, -COOH, -COX, donde X es un halógeno, -SH, -CSSH, -NCO, epoxi y amina, y el grupo amina se define más específicamente como una de las siguientes estructuras: $-N(R^1)_2$, $-NR^2R^2$, $-NHR^1$, NH_2 , en donde los grupos R^1 y R^2 pueden ser grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos aralquilo o grupos arilo.

- En el Esquema 1, F_2 representa una de las extremidades de las cadenas poliméricas, funcionalizada con grupos sililo, silanol y siloxano, definidos como una de las siguientes estructuras: $-SiH_2(OH)$, $-Si(R^1)_2(OH)$, $-SiH(OH)_2$, $-SiR^1(OH)_2$, $-Si(OH)_3$, $-Si(OR^1)_3$, $-(SiR^1R^2O)_x-R^3$, $-Si(R^3)_{3-m}(X)_m$, en donde X es un halógeno, R^1 y R^2 son grupos alcoxi, alquilo, cicloalquilo, aralquilo o vinilo, y R^3 es hidrógeno, alquilo, arilo o un grupo siloxano que contiene grupo amina representado por la fórmula $-A^1-Si(A^2-N((H)_k(R^1)_{2-k}))_y(OR^1)_z(R^3)_{3-(y+z)}$, donde k es el número 0, 1 o 2, y es el número 1, 2 o 3, z es el número 0, 1 o 2, $0 \leq y+z \leq 3$, y R^1 , R^2 , R^3 , A^1 y A^2 son grupos que contienen exclusivamente átomos de hidrógeno y carbono.

- En el Esquema 1, C es un agente de acoplamiento basado en silicio o estaño con una funcionalidad mayor que, o igual a, el número 2, y representado por estructuras en donde el átomo de silicio o estaño del agente de acoplamiento está enlazado a un halógeno, un grupo -OR o a un grupo que contiene exclusivamente átomos de hidrógeno y carbono, el grupo R citado también representa un grupo hidrocarbonado.

- La solicitud reivindica un copolímero de butadieno y estireno que contiene copolímeros de butadieno-estireno del "Grupo 1" (estructura lineal) y "Grupo 2" (estructura ramificada o radial), y una o más cargas, no siendo definida la naturaleza de las cargas. En la solicitud de patente, no hubo indicación acerca del rendimiento de los polímeros descritos en vulcanizados compuestos con negro de humo.

- Se aplican dos cargas típicas, sílice y negro de humo, a la producción de neumáticos. Las formulaciones estándar comprenden muy a menudo ambas cargas, sílice y negro de humo, en diferentes proporciones. Por lo tanto, sería deseable tener un polímero modificado que diera excelente resistencia a la rodadura y características de agarre, tanto en compuestos de negro de humo como de sílice. Además, sería deseable tener valores de acumulación de calor mejorados para el vulcanizado del polímero modificado-carga. Un valor de acumulación de calor disminuido reduce el riesgo de despolimerización en el vulcanizado en situaciones de tensión térmica y mecánica.

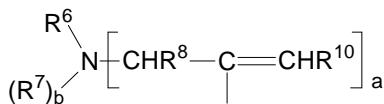
- Se describen compuestos iniciadores adicionales y/o compuestos modificadores en los siguientes documentos: patente de EE.UU. 5.502.131, patente de EE.UU. 6.025.450, patente de EE.UU. 6.080.835, patente de EE.UU. 6.046.288, patente de EE.UU. 5.792.820, patente de EE.UU. 5.916.961, patente de EE.UU. 5.866.650, patente de EE.UU. 5.959.048, patente de EE.UU. 5.852.189, patente de EE.UU. 5.915.343, patente de EE.UU. 5.736.617, patente de EE.UU. 5.786.441, patente de EE.UU. 7.342.070, patente de EE.UU. 6.229.036, publicación internacional N° WO 2007/047943, publicaciones internacionales Nos. WO/2009/148932 y WO/2010/056694.

- Hay una necesidad de métodos de modificación y polímeros modificados resultantes que se puedan usar para optimizar adicionalmente las propiedades dinámicas de los vulcanizados de sílice y negro de humo, incluyendo propiedades de histéresis baja, correspondientes a un alto agarre en mojado y a una propiedad de baja resistencia a la rodadura en neumáticos. Además, hay una necesidad de disminuir más la acumulación de calor del vulcanizado durante la exposición térmica y bajo tensión mecánica. Estas necesidades han sido cumplidas por la siguiente invención.

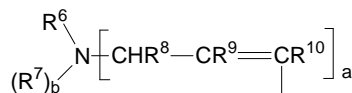
Compendio de la invención

La invención proporciona una primera composición que comprende al menos lo siguiente:

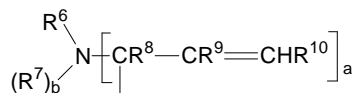
- 5 i) un polímero modificado que comprende al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y al menos una macromolécula polimérica modificada lineal (a1), y en donde la al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada y la al menos una macromolécula polimérica lineal, cada una, independientemente, comprende al menos un grupo amina seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (1A-1F):



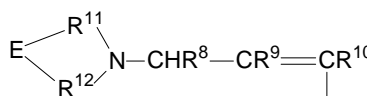
Fórmula 1A



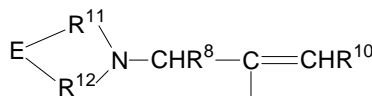
Fórmula 1B



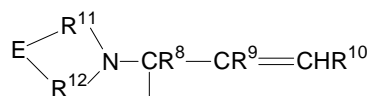
Fórmula 1C



Fórmula 1D



Fórmula 1E



Fórmula 1F

10

y combinaciones de las mismas;

en donde, N es un átomo de nitrógeno, C es átomo de carbono, H es un átomo de hidrógeno;

- 15 E es al menos divalente, y se selecciona del grupo que consiste en: a) un alquilo (C₁-C₁₈), que puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina, R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si- y grupo R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si-amina; donde R³⁹, R⁴⁰ y R⁴¹ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈); b) un átomo de oxígeno (O); c) un átomo de azufre (S); d) N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, donde R⁸, R⁹ y R¹⁰ se definen cada uno más adelante; e) N-CHR⁸-C=CHR¹⁰, donde R⁸, R⁹ y R¹⁰ se definen cada uno más adelante; f) N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, donde R⁸, R⁹ y R¹⁰ se definen cada uno más adelante; g) N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, donde R⁸, R⁹ y R¹⁰ se definen cada uno más adelante; h) un grupo H-N; k) un grupo amina terciaria; o l) un grupo R⁴²R⁴³R⁴⁴SiN, donde R⁴², R⁴³ y R⁴⁴ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

20

R¹¹ y R¹² son cada uno al menos divalentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

- 25 R⁸, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

25

R⁶ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈) y -SiR³⁶R³⁷R³⁸, donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y el alquilo (C₆-C₁₈) puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina, grupo R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si- o grupo (R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si)₂N, donde R⁴⁵, R⁴⁶ y R⁴⁷ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

30

R⁷ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, y -SiR⁵¹R⁵²R⁵³, donde R⁵¹, R⁵² y R⁵³ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

a es el número 1 o 2; y b es el número cero o uno; y

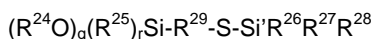
- 35 en donde la al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada comprende además ib) al menos una de las siguientes estructuras (ib1-ib4):

35

ib1) un átomo de silicio o estaño de valencia cuatro, denominado cada uno grupo (R''')_tM, o un grupo (R''')_tM(X)_p, o un grupo M(X)_z-(O)_x-M(X)_z, en donde M es un átomo de estaño o de silicio, O es un átomo de oxígeno, X es un átomo de haluro, un grupo alcoxi o un grupo hidroxilo (grupo -OH), R''' es un grupo alquilo (C₁-C₆), z es el número 1 o 2, x es el número cero o 1, p es el número 1 o 2, t es el número 0, 1 o 2, y en donde, para cada grupo, las restantes valencias libres en M están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa;

40

ib2) un grupo según la Fórmula 2A:



Fórmula 2A,

en donde, Si y Si' son átomos de silicio, S es un átomo de azufre y O es un átomo de oxígeno;

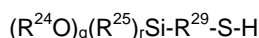
R²⁴ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), y alquilo (C₁-C₆);

R²⁵, R²⁶, R²⁷ y R²⁸ son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

5 R²⁹ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈), y cada grupo puede estar sustituido con al menos uno de lo siguiente: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo;

10 q es el número 0 o 1; y r es el número 0 o 1; la suma de q y r (q+r) es el número 0 o 1; y las restantes valencias libres del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa;

ib3) un grupo según la Fórmula 2B:



Fórmula 2B,

15 en donde, Si es un átomo de silicio, S es un átomo de azufre, O es un átomo de oxígeno, H es un átomo de hidrógeno;

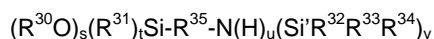
R²⁴ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

R²⁵ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

20 R²⁹ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈), y cada grupo puede estar sustituido con al menos uno de los siguientes: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo;

25 q es el número 0 o 1; y r es el número 0 o 1; la suma de q y r (q+r) es el número 0 o 1; y las restantes valencias libres del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa;

ib4) un grupo según la Fórmula 2C:



Fórmula 2C,

30 en donde, Si y Si' son átomos de silicio, S es un átomo de azufre, N es un átomo de nitrógeno y O es un átomo de oxígeno;

R³⁰ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

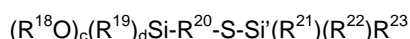
R³¹, R³², R³³ y R³⁴ son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

35 R³⁵ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈), y cada grupo puede estar sustituido con al menos uno de los siguientes: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo;

40 s es el número 0 o 1; y t es el número 0 o 1; la suma de s y t (s+t) es el número 0 o 1; u es el número 0, 1 o 2; v es el número 0, 1 o 2; y la suma de u y v (u+v) es el número 2; y las restantes valencias libres del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa; y

en donde la macromolécula polimérica modificada lineal comprende además al menos una de las siguientes estructuras (iib1-iib2):

iib1) un resto de un compuesto de sulfanilsilano correspondiente a la Fórmula 4A:



Fórmula 4A,

45

en donde, Si y Si' son cada uno un átomo de silicio, S es átomo de azufre, O es átomo de oxígeno;

R¹⁸ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

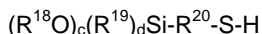
R¹⁹ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

5 R²⁰ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈), y cada grupo puede estar sustituido con al menos uno de los siguientes: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo;

R²¹, R²² y R²³ son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

10 c es un número seleccionado de 0, 1 o 2; d es un número seleccionado de 0, 1 o 2, y la suma de c y d es el número 2 (c+d=2); y la restante valencia libre del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, está enlazada a una macromolécula polimérica modificada en alfa;

iib2) un resto de un compuesto de sulfanilsilano correspondiente a la Fórmula 4B:



15 Fórmula 4B,

en donde, Si es un átomo de silicio, S es un átomo de azufre, H es un átomo de hidrógeno, O es un átomo de oxígeno;

R¹⁸ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

R¹⁹ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

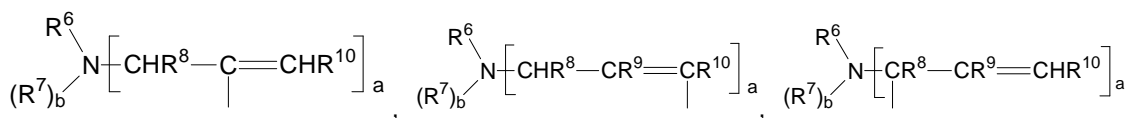
20 R²⁰ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈), y cada grupo puede estar sustituido con al menos uno de lo siguiente: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo;

25 c es un número seleccionado de 0, 1 o 2; d es un número seleccionado de 0, 1 o 2, y la suma de c y d es el número 2 (c+d=2); y

la restante valencia libre del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, está enlazada a una macromolécula polimérica modificada en alfa.

Descripción detallada de la invención

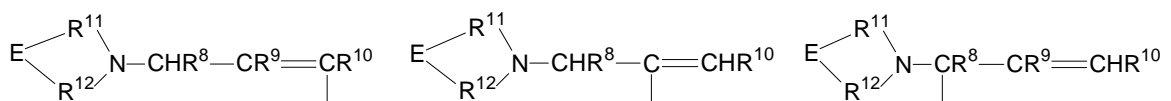
30 Como se discutió anteriormente, la invención proporciona una primera composición que comprende al menos lo siguiente: i) un polímero modificado que comprende al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y al menos una macromolécula polimérica modificada lineal (a1), y en donde la al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada y la al menos una macromolécula polimérica lineal, cada una, independientemente, comprende al menos un grupo amina seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (1A-1F):



35 Fórmula 1A

Fórmula 1B

Fórmula 1C



Fórmula 1D

Fórmula 1E

Fórmula 1F

y combinaciones de las mismas;

en donde, N es un átomo de nitrógeno, C es átomo de carbono, H es un átomo de hidrógeno;

40 E es al menos divalente, y se selecciona de lo siguiente: a) un alquilo (C₁-C₁₈), que puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina, R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si- y R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si-grupo amina; donde R³⁹, R⁴⁰ y R⁴¹ se

5 seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈); b) un átomo de oxígeno (O); c) un átomo de azufre (S); d) N-CHR⁸-CR⁹=CR¹⁰, donde R⁸, R⁹ y R¹⁰ se definen cada uno más adelante; e) N-CHR⁸-C=CHR¹⁰, donde R⁸, R⁹ y R¹⁰ se definen cada uno más adelante; f) N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, donde R⁸, R⁹ y R¹⁰ se definen cada uno más adelante; g) N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, donde R⁸, R⁹ y R¹⁰ se definen cada uno más adelante; h) un grupo H-N; k) una amina terciaria; y l) un grupo R⁴²R⁴³R⁴⁴SiN, donde R⁴², R⁴³ y R⁴⁴ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

10 R¹¹ y R¹² son cada uno al menos divalentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R¹¹ y R¹² preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅);

R⁸, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R⁸, R⁹ y R¹⁰ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅);

15 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈) y -SiR³⁶R³⁷R³⁸, donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y alquilo (C₆-C₁₈) puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina, grupo R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si- o grupo (R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si)₂N, donde R⁴⁵, R⁴⁶ y R⁴⁷ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R⁶ preferiblemente se selecciona de alquilo (C₁-C₅);

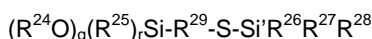
20 R⁷ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, y -SiR⁵¹R⁵²R⁵³, donde R⁵¹, R⁵² y R⁵³ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R⁷ preferiblemente se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₅) o -SiR⁵¹R⁵²R⁵³, donde R⁵¹, R⁵² y R⁵³ se describen anteriormente;

a es el número 1 o 2; y b es el número cero o uno; y

25 en donde la al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada comprende además ib) al menos una de las siguientes estructuras (ib1-ib4):

30 ib1) un átomo de silicio o estaño de valencia cuatro, denominado cada uno grupo (R''')_tM, o un grupo (R''')_tM(X)_p, o un grupo M(X)_z(O)_x-M(X)_z, en donde M es un átomo de estaño o de silicio, O es un átomo de oxígeno, X es un átomo de haluro, un grupo alcoxi o un grupo hidroxilo (grupo -OH), R''' es un grupo alquilo (C₁-C₆), z es el número 1 o 2, x es el número cero o 1, p es el número 1 o 2, t es el número 0, 1 o 2, y en donde, para cada grupo, las restantes valencias libres en M están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa;

ib2) un grupo según la Fórmula 2A:



Fórmula 2A,

35 en donde, Si y Si' son átomos de silicio, S es un átomo de azufre y O es un átomo de oxígeno;

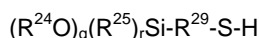
R²⁴ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), y alquilo (C₁-C₆);

40 R²⁵, R²⁶, R²⁷ y R²⁸ son los mismos o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y R²⁵, R²⁶, R²⁷ y R²⁸ más preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²⁵, R²⁶, R²⁷ y R²⁸ son independientemente cada uno un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₄);

45 R²⁹ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈), y cada grupo puede estar sustituido con al menos uno de los siguientes: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo; y preferiblemente sustituido con al menos uno de los siguientes: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), y/o aralquilo (C₇-C₁₆). R²⁹ es preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²⁹ es un alquilarilo (C₇-C₂₅), más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₆), lo más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₂);

q es el número 0 o 1; y r es el número 0 o 1; la suma de q y r (q+r) es el número 0 o 1; y las restantes valencias libres del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa;

ib3) un grupo según la Fórmula 2B:



Fórmula 2B,

5 en donde, Si es un átomo de silicio, S es un átomo de azufre, O es un átomo de oxígeno, H es un átomo de hidrógeno;

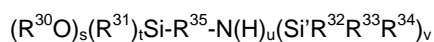
R^{24} se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

10 R^{25} se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R^{25} preferiblemente se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y R^{25} más preferiblemente se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₁₀);

15 R^{29} es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈). Cada grupo R^{29} puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo, preferiblemente sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), y un aralquilo (C₇-C₁₆). En una realización, R^{29} es un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R^{29} es un alquilarilo (C₇-C₂₅), más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₆), lo más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₂);

20 q es el número 0 o 1; y r es el número 0 o 1; la suma de q y r (q+r) es el número 0 o 1; y las restantes valencias libres del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa;

ib4) un grupo según la Fórmula 2C:



Fórmula 2C,

25 en donde, Si y Si' son átomos de silicio, S es un átomo de azufre, N es un átomo de nitrógeno y O es un átomo de oxígeno;

R^{30} se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

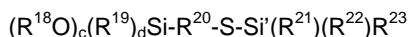
30 R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈). R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} más preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} son independientemente cada uno un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈) y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₄).

35 R^{35} es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); y cada grupo R^{35} puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo; y preferiblemente sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆) y/o un aralquilo (C₇-C₁₆). En una realización, R^{35} es preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R^{35} es un alquilarilo (C₇-C₂₅), más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₆), lo más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₂);

45 s es el número 0 o 1; y t es el número 0 o 1; la suma de s y t, (s+t), es el número 0 o 1; u es el número 0, 1 o 2; v es el número 0, 1 o 2; y la suma de u y v, (u+v), es el número 2; y las restantes valencias libres del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa; y

en donde la al menos una macromolécula polimérica modificada lineal comprende además al menos una de las siguientes estructuras (iib1-iib2):

iib1) un resto de un compuesto de sulfanilsilano correspondiente a la Fórmula 4A:



Fórmula 4A,

en donde, Si y Si' son cada uno un átomo de silicio, S es átomo de azufre, O es átomo de oxígeno;

5 R¹⁸ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

R¹⁹ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₆), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R¹⁹ preferiblemente se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R¹⁹ más preferiblemente se selecciona de alquilo (C₁-C₁₀);

10 R²⁰ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); y cada grupo R²⁰ puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo; preferiblemente sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), y/o un aralquilo (C₇-C₁₆); y R²⁰ es preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más
15 preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²⁰ es un alquilarilo (C₇-C₂₅), más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₆), lo más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₂);

R²¹, R²² y R²³ son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y R²¹, R²² y R²³ preferiblemente son independientemente cada uno un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más
20 preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅);

c es un número seleccionado de 0, 1 o 2; d es un número seleccionado de 0, 1 o 2, y la suma de c y d es el número 2 (c+d=2); y la restante valencia libre del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, está enlazada a una macromolécula polimérica modificada en alfa.

iib2) un resto de un compuesto de sulfanilsilano correspondiente a la Fórmula 4B:



Fórmula 4B,

en donde, Si es un átomo de silicio, S es un átomo de azufre, H es un átomo de hidrógeno, O es un átomo de oxígeno;

R¹⁸ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

30 R¹⁹ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R¹⁹ preferiblemente se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R¹⁹ más preferiblemente se selecciona de alquilo (C₁-C₁₀);

35 R²⁰ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); y cada grupo R²⁰ puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y/o un tioalquilo; preferiblemente sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), y/o un aralquilo (C₇-C₁₆); y R²⁰ es preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más
40 preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²⁰ es un alquilarilo (C₇-C₂₅), más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₆), lo más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₂);

c es un número seleccionado de 0, 1 o 2; d es un número seleccionado de 0, 1 o 2, y la suma de c y d es el número 2 (c+d=2); y la restante valencia libre del "átomo de silicio de valencia cuatro", Si, está enlazada a una macromolécula polimérica modificada en alfa.

En una realización la primera composición comprende además un aceite.

45 En una realización, la primera composición comprende además una carga, y un agente de vulcanización. En una realización adicional la primera composición comprende además un aceite.

La invención también proporciona una composición polimérica vulcanizada que comprende el producto de reacción de al menos lo siguiente: 1) una carga; 2) un agente de vulcanización; y 3) la primera composición descrita en la presente memoria.

50 La invención también proporciona un método para preparar una composición polimérica vulcanizada que comprende

hacer reaccionar al menos los siguientes constituyentes: 1) una carga; 2) un agente de vulcanización; y 3) la primera composición descrita en la presente memoria.

Una primera composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

- 5 Una composición vulcanizada puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Las siguientes realizaciones se aplican a los aspectos anteriores de la invención.

10 En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1D, Fórmula 1E, o Fórmula 1F, y donde E es un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$, $N-CHR^8-C=CHR^{10}$, $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$, o $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$. En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

15 En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1A, Fórmula 1B o Fórmula 1C, y donde a es el número 2 y b es el número cero. En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

20 En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1A, Fórmula 1B, Fórmula 1C, Fórmula 1D, Fórmula 1E, o Fórmula 1F; y la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) comprende un grupo seleccionado de la Fórmula 2A, donde R^{24} es un alquilo (C_1-C_6); R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

25 En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1D, Fórmula 1E o Fórmula 1F, y donde E es un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$, $N-CHR^8-C=CHR^{10}$, $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$, o $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$. En una realización adicional, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) comprende un grupo seleccionado de la Fórmula 2A, donde R^{24} es un alquilo (C_1-C_6); R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

30 En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1A, Fórmula 1B o Fórmula 1C, y donde a es el número 2 y b es el número cero. En una realización adicional, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) comprende un grupo seleccionado de la Fórmula 2A, donde R^{24} es un alquilo (C_1-C_6); R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

35 En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1A, Fórmula 1B, Fórmula 1C, Fórmula 1D, Fórmula 1E o Fórmula 1F; y la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) comprende un grupo seleccionado de la Fórmula 2A, donde R^{29} es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un arilo (C_6-C_{18}), un alquilarilo (C_7-C_{18}), y un alquilo (C_1-C_{18}); y cada grupo R^{29} puede estar sustituido con uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), y/o aralquilo (C_7-C_{16}); y R^{29} es preferiblemente un alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional R^{24} es un alquilo (C_1-C_6); R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

40 En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1D,

Fórmula 1E, o Fórmula 1F, y donde E es un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), $N-CHR^8-CR^9=CR^{10}$, $N-CHR^8-C=CHR^{10}$, $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$, o $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$. En una realización adicional, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) comprende un grupo seleccionado de la Fórmula 2A, donde R^{29} es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un arilo (C_6-C_{18}), un alquilarilo (C_7-C_{18}), y un alquilo (C_1-C_{18}); y cada grupo R^{29} puede estar sustituido con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), y/o aralquilo (C_7-C_{16}); y R^{29} es preferiblemente un alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional R^{24} es un alquilo (C_1-C_6); R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1A, Fórmula 1B o Fórmula 1C, y donde a es el número 2 y b es el número cero. En una realización adicional, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) comprende un grupo seleccionado de la Fórmula 2A, donde R^{29} es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un arilo (C_6-C_{18}), un alquilarilo (C_7-C_{18}), y un alquilo (C_1-C_{18}); y cada grupo R^{29} puede estar sustituido con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), y/o aralquilo (C_7-C_{16}); y R^{29} es preferiblemente un alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional R^{24} es un alquilo (C_1-C_6); R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1A, Fórmula 1B, Fórmula 1C, Fórmula 1D, Fórmula 1E o Fórmula 1F; y la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) comprende un grupo seleccionado de la Fórmula 2B, donde R^{29} es un grupo divalente, seleccionado del grupo que consiste en: un arilo (C_6-C_{18}), un alquilarilo (C_7-C_{18}), y un alquilo (C_1-C_{18}); y cada grupo R^{29} puede estar sustituido con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), y/o aralquilo (C_7-C_{16}); y R^{29} es preferiblemente un alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, R^{24} es un alquilo (C_1-C_6); R^{25} se selecciona del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^{25} se selecciona preferiblemente de alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1D, Fórmula 1E o Fórmula 1F, y donde E es un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), $N-CHR^8-CR^9=CR^{10}$, $N-CHR^8-C=CHR^{10}$, $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$, o $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$. En una realización adicional, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) comprende un grupo seleccionado de la Fórmula 2B, donde R^{29} es un grupo divalente, seleccionado del grupo que consiste en: un arilo (C_6-C_{18}), un alquilarilo (C_7-C_{18}), y un alquilo (C_1-C_{18}); y cada grupo R^{29} puede estar sustituido con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), y/o aralquilo (C_7-C_{16}); y R^{29} es preferiblemente un alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, R^{24} es un alquilo (C_1-C_6); R^{25} se selecciona del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^{25} se selecciona preferiblemente de alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1A, Fórmula 1B o Fórmula 1C, y donde a es el número 2 y b es el número cero. En una realización adicional, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) comprende un grupo seleccionado de la Fórmula 2B, donde R^{29} es un grupo divalente, seleccionado del grupo que consiste en: un arilo (C_6-C_{18}), un alquilarilo (C_7-C_{18}), y un alquilo (C_1-C_{18}); y cada grupo R^{29} puede estar sustituido con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), y/o aralquilo (C_7-C_{16}); y R^{29} es preferiblemente un alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, R^{24} es un alquilo (C_1-C_6); R^{25} se selecciona del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^{25} se selecciona preferiblemente de alquilo (C_1-C_5). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1A, Fórmula 1B, Fórmula 1C, Fórmula 1D, Fórmula 1E o Fórmula 1F; y la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprende un grupo seleccionado de un resto de un compuesto de sulfanilsilano correspondiente a la Fórmula 4A o Fórmula 4B. En una realización adicional, R^{21} , R^{22} y R^{23} son los mismos o diferentes, y se seleccionan

Fórmula 1E o Fórmula 1F, y donde E es un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), N-CHR⁸-CR⁹=CR¹⁰, N-CHR⁸-C=CHR¹⁰, N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, o N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰. En una realización adicional, la macromolécula polimérica modificada lineal comprende un grupo seleccionado de un resto de un compuesto de sulfanilsilano correspondiente a la Fórmula 4B. En una realización adicional, R²⁰ es un arilo (C₆-C₁₈), un aralquilo (C₇-C₁₈) o un alquilo (C₁-C₁₈). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

En una realización, la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) y/o la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden independientemente al menos un grupo amina seleccionado de la Fórmula 1A, Fórmula 1B o Fórmula 1C, y donde a es el número 2 y b es el número cero. En una realización adicional, la macromolécula polimérica modificada lineal comprende un grupo seleccionado de un resto de compuesto sulfanilsilano correspondiente a la Fórmula 4B. En una realización adicional, R²⁰ es un arilo (C₆-C₁₈), un aralquilo (C₇-C₁₈) o un alquilo (C₁-C₁₈). En una realización adicional, tanto la macromolécula polimérica modificada ramificada (b1) como la macromolécula polimérica modificada lineal (a1) comprenden el mismo tipo de grupo amina.

Las siguientes realizaciones se aplican a todos los aspectos y realizaciones aplicables descritos en la presente memoria.

En una realización, el polímero modificado se selecciona del grupo que consiste en copolímeros de estireno-butadieno modificados, polibutadieno modificado, copolímeros de butadieno-isopreno modificados, poliisopreno modificado y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno modificados.

En una realización, una composición inventiva comprende además al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de estireno-butadieno, que incluyen, pero no se limitan a, caucho de estireno-butadieno de disolución (SSBR) y caucho de estireno-butadieno de emulsión (ESBR); polibutadieno, que incluye polibutadieno con una concentración de 1,4-cis-polibutadieno que varía de 90 a 99 por ciento, de 30 a 70 por ciento, y de 2 a 25 por ciento; copolímeros de butadieno-isopreno; poliisopreno; terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno; y combinaciones de los mismos.

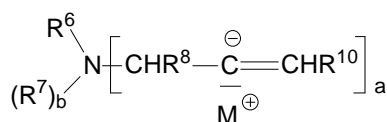
Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas anteriormente.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva. En una realización, el artículo es un neumático.

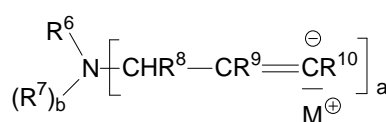
Un artículo inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

30 Compuestos iniciadores de polimerización de amina

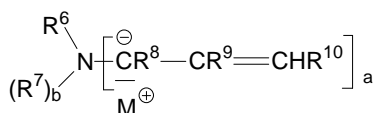
El compuesto iniciador de polimerización de amina incluye un grupo amina terciaria, y se selecciona de al menos un compuesto representado por la Fórmula 1G a Fórmula 1L:



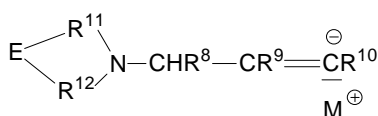
Fórmula 1G,



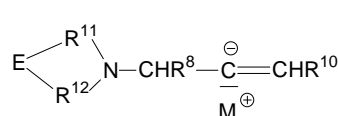
Fórmula 1H,



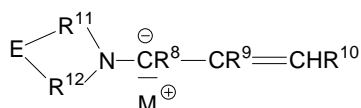
Fórmula 1I,



Formula 1J,



Formula 1K, y



Fórmula 1L,

donde M es litio, sodio o potasio, N es un átomo de nitrógeno, C es un átomo de carbono, H es un átomo de hidrógeno;

E es alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), N-CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰, N-CHR⁸-C(M)=CHR¹⁰, N-C(M)R⁸-CR⁹=CHR¹⁰, o N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰;

5 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), y -SiR³⁶R³⁷R³⁸, donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); R³⁶, R³⁷ y R³⁸ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅); y R⁶ es preferiblemente arilo (C₆-C₁₀) o -SiR³⁶R³⁷R³⁸;

10 R⁷ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, y -SiR³⁶R³⁷R³⁸, donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); R³⁶, R³⁷ y R³⁸ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅); y R⁷ es preferiblemente arilo (C₆-C₁₀), -CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰, -CHR⁸-C(M)=CHR¹⁰, -C(M)R⁸-CR⁹=CHR¹⁰, -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, o -SiR³⁶R³⁷R³⁸, y

15 R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈); y R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅);

a es el número 1 o 2; y b es el número cero o uno; y la Fórmula 1G a la Fórmula 1L puede incluir los aductos con bases de Lewis, particularmente moléculas base de Lewis unidas al catión de metal alcalino, que no se muestran.

20 En una realización el compuesto iniciador de polimerización de amina incluye un grupo amina terciaria que comprende un compuesto representado por la Fórmula 1G a la Fórmula 1L; donde M es litio, N es un átomo de nitrógeno, C es átomo de carbono, H es un átomo de hidrógeno;

E es un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), N-CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰, N-CHR⁸-C(M)=CHR¹⁰, N-C(M)R⁸-CR⁹=CHR¹⁰, o N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰.

En una realización, en referencia a las Fórmulas 1G a 1L, a es el número 2, y b es el número cero.

25 En una realización, en referencia a las Fórmulas 1J a 1L, E es un átomo de oxígeno (O).

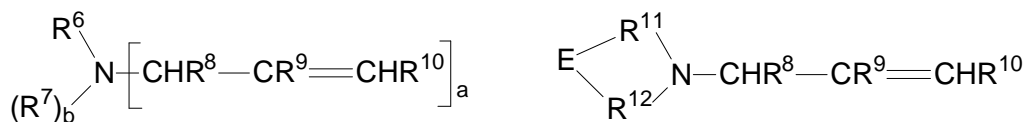
En otra realización, E es un átomo de azufre (S).

En otra realización, E es N-CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰, N-CHR⁸-C(M)=CHR¹⁰, N-C(M)R⁸-CR⁹=CHR¹⁰, o N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰.

30 Un compuesto iniciador de amina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Según la invención se usan compuestos de hidrocarbilo alcalino que comprenden aminas, asignados en la presente memoria como "compuestos iniciadores de polimerización de amina", para iniciar la polimerización de monómeros conjugados de dieno, trieno, y alifáticos o aromáticos monovinílicos, y otros monómeros en el curso de una reacción de polimerización aniónica en disolución.

35 Los compuestos iniciadores de polimerización de amina se preparan a partir de los correspondientes compuestos precursores de iniciadores de polimerización de amina protonados, representados por la Fórmula 1M o la Fórmula 1L:



Fórmula 1M

y

Fórmula 1L,

40 donde M es litio, sodio o potasio, N es un átomo de nitrógeno, C es un átomo de carbono, H es un átomo de hidrógeno;

E es alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰;

45 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), y -SiR³⁶R³⁷R³⁸, donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); R³⁶, R³⁷ y R³⁸ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅); y R⁶ es preferiblemente arilo (C₆-C₁₀) o -SiR³⁶R³⁷R³⁸;

R⁷ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, y -SiR³⁶R³⁷R³⁸, donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); R³⁶, R³⁷ y R³⁸ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅); y R⁷ es preferiblemente arilo (C₆-C₁₀) o -SiR³⁶R³⁷R³⁸;

- 5 R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈); y R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅); y

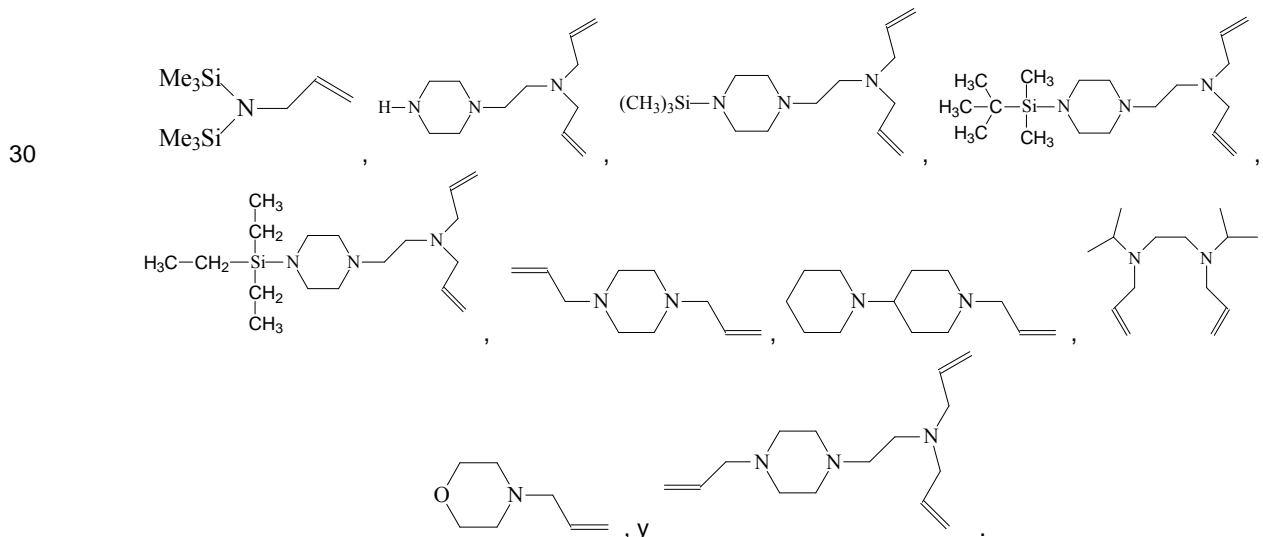
a es el número 1 o 2; y b es el número cero o uno.

- 10 Los compuestos iniciadores de polimerización de amina resultan cuando los compuestos precursores de iniciadores de polimerización de amina son puestos en contacto con una base de Lewis fuerte, que incluye compuestos de hidrocarbilo alcalino o hidruros alcalinos, preferiblemente compuestos de hidrocarbilo-litio, hidruro de litio, hidruro de sodio o hidruro de potasio, incluso más preferiblemente compuestos de alquil-litio, hidruro de litio o hidruro de sodio, e incluso más preferiblemente n-butil-litio, sec-butil-litio o terc-butil-litio, hidruro de litio o hidruro de sodio en un disolvente.

- 15 La preparación de cada compuesto iniciador de polimerización de amina, usando el correspondiente compuesto de hidrocarbilo alcalino, se realizó preferiblemente en un disolvente no polar, durante un periodo que varía de 5 segundos a 48 horas, preferiblemente de 5 segundos a 10 horas, incluso más preferiblemente de 10 segundos a 5 horas, a una temperatura que varía de -80 °C a 130 °C, preferiblemente de -10 °C a 100 °C, e incluso más preferiblemente de 20 °C a 80 °C, usando una relación estequiométrica de "compuesto precursor del iniciador de polimerización de amina" a "base de Lewis" de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,4 a 5, e incluso más preferiblemente de 0,8 a 1,3.

- 25 La preparación de cada compuesto iniciador de polimerización de amina, usando el correspondiente compuesto de hidruro alcalino, se realizó preferiblemente en un disolvente aprótico dipolar, durante un periodo que varía de 5 minutos a 48 horas, preferiblemente de 10 minutos a 36 horas, incluso más preferiblemente de 20 minutos a 24 horas, a una temperatura que varía de 0 °C a 130 °C, preferiblemente de 10 °C a 80 °C, e incluso más preferiblemente de 20 °C a 60 °C, usando una relación estequiométrica de "compuesto precursor del iniciador de polimerización de amina" a "base de Lewis" de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5, e incluso más preferiblemente de 1 a 2.

Compuestos precursores del iniciador de polimerización de amina útiles incluyen los siguientes:



- 35 En una realización preferida, los compuestos iniciadores de polimerización de amina (descritos en la presente memoria) se hacen reaccionar primero con los monómeros para formar los polímeros vivos (macromoléculas poliméricas vivas modificadas en alfa). Los polímeros vivos se hacen reaccionar después con los agentes de acoplamiento (descritos en la presente memoria) para formar macromoléculas poliméricas modificadas ramificadas, y la composición que contiene las macromoléculas poliméricas modificadas ramificadas y macromoléculas poliméricas vivas modificadas en alfa se hace reaccionar después con los compuestos modificadores de extremos de cadena para formar la primera composición polimérica.

- 40 En una realización, el compuesto iniciador de polimerización de amina es el compuesto de Fórmula 1G, 1H o 1J. En otra realización, el compuesto iniciador de polimerización de amina es el compuesto de Fórmula 1J, 1K o 1L.

En una realización, el agente modificador de acoplamiento es SnCl_4 , $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$, $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$, R_1SnCl_3 , SiCl_4 , $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$, $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$, R_1SiCl_3 , $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$. Los ejemplos de agentes de acoplamiento de alcóxidos de estaño y silicio incluyen: $\text{Sn}(\text{OMe})_4$, $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ o $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

En otra realización, el agente modificador de acoplamiento es el compuesto de Fórmula 2A (descrito más adelante).

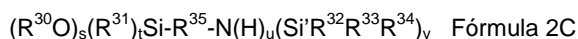
- 5 En otra realización, el agente modificador de acoplamiento es el compuesto de Fórmula 2C (descrito más adelante). En una realización adicional, el compuesto modificador de extremos de cadena es el compuesto de Fórmula 4C (descrito más adelante).

Agentes modificadores de acoplamiento

- 10 Los agentes modificadores de acoplamiento según ib1 incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tetrafluoruro de estaño, tetrayoduro de estaño, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrafluoruro de silicio, tetrayoduro de silicio, también se pueden usar trihaluros de alquilestaño o alquilsilicio o dihaluros de dialquilestaño o dialquilsilicio. Los polímeros acoplados con tetrahaluros de estaño o silicio tienen un máximo de cuatro brazos, los polímeros acoplados con trihaluros de alquilestaño o alquilsilicio tienen un máximo de tres brazos y los polímeros acoplados con dihaluros de dialquilestaño o dialquilsilicio tienen un máximo de dos brazos. También se pueden usar hexahalodisilanos o hexahalodisiloxanos como agentes de acoplamiento, dando como resultado polímeros con un máximo de seis brazos. Los agentes de acoplamiento de haluros de estaño y silicio útiles incluyen: SnCl_4 , $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$, R_1SnCl_3 , SiCl_4 , $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$, R_1SiCl_3 , $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$, en donde R_1 es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo. Los ejemplos de agentes de acoplamiento de alcóxidos de estaño y silicio incluyen además: $\text{Sn}(\text{OMe})_4$, $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ o $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Los agentes de acoplamiento más preferidos son: SnCl_4 , SiCl_4 , $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ y $\text{Si}(\text{OMe})_4$.

- 15 Los agentes modificadores de acoplamiento según ib2 a ib4 incluyen los compuestos descritos en la presente memoria con referencia a las Fórmulas 2A y 2C a continuación. El término "macromolécula polimérica modificada ramificada (o macromolécula polimérica modificada alfa-modificada/ramificada)" quiere decir el producto de reacción de dos o más cadenas poliméricas vivas (o macromoléculas poliméricas vivas alfa-modificadas) con un agente modificador de acoplamiento tratado por la invención.

- 25 El agente de acoplamiento modificado incluye compuestos modificadores de sulfanilsilano representados por la Fórmula 2A y la Fórmula 2C:



- 30 en donde Si y Si' son átomos de silicio, S es un átomo de azufre, N es un átomo de nitrógeno, O es un átomo de oxígeno y H es un átomo de hidrógeno;

R^{24} y R^{30} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$);

- 35 R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$) y aralquilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$); y R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_5$). En otra realización, R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} son independientemente cada uno un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), más preferiblemente un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{12}$), incluso más preferiblemente un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$), y lo más preferiblemente un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$).

- 40 R^{29} y R^{35} son independientemente cada uno grupos divalentes seleccionados del grupo que consiste en: un alquiléter di- ($\text{C}_2\text{-C}_{20}$) (alquilo-O-alquilo), un arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$), un alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$), y un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$); y cada grupo R^{29} o R^{35} puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_4$), arilo ($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), aralquilo ($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), amina y tionalquilo. Preferiblemente R^{29} y R^{35} son independientemente cada uno un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), más preferiblemente un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{12}$), incluso más preferiblemente un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$), y lo más preferiblemente un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_5$). En otra realización, R^{29} y R^{35} son independientemente cada uno un alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{25}$), más preferiblemente un alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), y lo más preferiblemente un alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{12}$);

q y s son independientemente el número 2 o 3; y r y u son independientemente el número 0 o 1; la suma de q y r ($q+r$) y la suma de u y v ($u+v$) son cada una el número 3.

- 50 Aunque no se muestra en la Fórmula 2A o Fórmula 2C, se entenderá que los compuestos tratados por la invención pueden incluir sus correspondientes aductos con bases de Lewis (por ejemplo, con moléculas de disolvente de tetrahidrofurano, éter dietílico o dimetoxietano, y coordinadas con átomos de silicio).

En una realización, R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{32} , R^{33} y R^{34} son los mismos o diferentes, y son independientemente cada uno hidrógeno (H) o alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$); y el alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr (isómeros) y Bu (isómeros).

En una realización, R^{29} y R^{35} son los mismos o diferentes, y son independientemente cada uno un grupo alquilo divalente (C_1-C_{16}), o un grupo aralquilo divalente (C_1-C_{16}); y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos divalentes CH_2 , C_2H_4 , C_3H_6 y C_4H_8 .

5 En una realización, R^{29} y R^{35} son independientemente cada uno un alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de $-CH_2-$ (metileno), $-(CH_2)_2-$ (etilideno), $-(CH_2)_3-$ (propilideno) o $-(CH_2)_4-$ (butilideno).

En una realización, R^{29} y R^{35} son independientemente cada uno un aralquileno divalente. En una realización adicional, el aralquileno se selecciona de $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ (xilideno) o $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$.

10 En una realización, R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{30} , R^{31} , R^{32} , R^{33} y R^{34} son independientemente cada uno un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de CH_3- (metilo), CH_3-CH_2- (etilo), $CH_3-(CH_2)_2-$ (propilo), $(CH_3)_2-CH-$ (isopropilo), $CH_3-(CH_2)_3-$ (n-butilo), $(CH_3)_2-CH-CH_2-$ (sec-butilo), o $CH_3-C(CH_3)_2-$ (terc-butilo).

En una realización, para cada una de la Fórmula 2A y Fórmula 2C, R^{24} y R^{30} son independientemente cada uno un alquilo (C_1-C_4), y preferiblemente metilo, etilo, un isómero de propilo, o un isómero de butilo.

15 En una realización, para cada una de la Fórmula 2A y Fórmula 2C, R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{32} , R^{33} y R^{34} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en un alquilo (C_1-C_6) lineal, un alquilo (C_6-C_{12}) cíclico, y un arilo (C_6-C_{15}).

En una realización, para cada una de la Fórmula 2A y Fórmula 2C, R^{29} y R^{35} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en un alquilo (C_1-C_{10}) lineal (divalente), un alquilo (C_6-C_{12}) cíclico (divalente), un arilo (C_6-C_{15}) (divalente), y un alquilarilo (C_7-C_{12}) (divalente).

20 Cada compuesto, Fórmula 2A y Fórmula 2C, puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Los agentes modificadores de acoplamiento se representan preferiblemente según ib_2 a ib_4 , e incluso más preferiblemente por las Fórmulas 2A y 2C.

En una realización, el agente de acoplamiento modificado es un compuesto modificador de sulfanilsilano, representado por la Fórmula 2A, descrita anteriormente:

25
$$(R^{24}O)_q(R^{25})_rSi-R^{29}-S-Si'R^{26}R^{27}R^{28}.$$

En una realización, R^{29} es un aralquilo (C_7-C_{100}), un arilo (C_6-C_{100}), un alquilo (C_1-C_{100}), o un dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquilo-O-alquilo); y en donde cada grupo R^{29} está sustituido opcionalmente con un alquilo (C_1-C_4), un alcoxi (C_1-C_4), un arilo (C_7-C_{16}), un aralquilo (C_7-C_{16}), una amina, o tionalquilo.

30 En una realización, r es el número 0, y R^{24} , R^{26} , R^{27} y R^{28} son los mismos o diferentes, y son independientemente cada uno hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), o trialquilsililo (C_1-C_{16}); y el alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr (isómeros) y Bu (isómeros).

En una realización, R^{29} es un grupo alquilo (C_1-C_{16}) divalente, o un grupo aralquilo (C_1-C_{16}) divalente; y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos divalentes CH_2 , C_2H_4 , C_3H_6 y C_4H_8 .

35 En una realización, R^{29} es un alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de $-CH_2-$ (metileno), $-(CH_2)_2-$ (etilideno), $-(CH_2)_3-$ (propilideno) o $-(CH_2)_4-$ (butilideno).

En una realización, R^{29} es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ (xilideno) o $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$.

40 En una realización, r es el número 0, y R^{24} , R^{26} , R^{27} y R^{28} son independientemente cada uno un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de CH_3- (metilo), CH_3-CH_2- (etilo), $CH_3-(CH_2)_2-$ (propilo), $(CH_3)_2-CH-$ (isopropilo), $CH_3-(CH_2)_3-$ (n-butilo), $(CH_3)_2-CH-CH_2-$ (sec-butilo), o $CH_3-C(CH_3)_2-$ (terc-butilo).

En una realización, r es el número 0, y R^{24} es un alquilo (C_1-C_4), y preferiblemente metilo, etilo, isómero de propilo, o un isómero de butilo.

En una realización, R^{26} , R^{27} y R^{28} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en un alquilo (C_1-C_6) lineal, un alquilo (C_6-C_{12}) cíclico y un arilo (C_6-C_{15}).

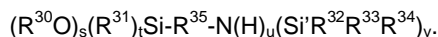
45 En una realización, R^{29} se selecciona del grupo que consiste en un alquilo (C_1-C_{10}) lineal (divalente), un alquilo (C_6-C_{12}) cíclico (divalente), un arilo (C_6-C_{15}) (divalente), y un alquilarilo (C_7-C_{12}) (divalente).

La Fórmula 2A puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Agentes de acoplamiento modificado útiles según la Fórmula 2A incluyen los siguientes: $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-$

(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃.

10 En una realización, el agente de acoplamiento modificado se representa por la Fórmula 2C, descrita anteriormente:



En una realización, R³⁵ es un aralquilo (C₇-C₁₀₀), un arilo (C₆-C₁₀₀), un alquilo (C₁-C₁₀₀), o un dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquilo-O-alquilo); y en donde cada grupo está sustituido opcionalmente con un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), una amina o tioalquilo.

15 En una realización, t es el número 0, y R³⁰, R³², R³³ y R³⁴ son los mismos o diferentes, y son independientemente cada uno hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), o trialquilsililo (C₁-C₁₆); y el alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr (isómeros) y Bu (isómeros).

En una realización, R³⁵ es un grupo alquilo (C₁-C₁₆) divalente, o un grupo aralquilo (C₁-C₁₆) divalente; y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos divalentes CH₂, C₂H₄, C₃H₆ y C₄H₈.

20 En una realización, R³⁵ es un alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de -CH₂- (metileno), -(CH₂)₂- (etilideno), -(CH₂)₃- (propilideno) o -(CH₂)₄- (butilideno).

En una realización, R³⁵ es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de -CH₂-C₆H₄-CH₂- (xilideno) o -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-.

25 En una realización, t es el número 0, y R³⁰, R³², R³³ y R³⁴ son independientemente cada uno un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de CH₃- (metilo), CH₃-CH₂- (etilo), CH₃-(CH₂)₂- (propilo), (CH₃)₂-CH- (isopropilo), CH₃-(CH₂)₃- (n-butilo), (CH₃)₂-CH-CH₂- (sec-butilo), o CH₃-C(CH₃)₂- (terc-butilo).

En una realización, t es el número 0, y R³⁰ es un alquilo (C₁-C₄), y preferiblemente metilo, etilo, isómero de propilo, o un isómero de butilo.

30 En una realización, R³², R³³ y R³⁴ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en un alquilo (C₁-C₆) lineal, un alquilo (C₆-C₁₂) cíclico y un arilo (C₆-C₁₅).

En una realización, R³⁵ se selecciona del grupo que consiste en un alquilo (C₁-C₁₀) lineal (divalente), un alquilo (C₆-C₁₂) cíclico (divalente), un arilo (C₆-C₁₅) (divalente), y un alquilarilo (C₇-C₁₂) (divalente).

La Fórmula 2C puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

35 El agente de acoplamiento se puede añadir intermitentemente (o a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero se añade preferiblemente a una tasa de conversión de la polimerización de más que 80 por ciento, y más preferiblemente a una tasa de conversión de la polimerización de más que 90 por ciento.

40 Por ejemplo, se puede añadir un agente de acoplamiento continuamente durante la polimerización, en los casos donde se desea un acoplamiento asimétrico. Esta adición continua se hace normalmente en una zona de reacción independiente de la zona donde el grueso de la polimerización está ocurriendo. El agente de acoplamiento se puede añadir en una disolución de hidrocarburo, por ejemplo, en ciclohexano, a la mezcla de polimerización, con una mezcla adecuada para la distribución y reacción. El agente de acoplamiento se añadirá típicamente sólo después de que se haya alcanzado ya un alto grado de conversión. Por ejemplo, el agente de acoplamiento se añadirá normalmente sólo después de que se haya realizado una conversión de monómero mayor que aproximadamente 80 por ciento. Se preferirá típicamente que la conversión de monómero alcance al menos aproximadamente 90 por ciento antes de que se añada el agente de acoplamiento. Los polímeros acoplados con agentes de acoplamiento según la invención tienen un mínimo de dos brazos.

50 Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena del polímero no están terminados antes de la reacción con el agente de acoplamiento; esto es, están presentes cadenas poliméricas vivas y son capaces de reaccionar con el agente de acoplamiento en una reacción de acoplamiento de cadenas poliméricas. La reacción de acoplamiento puede ser antes, después o durante la adición del agente de modificación de extremos de cadena. Preferiblemente la reacción de acoplamiento se completa antes de la adición del agente de modificación de extremos de cadena. En una realización, como resultado de la reacción de acoplamiento el 80 por ciento o menos de las cadenas poliméricas vivas son hechas reaccionar con el agente de acoplamiento. Preferiblemente el 65 por

ciento o menos de las cadenas poliméricas vivas son hechas reaccionar con el agente de acoplamiento, y más preferiblemente el 50 por ciento o menos de las cadenas poliméricas vivas son hechas reaccionar con el agente de acoplamiento.

5 En algunas realizaciones, entre el 10 y el 20 por ciento de los extremos de cadena del polímero vivo, determinado por cromatografía de permeación sobre gel (GPC), son hechos reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento, antes de la adición del agente de modificación de extremos de cadena. En aún otra realización, entre el 35 y el 50 por ciento de los extremos de cadena del polímero vivo, determinado por cromatografía de permeación sobre gel (GPC), son hechos reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento, antes de la adición del agente de modificación de extremos de cadena. El agente de acoplamiento se puede añadir directamente a la disolución del polímero sin dilución; sin embargo, puede ser beneficioso proporcionar la adición del agente de acoplamiento en disolución, tal como en un disolvente inerte (por ejemplo, ciclohexano). La cantidad de agente de acoplamiento modificado añadida a la polimerización varía, dependiendo de la especie de monómero, el agente de acoplamiento, el agente de modificación de extremos de cadena, las condiciones de reacción, y las propiedades finales deseadas, pero se utiliza generalmente de aproximadamente 0,01 a menos que 1,5 moles de agente de acoplamiento modificado por 4 moles de compuesto iniciador de polimerización de amina, preferiblemente un compuesto iniciador de polimerización de amina según la Fórmula 1G a 1L, incluso más preferiblemente un compuesto iniciador de polimerización de amina según la Fórmula 1J a 1L, para permitir la posterior modificación de extremos de cadena polimérica de la fracción de polímero vivo restante. Por ejemplo, si se usan diferentes tipos de agentes de acoplamiento, se utilizan de 0,01 a 1,5 moles, preferiblemente de 0,01 a 1,0 moles, y más preferiblemente de 0,01 a 0,6 moles, del agente de acoplamiento modificado por cada 4,0 moles de extremos de cadena polimérica viva y por tanto aniónica.

Se puede usar opcionalmente una combinación de un agente de acoplamiento que comprende estaño o silicio, como se describió antes, para acoplar el polímero. También se puede usar para acoplar cadenas poliméricas una combinación de diferentes agentes de acoplamiento, tal como, por ejemplo, diferentes compuestos modificadores según la Fórmula 2A. En otra realización, se puede usar para acoplar cadenas poliméricas opcionalmente una combinación de diferentes agentes de acoplamiento, tal como, por ejemplo, un compuesto modificador según la Fórmula 2A y un compuesto modificador según la Fórmula 2C. En aún otra realización, se puede usar una combinación de agentes de acoplamiento modificado según la Fórmula 2C o la Fórmula 2A con otro agente de acoplamiento, tal como, pero no limitado a, tetracloruro de estaño o tetrametoxisilano. Usando tal combinación de agentes de acoplamiento de estaño y silicio, agentes de acoplamiento de silicio que incluyen el grupo de agentes de acoplamiento modificado según la Fórmula 2A y 2C, se pueden lograr propiedades mejoradas para los cauchos de neumático, tal como una histéresis más baja. Es particularmente deseable utilizar una combinación de agentes de acoplamiento de estaño y silicio en compuestos para bandas de rodadura de neumático que contengan tanto sílice como negro de humo. En tales casos, la relación molar del compuesto de estaño al de silicio empleado en el acoplamiento del polímero elastomérico estará normalmente dentro del intervalo de 20:80 a 95:5, más típicamente de 40:60 a 90:10, y preferiblemente de 60:40 a 85:15. Lo más típicamente, se emplea un intervalo de aproximadamente 0,001 a 4,5 mmol de agente de acoplamiento (compuesto de estaño y silicio, agentes de acoplamiento de silicio), incluyendo el grupo de agentes de acoplamiento modificado según la Fórmula 2A y 2C, por 100 gramos del polímero elastomérico. Se prefiere normalmente utilizar de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 mmol del agente de acoplamiento por 100 gramos del polímero para obtener la viscosidad Mooney deseada, y para permitir una posterior funcionalización de extremos de cadena de la fracción de polímero vivo restante. Las cantidades más grandes tienden a producir polímeros que contienen grupos reactivos terminalmente o un acoplamiento insuficiente, y sólo permiten una modificación de extremos de cadena insuficiente.

En una realización, se utilizan de 0,01 a menos que 5,0 moles, preferiblemente de 0,05 a 2,5 moles, y más preferiblemente de 0,1 a 1,5 moles, del agente de acoplamiento por cada 10,0 moles de extremos de cadena de polímero de litio vivo. El agente de acoplamiento puede ser añadido en una disolución de un hidrocarburo (p.ej. ciclohexano), a la mezcla de polimerización, en el reactor, con una mezcla adecuada para la distribución y reacción.

La reacción de acoplamiento del polímero se puede llevar a cabo en un intervalo de temperatura de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de 15 °C a 120 °C, e incluso más preferiblemente de 40 °C a 100 °C. No hay limitación para la duración de la reacción de acoplamiento, sin embargo, con respecto a un procedimiento de polimerización económico, en el caso de un procedimiento de polimerización discontinuo, la reacción de acoplamiento se detiene usualmente aproximadamente 5 a 60 minutos después de la adición del agente de acoplamiento.

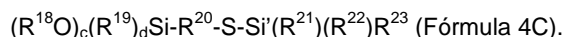
El agente de acoplamiento puede ser añadido en una disolución de un hidrocarburo, por ejemplo, en ciclohexano, a la mezcla de polimerización en el reactor con una mezcla adecuada para la distribución y reacción. Los agentes de acoplamiento modificados se pueden preparar como se describe en la publicación internacional N° WO/2009/148932, incorporada en su totalidad en la presente memoria por referencia.

El agente de acoplamiento modificado tratado por la invención incluye los compuestos de sulfanilsilano descritos en los documentos siguientes: patente de EE.UU. N° 6.229.036, publicación internacional N° WO 2007/047943, y en la publicación internacional N° WO/2009/148932, (cada una incorporada en su totalidad en la presente memoria por referencia, incluyendo los métodos para preparar compuestos de sulfanilsilano). De los compuestos de sulfanilsilano descritos, se prefieren aquellos sin halógenos.

Modificadores de extremos de cadena

Para controlar adicionalmente las propiedades del polímero, se emplea un agente de modificación de extremos de cadena. El término "agente de modificación de extremos de cadena" quiere decir los compuestos tratados por la invención y descritos en la presente memoria con referencia a la Fórmula 4C a continuación. El término "macromolécula polimérica modificada lineal" quiere decir el producto de reacción de principalmente una cadena de polímero vivo (o macromolécula polimérica viva modificada en alfa) con un agente de modificación terminal tratado por la invención.

El modificador de extremos de cadena tratado por la invención incluye compuestos según la Fórmula 4C:



10 En la Fórmula 4C, Si y Si' son átomos de silicio; S es azufre; O es oxígeno; c es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3; d es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2; c + d = 3;

R¹⁸ se selecciona del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₆);

R¹⁹ se selecciona del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R¹⁹ preferiblemente se selecciona de alquilo (C₁-C₁₀);

15 R²⁰ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); y cada grupo R²⁰ puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), y tioalquilo. Preferiblemente R²⁰ es un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²⁰ es un alquilarilo (C₇-C₂₅), más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₆), lo más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₂).

20 R²¹, R²² y R²³ son los mismos o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y R²¹, R²² y R²³ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²¹, R²² y R²³ son independientemente cada uno un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₄).

25 En una realización, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² y R²³ son los mismos o diferentes, y son independientemente cada uno hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), o trialkilsililo (C₁-C₁₆); y el alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr y Bu.

En una realización, R²⁰ es un grupo alquilo (C₁-C₁₆) divalente, o un grupo aralquilo (C₁-C₁₆) divalente; y los grupos alquilo divalente incluyen especialmente grupos Me, Et, Pr y Bu divalentes.

30 En una realización, R²⁰ es alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de -CH₂- (metileno), -(CH₂)₂- (etilideno), -(CH₂)₃- (propilideno) o -(CH₂)₄- (butilideno).

En una realización, R²⁰ es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno es -CH₂-C₆H₄-CH₂- (xilideno) o -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-.

35 En una realización, R¹⁸, R¹⁹, R²¹, R²² y R²³ son independientemente cada uno un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de CH₃- (metilo), CH₃-CH₂- (etilo), CH₃-(CH₂)₂- (propilo), (CH₃)₂-CH- (isopropilo), CH₃-(CH₂)₃- (n-butilo), (CH₃)₂-CH-CH₂- (sec-butilo), o CH₃-C(CH₃)₂- (terc-butilo).

En una realización, para la Fórmula 4C, R²⁰ se selecciona del grupo que consiste en un alquilo (C₁-C₁₀) lineal (divalente), un alquilo (C₆-C₁₂) cíclico (divalente), un arilo (C₆-C₁₅) (divalente), y un alquilarilo (C₇-C₁₂) (divalente).

La Fórmula 4C puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

40 En una realización, el agente de modificación de extremos de cadena es el compuesto de Fórmula 4C, discutido anteriormente [(R¹⁸O)_c(R¹⁹)_dSi-R²⁰-S-Si'(R²¹)(R²²)R²³], donde Si y Si' son átomos de silicio, S es azufre; O es oxígeno; c es un número entero seleccionado de 1 y 2; y d es un número entero seleccionado de 1 y 2. En una realización adicional, R¹⁸, R¹⁹, R²¹, R²² y R²³ son los mismos o diferentes, y son independientemente cada uno hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), o trialkilsililo (C₁-C₁₆); y el alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr y Bu. En una

45 realización adicional, R²⁰ es grupo alquilo (C₁-C₁₆) divalente, o un grupo aralquilo (C₁-C₁₆) divalente; y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos Me, Et, Pr y Bu divalentes. En otra realización, R²⁰ es alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de -CH₂- (metileno), -(CH₂)₂- (etilideno), -(CH₂)₃- (propilideno) y -(CH₂)₄- (butilideno). En otra realización, R²⁰ es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de -CH₂-C₆H₄-CH₂- (xilideno) o -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-.

50 En una realización, R¹⁸, R¹⁹, R²¹, R²² y R²³ son independientemente cada uno un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de CH₃- (metilo), CH₃-CH₂- (etilo), CH₃-(CH₂)₂- (propilo), (CH₃)₂-CH- (isopropilo), CH₃-(CH₂)₃- (n-butilo), (CH₃)₂-CH-CH₂- (sec-butilo), o CH₃-C(CH₃)₂- (terc-butilo).

En una realización, para la Fórmula 4C, R²⁰ se selecciona del grupo que consiste en un alquilo (C₁-C₁₀) lineal (divalente), un alquilo (C₆-C₁₂) cíclico (divalente), un arilo (C₆-C₁₅) (divalente), y un alquilarilo (C₇-C₁₂) (divalente).

La Fórmula 4C puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

5 Aunque no se muestra en la Fórmula 4C, se entenderá que los compuestos tratados por la invención también pueden incluir sus correspondientes aductos con bases de Lewis (por ejemplo, con moléculas de disolvente de tetrahydrofurano, éter dietílico o dimetoxietano, y coordinadas con átomos de silicio).

Las especies específicas preferidas del modificador de extremos de cadena tratado por la invención incluyen los compuestos (y sus correspondientes aductos con bases de Lewis, que no se muestran) representados por las siguientes fórmulas: (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, ((MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, ((MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, ((MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, ((MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, y (BuO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃,

El agente de modificación de extremos de cadena según la Fórmula 4C de la presente invención se puede preparar como se establece en la publicación internacional N° WO 2007/047943 y en la publicación internacional N° WO/2009/148932.

El agente de modificación de extremos de cadena tratado por la invención incluye los compuestos de sulfanilsilano descritos en la patente de EE.UU. N° 6.229.036, en la publicación internacional N° WO 2007/047943 y en la publicación internacional N° WO/2009/148932 (cada una se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia, incluyendo los métodos para preparar compuestos de sulfanilsilano).

El agente de modificación de extremos de cadena se puede añadir intermitentemente (o a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero preferiblemente se añade a una tasa de conversión de la polimerización de más que 80 por ciento, y más preferiblemente a una tasa de conversión de más que 90 por ciento. Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena del polímero no están terminados antes de la reacción con el agente de modificación de extremos de cadena; esto es, los extremos de cadena del polímero vivo están presentes, y son capaces de reaccionar con el agente de modificación terminal. La reacción de modificación de los extremos de cadena puede ser antes, después o durante la adición del agente de acoplamiento. Preferiblemente la reacción de modificación de los extremos de cadena se completa después de la adición del agente de acoplamiento. Por ejemplo, véase la publicación internacional N° WO/2009/148932, incorporada en la presente memoria por referencia.

En una realización, más que 20 por ciento, preferiblemente más que 35 por ciento, e incluso más preferiblemente más que 50 por ciento de las cadenas del polímero, determinado por GPC, formadas en el curso del proceso de polimerización, están enlazadas con un agente de modificación de extremos de cadena en el procedimiento de modificación de extremos de cadenas poliméricas.

55 En una realización, más que 20 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero, determinado por GPC, se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena. En aún otras realizaciones, más que 35 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero, se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena.

En una realización, entre 20 y 35 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero vivo, determinado por GPC, se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena. En otras realizaciones, entre 35 y 50 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero vivo, determinado por GPC, se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena. En aún otra realización, entre 50 y 80 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero vivo se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena.

En una realización, más que 20 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero, determinado por GPC, se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento modificado, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena. En aún otras realizaciones, más que 35 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero, determinado por GPC, se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena.

En una realización, entre 20 y 35 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero vivo, determinado por GPC, se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento modificado, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena. En otras realizaciones, entre 35 y 50 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero vivo, determinado por GPC, se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento modificado, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena. En aún otra realización entre 50 y 80 por ciento de los extremos de las cadenas del polímero vivo se hacen reaccionar con un(os) agente(s) de acoplamiento modificado, antes de la adición del (de los) agente(s) de modificación de extremos de cadena.

En una realización, más que 50 por ciento, preferiblemente más que 60 por ciento, y más preferiblemente más que 75 por ciento, determinado por GPC, de las macromoléculas del polímero vivo modificado en alfa (que quedan aún después de la reacción de acoplamiento), reaccionan con un agente de modificación terminal. La macromolécula polimérica modificada en el extremo terminal, según la invención, comprende una funcionalidad derivada de un compuesto iniciador de polimerización de amina y una funcionalidad derivada del agente de modificación de extremos de cadena.

El agente de modificación terminal se puede añadir directamente a la disolución del polímero sin dilución; sin embargo, puede ser beneficioso añadir el agente en disolución, tal como en un disolvente inerte (p.ej. ciclohexano). La cantidad de agente de modificación de extremos de cadena añadida a la polimerización varía, dependiendo de la especie de monómero, el agente de acoplamiento o agente de acoplamiento modificador, el agente de modificación de extremos de cadena, las condiciones de reacción, y las propiedades finales deseadas, pero es generalmente de 0,05 a 5 moles-equivalentes, preferiblemente de 0,1 a 2,0 moles-equivalentes, y lo más preferiblemente de 0,2 a 1,5, moles-equivalentes, por mol equivalente de metal alcalino en el compuesto iniciador. La reacción de modificación de extremos de cadena del polímero se puede llevar a cabo en un intervalo de temperatura de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de 15 °C a 120 °C, e incluso más preferiblemente de 40 °C a 100 °C. No hay limitación para la duración de la reacción de modificación de los extremos de cadena, sin embargo, con respecto a un procedimiento de polimerización económico, por ejemplo, en el caso de un procedimiento de polimerización discontinuo, la reacción de modificación de extremos de cadena se detiene usualmente aproximadamente 5 a 60 minutos después de la adición del modificador.

La invención también proporciona un método para preparar la primera composición, que comprende al menos las siguientes etapas A a C. Etapa A: hacer reaccionar el compuesto iniciador de polimerización de amina representado por la Fórmula 1G a la Fórmula 1L (cada fórmula como se describió anteriormente), y preferiblemente en la Fórmula 1G a la Fórmula 1L, a es el número 2, b es el número cero y E es un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), $N-CHR^8-CR^9=CR^{10}$, $N-CHR^8-C=CHR^{10}$ o $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$, con uno o más tipos de monómero, y preferiblemente monómeros seleccionados de butadieno, estireno, isopreno, alfa-metil-estireno o combinaciones de los mismos, en un disolvente de polimerización, para formar una Composición A. Los disolventes de polimerización adecuados incluyen disolventes alifáticos no polares y aromáticos no polares, preferiblemente hexano, heptano, butano, pentano, isopar, ciclohexano, tolueno y benceno. Etapa B: hacer reaccionar la Composición A con al menos un tipo de agente de acoplamiento seleccionado del grupo que consiste en: $SnCl_4$, $(R_1)_3SnCl$, $(R_1)_2SnCl_2$, R_1SnCl_3 , $SiCl_4$, $(R_1)_3SiCl$, $(R_1)_2SiCl_2$, R_1SiCl_3 , $Cl_3Si-SiCl_3$, $Cl_3Si-O-SiCl_3$, $Cl_3Sn-SnCl_3$, $Cl_3Sn-O-SnCl_3$, $Sn(OMe)_4$, $Si(OMe)_4$, $Sn(OEt)_4$, $Si(OEt)_4$ o un compuesto correspondiente a la Fórmula 2A (descrita en la presente memoria), Fórmula 2C (descrita en la presente memoria), y combinaciones de las mismas, para formar la Composición B. Preferiblemente la Composición A se hace reaccionar con al menos un tipo de agente de acoplamiento modificador seleccionado del grupo que consiste en: un compuesto correspondiente a la Fórmula 2A (descrita en la presente memoria), Fórmula 2C (descrita en la presente memoria), y combinaciones de las mismas para formar la Composición B. Etapa C: hacer reaccionar la Composición B con al menos un tipo de agente de modificación de extremos de cadena seleccionado de la Fórmula 4C (descrita en la presente memoria), para formar el polímero modificado.

En una realización preferida, el compuesto iniciador de polimerización de amina se hace reaccionar primero con los monómeros para formar macromoléculas poliméricas vivas modificadas en alfa. Algunas de estas macromoléculas se hacen reaccionar con el agente de acoplamiento para formar macromoléculas poliméricas modificadas ramificadas. En la etapa C, algunas de las macromoléculas poliméricas vivas modificadas en alfa se hacen

reaccionar con el compuesto modificador de extremos de cadena para formar macromoléculas poliméricas modificadas lineales.

En una realización, el compuesto iniciador de polimerización de amina es el compuesto de las Fórmulas 1G, 1H o 1L.

- 5 En una realización, el compuesto iniciador de polimerización de amina es el compuesto de las Fórmulas 1J, 1K o 1L.

En otra realización, el agente de acoplamiento se selecciona de los siguientes: SnCl_4 , $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$, $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$, R_1SnCl_3 , SiCl_4 , $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$, $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$, R_1SiCl_3 , $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de agentes de acoplamiento de alcóxidos de estaño y silicio incluyen: $\text{Sn}(\text{OMe})_4$, $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ o $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

- 10 En otra realización, el agente de acoplamiento es el compuesto de Fórmula 2A. En una realización adicional, el compuesto modificador de extremos de cadena es el compuesto de Fórmula 4C.

En otra realización el agente de acoplamiento es el compuesto de Fórmula 2C. En una realización adicional, el compuesto modificador de extremos de cadena es el compuesto de Fórmula 4C.

Monómeros

- 15 Los monómeros útiles en la preparación de los polímeros elastoméricos no reticulados tratados por la invención incluyen olefinas conjugadas y olefina seleccionadas de α -olefinas, olefinas internas, olefinas cíclicas, olefinas polares o diolefinas no conjugadas. Los monómeros insaturados conjugados adecuados son preferiblemente dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, preferiblemente, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno-2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclooctadieno. Las olefinas preferidas son α -olefinas C_{2-20} que incluyen, pero no se limitan a, α -olefinas macromoleculares de cadena larga, más especialmente un compuesto aromático de vinilo. Los compuestos aromáticos de vinilo preferidos son el estireno, incluyendo estireno sustituido con alquilo C_{1-4} , tal como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno y estilbeno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, éter (4-vinilbencil)dimetilaminoetilico, N,N-dimetilaminoestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, y mezclas de los mismos. Las olefinas polares adecuadas incluyen acrilonitrilo, metacrilatos, metacrilato de metilo. Las olefinas no conjugadas adecuadas incluyen diolefinas C_{4-20} , especialmente norbornadieno, etiliden-norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno, divinilbenceno, incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno y mezclas de los mismos. Los dienos conjugados preferidos incluyen butadieno, isopreno y ciclopentadieno, y las α -olefinas aromáticas preferidas incluyen: estireno y 4-metilestireno.
- 20
- 25
- 30

Los ejemplos de polímeros no reticulados aplicables incluyen homopolímeros de dienos conjugados, especialmente butadieno o isopreno, y co- o terpolímeros aleatorios o de bloques de al menos un dieno conjugado, especialmente butadieno o isopreno, con al menos un dieno conjugado o con al menos una α -olefina aromática, y especialmente estireno y 4-metilestireno, diolefina aromática, especialmente divinilbenceno. Se prefiere especialmente la copolimerización aleatoria, opcionalmente terpolimerización, de al menos un dieno conjugado con al menos una α -olefina aromática, y opcionalmente al menos una diolefina aromática o α -olefina alifática, y especialmente butadieno o isopreno con estireno, 4-metilestireno y/o divinilbenceno. Adicionalmente se prefiere especialmente la copolimerización aleatoria de butadieno con isopreno.

35

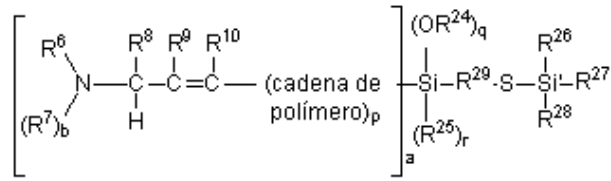
Polimerizaciones

- 40 La información general acerca de las tecnologías de polimerización, que incluyen compuestos iniciadores de la polimerización; compuestos coordinadores polares y aceleradores, cada uno para aumentar la reactividad del iniciador, para disponer aleatoriamente compuestos aromáticos de vinilo, para disponer aleatoriamente unidades 1,2-polibutadieno o 1,2-poliisopreno o 3,4-poliisopreno introducidas en el polímero; las cantidades de cada compuesto; el (los) monómero(s); y las condiciones de proceso adecuadas se describen en la publicación internacional N° WO/2009/148932, incorporada en su totalidad en la presente memoria por referencia. Las polimerizaciones en disolución tiene lugar normalmente a presiones más bajas, preferiblemente por debajo de 10 MPa, preferiblemente en un intervalo de temperatura de 0 a 120 °C. La polimerización se realiza generalmente bajo condiciones de polimerización discontinuas, continuas o semicontinuas. El procedimiento de polimerización se realiza preferiblemente como polimerización en disolución, en donde el polímero formado es sustancialmente soluble en la mezcla de reacción, o como polimerización en suspensión, en donde el polímero formado es sustancialmente insoluble en el medio de reacción.
- 45
- 50

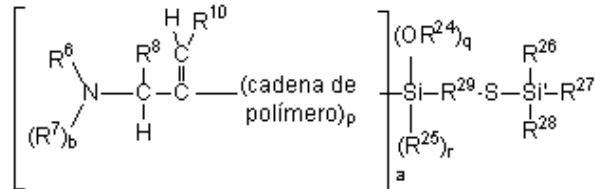
Polímeros modificados

Algunas de las macromoléculas poliméricas modificadas ramificadas (o macromoléculas poliméricas alfa-modificadas/ramificadas-modificadas) de la invención se representan por las Fórmulas P1 a P6 (lista parcial).

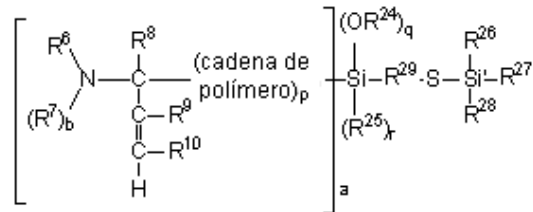
- 55 Algunas macromoléculas modificadas ramificadas (no mostradas a continuación) se pueden formar a partir de iniciadores de polimerización de amina que contienen dos o más sitios iniciadores.



(Fórmula P1),

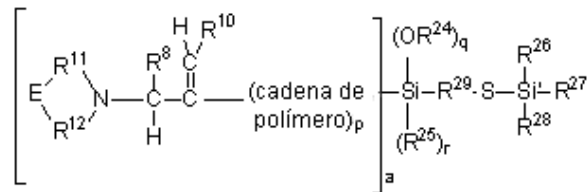


(Fórmula P2),

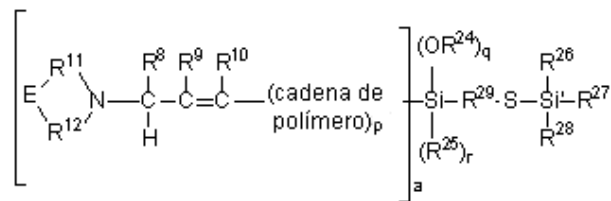


5

(Fórmula P3),

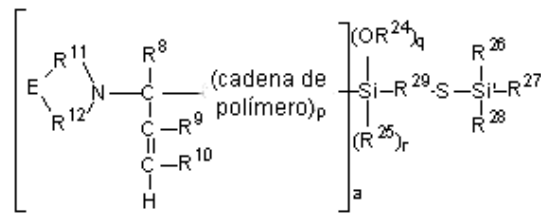


(Fórmula P4),



10

(Fórmula P5),



(Fórmula P6)

En las fórmulas anteriores, la "cadena de polímero" es una cadena polimérica que comprende p unidades de monómero; N es un átomo de nitrógeno, C es átomo de carbono, H es un átomo de hidrógeno, Si y Si' son átomos de silicio, S es un átomo de azufre, y O es un átomo de oxígeno;

15

E es alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), o N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰;

5 R⁸, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R⁸, R⁹ y R¹⁰ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅);

R¹¹ y R¹² son cada uno divalentes y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R¹¹ y R¹² preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅);

10 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈) y -SiR³⁶R³⁷R³⁸; donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); R³⁶, R³⁷ y R³⁸ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅); y R⁶ es preferiblemente arilo (C₆-C₁₀) o -SiR³⁶R³⁷R³⁸;

15 R⁷ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, y -SiR³⁶R³⁷R³⁸; donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); R³⁶, R³⁷ y R³⁸ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅); y R⁷ es preferiblemente arilo (C₆-C₁₀), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰ o -SiR³⁶R³⁷R³⁸;

R²⁴ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

20 R²⁵, R²⁶, R²⁷ y R²⁸ son los mismos o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y R²⁵, R²⁶, R²⁷ y R²⁸ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²⁵, R²⁶, R²⁷ y R²⁸ son independientemente cada uno un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₄).

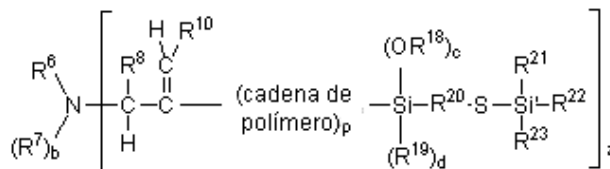
25 R²⁹ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); y cada grupo R²⁹ puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), nitrilo, amina, NO₂, y tioalquilo. Preferiblemente R²⁹ es un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²⁹ es un alquilarilo (C₇-C₂₅), más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₆), lo más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₂).

30 La q es el número 0 ó 1; y r es el número 0 ó 1; la suma de q y r (o q+r) es el número 1; la suma de c y d (o c+d) es el número 2; a es el número 2 ó 3; y b es el número 0 ó 1; p es el número de unidades de monómero polimerizadas y es 500 a 40.000.

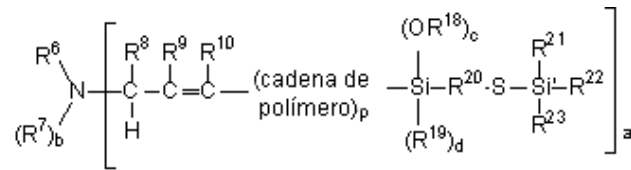
Aunque no se muestra en la Fórmula P1, P2, P3, P4, P5 y P6, se entenderá que el (los) compuesto(s) tratado(s) por la invención pueden incluir sus correspondientes aductos con base de Lewis y productos de oxidación.

35 Algunas de las fórmulas de las macromoléculas poliméricas modificadas lineales (o macromoléculas poliméricas alfa-modificadas/omega-modificadas) se representan por la Fórmula P13 a Fórmula P24 (lista parcial). Algunas de las fórmulas mostradas a continuación representan macromoléculas formadas a partir de iniciadores de polimerización de amina que contienen dos sitios iniciadores. Otros compuestos iniciadores de amina pueden comprender más que dos sitios iniciadores.

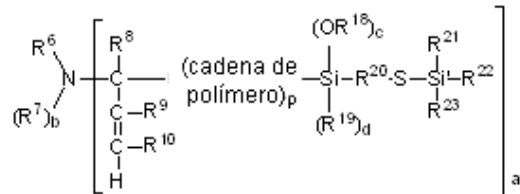
40



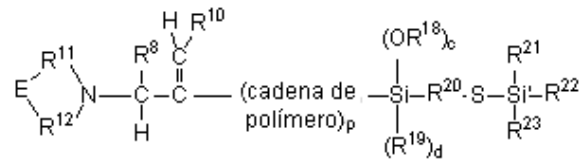
(Fórmula P13),



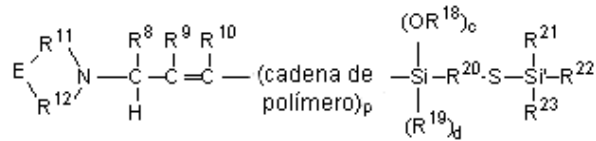
(Formula P14),



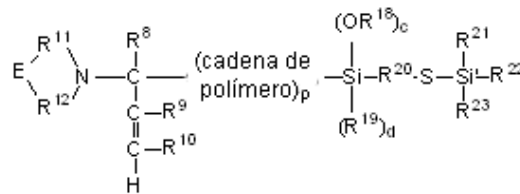
(Formula P15),



(Formula P16),



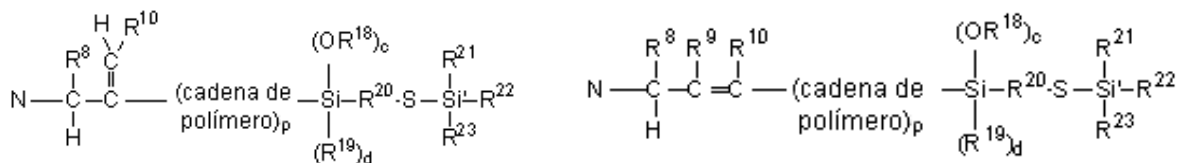
(Formula P17),



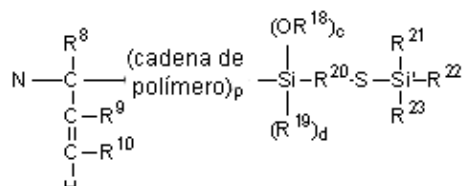
(Formula P18),

En las fórmulas anteriores, la "cadena de polímero" es una cadena polimérica que comprende p unidades de monómero; N es un átomo de nitrógeno, C es átomo de carbono, H es un átomo de hidrógeno, Si y Si' son átomos de silicio, S es átomo de azufre, y O es átomo de oxígeno;

E es alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), o N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰;



, 0



R⁸, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R⁸, R⁹ y R¹⁰ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅);

5 R¹¹ y R¹² son cada uno divalentes y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R¹¹ y R¹² preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅);

10 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈) y -SiR³⁶R³⁷R³⁸; donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); R³⁶, R³⁷ y R³⁸ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅); y R⁶ es preferiblemente arilo (C₆-C₁₀) o -SiR³⁶R³⁷R³⁸;

15 R⁷ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, y -SiR⁵¹R⁵²R⁵³, donde R⁵¹, R⁵² y R⁵³ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R⁵¹, R⁵² y R⁵³ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅); y R⁷ se selecciona preferiblemente de arilo (C₆-C₁₀), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰ o -SiR⁵¹R⁵²R⁵³;

R¹⁸ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₆);

R¹⁹ se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈); y R¹⁹ se selecciona preferiblemente de alquilo (C₁-C₁₀);

20 R²⁰ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en: un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); y cada grupo R²⁰ puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), nitrilo, amina, NO₂, y tioalquilo. Preferiblemente R²⁰ es un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²⁰ es un alquilarilo (C₇-C₂₅), más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₆), lo más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₂).

25 R²¹, R²² y R²³ son los mismos o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y R²¹, R²² y R²³ preferiblemente se seleccionan independientemente cada uno de alquilo (C₁-C₅). En otra realización, R²¹, R²² y R²³ son independientemente cada uno un alquilo (C₁-C₁₆), más preferiblemente un alquilo (C₁-C₁₂), incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y lo más preferiblemente un alquilo (C₁-C₄).

La c es un número seleccionado del número 0, 1 y 2; d es un número seleccionado del número 0, 1 y 2; la suma de c y d es el número 2 (c + d = 2); a es el número 1 ó 2; y b es el número cero o uno; y p es el número 500 a 40.000.

35 Aunque no se muestra en la Fórmula P13 a Fórmula P18, se entenderá que el (los) compuesto(s) tratado(s) por la invención puede(n) incluir sus correspondientes aductos con base de Lewis y sus correspondientes productos de oxidación.

40 Aunque no se desea estar limitado por la teoría, se cree que cada uno de los grupos respectivos trialquilo, triaralquilo o triarilsililo de las Fórmulas 2A, 2C, 4A, P1, P2, P3, P4, P5, P6, P13, P14, P15, P16, P17 y P18 funcionan como grupo protector, que impide una reacción posterior no pretendida. Estos grupos "protectores" (-SiR²¹R²²R²³), (-SiR²⁶R²⁷R²⁸), (-SiR³²R³³R³⁴) y -SiR³⁶R³⁷R³⁸, pueden ser retirados por exposición a compuestos que contienen grupos -OH, tales como agua, alcoholes, ácidos aniónicos o ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácidos carboxílicos), formando así un grupo tiol -(SH) "no protegido". Tales condiciones están presentes típicamente durante la vulcanización. Dependiendo de las condiciones de "aislamiento" del polímero, pueden estar presentes tanto los polímeros modificados protegidos como no protegidos. Por ejemplo, la purificación por vapor de una disolución polimérica que contiene el polímero modificado según la Fórmula 2A, retirará un porcentaje de los grupos protectores trialquilo, triaralquilo o triarilsililo, dando como resultado que el grupo tiol (-SH) no protegido forme un porcentaje de compuestos según la Fórmula 2B. El porcentaje de grupos tiol puede ser muy diferente, dependiendo de la estructura del grupo R en el resto -SiR₃ de la macromolécula polimérica en la Fórmula 2A, 2C, 4A, P1, P2, P3, P4, P5, P6, P13, P14, P15, P16, P17 y P18. Alternativamente, se puede usar un procedimiento de aislamiento exento de agua para la preparación de polímeros modificados según la Fórmula 2A, 2C, 4A, P1, P2, P3, P4, P5, P6, P13, P14, P15, P16, P17 y P18.

Se cree que el grupo tiol (-SH) no protegido del polímero modificado es reactivo tanto con partes insaturadas de la cadena principal del polímero como con las cargas (tales como sílice y/o negro de humo) presentes. Se cree que esta interacción da como resultado la formación de enlaces con cadenas principales del polímero o cargas, o, en el caso de algunas cargas, interacciones electrostáticas, que dan como resultado distribuciones más homogéneas de la carga dentro de las composiciones poliméricas.

El polímero resultante, que comprende macromoléculas poliméricas alfa-modificadas/ramificadas-modificadas y macromoléculas poliméricas alfa-modificadas/omega-modificadas, comprende uno o más grupos amina representados por la Fórmula 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 1F y 2C, y típicamente en una cantidad total de 0,0001 a 0,50 mmoles/gramo de polímero, preferiblemente de 0,0005 a 0,25 mmoles/gramo, y más preferiblemente de 0,0010 a 0,15 mmoles/gramo, e incluso más preferiblemente de 0,0020 a 0,06 mmoles/gramo de polímero.

El polímero resultante, que comprende macromoléculas poliméricas alfa-modificadas/ramificadas-modificadas y macromoléculas poliméricas alfa-modificadas/omega-modificadas, comprende preferiblemente grupos sulfuro, y los grupos sulfuro comprenden típicamente grupos protectores trihidrocarbilsililo, y grupos tiol en una cantidad total de 0,0001 a 0,50 mmoles/gramo de polímero, preferiblemente de 0,0005 a 0,25 mmoles/gramo, y más preferiblemente de 0,0010 a 0,15 mmoles/gramo, e incluso más preferiblemente de 0,0020 a 0,06 mmoles/gramo de polímero. En otra realización, los grupos sulfuro están presentes en una cantidad que varía de 0,0001 a 0,50 mmoles/gramo de polímero, preferiblemente que varía de 0,0005 a 0,25 mmoles/gramo, y más preferiblemente que varía de 0,0010 a 0,15 mmoles/gramo, e incluso más preferiblemente que varía de 0,0020 a 0,06 mmoles/gramo de polímero. En otra realización, los grupos sulfuro están presentes en una cantidad que varía de 0,0001 a 0,50 mmoles/gramo de polímero, preferiblemente que varía de 0,0005 a 0,25 mmoles/gramo, y más preferiblemente que varía de 0,0010 a 0,15 mmoles/gramo, e incluso más preferiblemente que varía de 0,0020 a 0,06 mmoles/gramo de polímero.

Para la mayoría de las aplicaciones, el polímero modificado es preferiblemente un homopolímero derivado de una diolefina conjugada, un copolímero derivado de un monómero diolefínico conjugado con un monómero aromático vinílico, y/o un terpolímero de uno o dos tipos de diolefinas conjugadas con uno o dos tipos de compuestos aromáticos de vinilo.

Aunque no hay limitaciones específicas con respecto al contenido de enlaces 1,2- y/o enlaces 3,4- (en lo sucesivo llamados "enlaces vinílicos") de la parte de diolefina conjugada del polímero elastomérico, para la mayoría de las aplicaciones, el contenido de enlaces vinílicos es preferiblemente de 10 a 90 por ciento en peso, y de manera particularmente preferible, de 15 a 80 por ciento en peso (en base al peso total del polímero). Si el contenido de enlaces vinílicos es menos que 10 por ciento en peso, el producto resultante puede tener una resistencia al derrape en mojado inferior. Si el contenido de vinilo en el polímero elastomérico excede de 90 por ciento en peso de enlaces vinílicos, el producto puede exhibir una resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión comprometidas, y una pérdida por histéresis relativamente grande.

Aunque no hay limitaciones específicas con respecto a la cantidad de monómero aromático de vinilo usado en el polímero modificado tratado por la invención, en la mayoría de las aplicaciones, los monómeros aromáticos de vinilo comprenden de 5 a 60 por ciento en peso del contenido de monómero total, y más preferiblemente de 10 a 50 por ciento en peso (en base al peso total del polímero). Valores de menos que 5 por ciento en peso pueden conducir a propiedades de derrape en mojado, resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción reducidas; mientras que valores de más que 60 por ciento en peso pueden conducir a una pérdida por histéresis incrementada. El polímero elastomérico modificado puede ser un copolímero de bloques o aleatorio, y preferiblemente el 40 por ciento en peso, o más, de las unidades de compuesto aromático de vinilo están enlazadas de manera aislada, y el 10 por ciento en peso, o menos, son de "bloques" en los que ocho o más compuestos aromáticos de vinilo están enlazados sucesivamente. Los copolímeros que caen fuera de este intervalo exhiben a menudo una histéresis incrementada. La longitud de unidades de vinilo aromático enlazadas sucesivamente puede ser medida por un método de cromatografía de ozonólisis-permeación en gel desarrollado por Tanaka, et al. (Polymer, Vol. 22, páginas 1721-1723 (1981)).

Aunque dependiente del polímero específico y la aplicación de uso final deseada, los polímeros modificados de la presente invención tienen preferiblemente una viscosidad Mooney (ML 1+4, 100 °C, medida de acuerdo con ASTM D 1646 (2004)), en el intervalo de 20 a 150, y preferiblemente de 30 a 100, usando un instrumento Monsanto MV2000. Si la viscosidad Mooney (ML 1+4, 100 °C) es menos que 20, las propiedades de resistencia a la abrasión y pérdida por histéresis pueden ser comprometidas. Además, la pegajosidad y fluidez en frío del polímero elastomérico no reticulado se incrementan, dado como resultado un difícil manejo, pobre resistencia en estado no curado, y pobre estabilidad dimensional durante el almacenamiento. Si la viscosidad Mooney (ML 1+4, 100 °C) del polímero es más que 150 MU, la procesabilidad (incorporación de carga y acumulación de calor en el mezclador interno, formación de bandas sobre el laminador, velocidad de extrusión, hinchamiento en la boquilla del extrudado, tersura, etc.) es impactada negativamente porque la maquinaria componedora usada en el fabricante de neumáticos no está diseñada para manejar tales calidades de caucho de alta Mooney, y el coste del proceso aumenta.

La distribución de pesos moleculares preferida del polímero modificado tratado por la invención, representada por la relación del peso molecular medio ponderal al peso molecular medio numérico (M_w/M_n) varía preferiblemente de 1,2 a 3,0.

Se pueden usar aceites en combinación con los polímeros elastoméricos no reticulados tratados por la invención para reducir la viscosidad o los valores Mooney, o para mejorar la procesabilidad y diversas propiedades de rendimiento de productos vulcanizados. Por ejemplo, véase la publicación internacional N° WO/2009/148932, y la publicación de EE.UU 2005/0159513, incorporada cada una en la presente memoria por referencia.

5 Los aceites mencionados incluyen MES (Solvato de Extracción Suave), TDAE (Extracto Aromático Destilado Tratado), RAE (Extracto Aromático Residual) incluyendo T-RAE y S-RAE, DAE, incluyendo T-DAE y NAP (aceites nafténicos ligeros y pesados), incluyendo Nyltex 4700, Nyltex 4850, Nyltex 5450, Nyltex 832, Tufflo 2000, Tufflo 1200. También se pueden usar como aceite extensor aceites naturales, incluyendo aceites vegetales. Los aceites mencionados anteriormente comprenden diferentes concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos, y tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. Los tipos de aceite mencionados anteriormente son caracterizados en la revista "Kautschuk Gummi Kunststoffe", vol. 52, páginas 799-805. El MES, RAE y TDAE son aceites extensores especialmente preferidos para el caucho.

15 En una realización preferida, el polímero elastomérico modificado tratado por la invención se combina y se hace reaccionar con carga(s) y agente de vulcanización, y, opcionalmente, constituyentes adicionales, que incluyen, pero no se limitan a, aceleradores, agentes de acoplamiento, y polímeros elastoméricos no reticulados no modificados.

20 El polímero elastomérico modificado tratado por la invención (incluyendo realizaciones extendidas con aceite) comprende preferiblemente al menos 30 por ciento en peso del polímero elastomérico total presente, y más preferiblemente al menos 50 por ciento en peso. La parte restante del polímero elastomérico es polímero elastomérico no modificado. Los ejemplos de polímeros elastoméricos no modificados preferidos se enumeran en el documento 66798-WO-PCT, y preferiblemente incluyen copolímero de estireno-butadieno, cauchos naturales, poliisopreno y polibutadieno. Es deseable que los polímeros no modificados tengan una viscosidad Mooney (ML 1+4, 100 °C (ASTM D 1646 (2004), discutida anteriormente)) en el intervalo de 20 a 200, y preferiblemente de 25 a 150. La composición tratada por la invención incluye preferiblemente cargas, que sirven como agentes de refuerzo.

25 Negro de humo, sílice, carga de fase dual de carbón-sílice, arcilla, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina, cargas amorfas, tales como cargas basadas en partículas de vidrio, y similares, y mezclas de las mismas, son ejemplos de cargas adecuadas. Se describen ejemplos de cargas en la publicación internacional N° WO/2009/148932, incorporada en su totalidad en la presente memoria por referencia. El negro de humo se añade típicamente en una cantidad de 2 a 100 partes en peso, y preferiblemente de 5 a 100 partes en peso, más preferiblemente 10 a 100 partes en peso, e incluso más preferiblemente 10 a 95 partes en peso, por 100 partes en peso del polímero total.

30 Para ejemplos de diámetros, tamaños de partícula y superficies BET de las cargas de sílice, véase la publicación internacional N° WO/2009/148932. En una realización, la sílice se añade en una cantidad de 10 a 100 partes en peso, preferiblemente 30 a 100 partes en peso, e incluso más preferiblemente de 30 a 95 partes en peso, por 100 partes en peso del polímero total.

35 En una realización, el negro de humo y la sílice se añaden juntos, en cuyo caso la cantidad total de negro de humo y sílice añadidos es de 30 a 100 partes en peso, y preferiblemente de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

40 Es preferible añadir un agente de acoplamiento de silano (usado para la compatibilización del polímero y las cargas citadas) a la composición que contiene el polímero modificado descrito en la presente memoria y sílice o carga de fase dual de carbón-sílice, que se usa como componente de carga. La cantidad típica de agente de acoplamiento de silano añadida es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso, y preferiblemente de 5 a 20 partes en peso, por 100 partes en peso de la cantidad total de sílice y/o carga de fase dual de carbón-sílice. Se dan ejemplos del agente de acoplamiento de silano en la publicación internacional N° WO/2009/148932, e incluyen tetrasulfuro de bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propilo), disulfuro de bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propilo), tetrasulfuro de bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etilo), disulfuro de bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etilo), tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propilbenzotiazol.

45 Azufre, compuestos que contienen azufre y peróxidos son los agentes vulcanizantes más comunes. Se dan ejemplos para aceleradores vulcanizantes, y la cantidad de acelerador añadida con respecto al polímero total, en la publicación internacional N° WO/2009/148932. Se puede encontrar información adicional respecto a los agentes vulcanizantes en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed, Wiley Interscience, N.Y. 1982, volumen 20, págs. 365-468, específicamente "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" págs. 390-402.

50 La composición polimérica de la presente invención se puede preparar amasando los polímeros modificados descritos anteriormente (incluyendo variedades extendidas con aceite), polímeros no modificados (incluyendo variedades extendidas con aceite), cargas (negro de humo, sílice, carga de fase dual de carbón-sílice, etc.), agentes de acoplamiento de silano, aceites y otros aditivos, en un amasador a entre 140 °C y 180 °C, para formar una formulación que contiene cargas. Después de enfriar, se añaden agentes vulcanizantes, tales como azufre, aceleradores de la vulcanización y similares, a la formulación que contiene cargas mencionada anteriormente, y la mezcla resultante se combina usando un mezclador Banbury o laminador abierto, para formar la forma deseada, y la

mezcla es vulcanizada a entre 140 °C y 180 °C, para obtener un artículo vulcanizado.

- Debido a que las composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas de la presente invención exhiben baja resistencia a la rodadura, baja acumulación dinámica de calor, y un rendimiento de derrape en mojado superior, las composiciones poliméricas de la presente invención, y preferiblemente composiciones que contienen polímeros modificados como los descritos en la presente memoria y cargas, agentes de vulcanización, y las composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas, son muy adecuadas para el uso en la preparación de neumáticos, bandas de rodadura, paredes laterales y carcasas de neumáticos, así como otros productos industriales tales como correas, mangueras, amortiguadores de la vibración y componentes del calzado.

Polímeros modificados

- Los ejemplos de polímeros modificados aplicables incluyen los siguientes: BR modificado - polibutadieno; copolímeros de butadieno/acrilato de alquilo C₁-C₄; IR modificado - poliisopreno; SBR - copolímeros de estireno/butadieno con contenidos de estireno de 1 a 60, preferiblemente 10 a 50 por ciento en peso, incluyendo SSBR, en donde el polímero se preparó en disolución; SIR modificado - copolímeros de estireno/isopreno con contenidos de estireno de 1 a 60, preferiblemente 10 a 50 por ciento en peso, incluyendo SSIR, en donde el polímero se preparó en disolución; IIR modificado - copolímeros de isobutileno/isopreno; IBR modificado - copolímeros de isopreno/butadieno; NBR modificado - copolímeros de butadieno/acrilonitrilo; HNBR modificado - caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado; y mezclas de estos cauchos; EPDM modificado. El acrónimo "EPDM" representa un copolímero de etileno/propileno/dieno.

En una realización, el polímero modificado es un polibutadieno modificado.

- En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de butadieno/acrilato de alquilo C₁-C₄ modificado.

En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de butadieno/estireno modificado.

En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de butadieno/estireno (SSBR) modificado preparado en disolución.

- En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de isopreno/estireno (SSIR) modificado preparado en disolución.

En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de butadieno/isopreno modificado.

En otra realización, el polímero modificado es un policloropreno modificado.

En otra realización, el polímero modificado es un poliisopreno modificado, incluyendo poliisopreno sintético y caucho natural.

- En otra realización, el polímero modificado es un poliestireno modificado.

En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de estireno/butadieno modificado con un contenido de unidades estireno de 1 a 60 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 50 por ciento en peso, en base al peso total del copolímero.

- En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de estireno/butadieno modificado con un contenido de unidades 1,2-polibutadieno de 5 a 70 por ciento en peso, preferiblemente de 50 a 70, o 5 a 25 por ciento en peso, en base al peso total de la fracción de la unidad polibutadieno del copolímero.

En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de estireno/butadieno modificado con un contenido de unidades estireno de 1 a 60 por ciento en peso, preferiblemente de 10 a 50 por ciento en peso, en base al peso total del copolímero.

- En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de estireno/butadieno modificado con un contenido de unidades 1,2-polibutadieno de 5 a 70 por ciento en peso, preferiblemente de 50 a 70, o 5 a 25 por ciento en peso, en base al peso total de la fracción de la unidad polibutadieno del copolímero.

- En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de butadieno/isopreno con un contenido de unidades isopreno de 0,1 a 70 por ciento en peso, preferiblemente de 5 a 50 por ciento en peso, en base al peso total del copolímero.

En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de isobutileno/isopreno modificado.

En otra realización, el polímero modificado es un butadieno parcialmente hidrogenado modificado.

En otra realización, el polímero modificado es un copolímero de estireno-butadieno parcialmente hidrogenado modificado.

Aplicaciones

La invención incluye además el uso de una composición inventiva, que comprende un polímero modificado, que comprende macromoléculas poliméricas modificadas lineales y macromoléculas poliméricas modificadas ramificadas, para composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas (o reticuladas), y artículos preparados a partir de tales composiciones, tales como neumáticos, bandas de rodadura, correas, componentes de calzado y similares.

Las composiciones poliméricas reticuladas tratadas por la invención exhiben valores $\tan \delta$ a 60 °C más bajos, $\tan \delta$ a 0 °C más altos o $\tan \delta$ a -10 °C más altos, y un buen equilibrio de propiedades físicas, que incluyen una o más de las siguientes: resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción, módulo, acumulación de calor y desgarro, mientras que los compuestos que comprenden los polímeros elastoméricos no reticulados (compuestos antes de la vulcanización) mantienen buenas características de procesamiento. Las composiciones tratadas por la invención son útiles en la preparación de bandas de rodadura que tienen resistencia a la rodadura más baja, agarre en mojado más alto, agarre en hielo más alto, y acumulación de calor más baja, a la vez que mantienen buenas propiedades de desgaste. Las composiciones inventivas que incluyen cargas tales como negro de humo, sílice, carga de fase dual de carbón-sílice, agentes vulcanizantes y similares, y composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas son particularmente útiles en la preparación de neumáticos.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva. En una realización adicional, el artículo es un neumático. En una realización adicional, el artículo es una pared lateral de neumático. En otra realización, el artículo inventivo es una pieza de automóvil. En otra realización, el artículo inventivo es un componente de calzado. En otra realización, el artículo inventivo es una correa, una junta, un aislante o una manguera.

Para producir neumáticos de vehículos, los siguientes polímeros son de particular interés: caucho natural, cauchos SBR de emulsión y SBR de disolución con una temperatura de transición vítrea por encima de -50 °C, caucho de polibutadieno con un alto contenido en cis 1,4 (>90%), que se ha preparado usando catalizadores basados en níquel, cobalto, titanio, gadolinio o neodimio; y caucho de polibutadieno con un contenido de vinilo de 0 a 75%; y sus mezclas.

Para producir neumáticos de vehículos, además, los siguientes polímeros son de particular interés: caucho de polibutadieno con un alto contenido en cis 1,4 (>75%), o SBR que contiene preferiblemente entre 5 y 40% en peso de estireno y un alto contenido de 1,4-polibutadieno (>75%) de la fracción de polibutadieno del copolímero, y que cada tipo de polímero (SBR o BR) se ha preparado con uno o más compuestos iniciadores que comprenden compuestos de metales alcalinotérreos, tal como se describe por ejemplo en las patentes de EE.UU. Nos. 6.693.160; 6.627.715; 6.489.415; 6.103.842; 5.753.579; 5.086.136 y 3.629.213, incorporadas en la presente memoria como referencia, o usando catalizadores basados en cobalto, tal como se describe por ejemplo en las patentes de EE.UU. Nos. 6.310.152; 5.834.573; 5.753.761; 5.448.002 y 5.089.574, y la publicación de EE.UU. N° 20030065114, o usando catalizadores basados en vanadio, tal como se describe por ejemplo en la solicitud de patente europea N° 1367069; la solicitud de patente japonesa N° 11301794 y la patente de EE.UU. N° 3951936, o usando catalizadores basados en neodimio, tal como se describe, por ejemplo, en las solicitudes de patente europea Nos. EP0964008 y EP0924214 y las patentes de EE.UU. Nos. 6.184.168; 6.018.007; 4.931.376; 5.134.199 y 4.689.368.

Las composiciones inventivas también se pueden usar para formar poliestireno de alto impacto (HIPS) y copolímero de acrilonitrilo-estireno modificado con butadieno (ABS). Por ejemplo, véase la solicitud internacional N° PCT/US09/045553, incorporada en la presente memoria por referencia.

Definiciones

La invención proporciona una primera composición que comprende un polímero modificado que comprende al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada (o macromolécula polimérica alfa-modificada/ramificada-modificada) y al menos una macromolécula polimérica modificada lineal (o macromolécula polimérica alfa-modificada/omega-modificada). La primera composición también puede comprender macromoléculas poliméricas que no están modificadas con los agentes de modificación de la invención (que incluyen agentes modificadores de acoplamiento, modificadores de extremos de cadena o iniciadores de polimerización de amina), y también puede comprender macromoléculas poliméricas que están modificadas con otros tipos de agentes de acoplamiento o modificación.

El término "macromolécula polimérica modificada lineal (o macromolécula polimérica alfa-modificada/omega-modificada, o cadena polimérica modificada lineal, o cadena polimérica alfa-modificada/omega-modificada)" se refiere a una molécula polimérica individual que se forma cuando una macromolécula polimérica viva modificada en alfa reacciona (se termina) con un agente modificador de extremos de cadena (por ejemplo, véase la Fórmula 4C). La macromolécula polimérica modificada lineal comprende grupos o restos polares definidos en el extremo alfa (grupo derivado de un compuesto iniciador de polimerización de amina) y en el extremo omega (grupo derivado de un agente modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano) de la molécula polimérica. La frase "alfa-modificada"

se refiere a la modificación del polímero en el extremo alfa con un compuesto iniciador de polimerización de amina descrito en la presente memoria.

El término “macromolécula polimérica modificada ramificada (o macromolécula polimérica alfa-modificada/ramificada-modificada, o cadena polimérica modificada ramificada, o cadena polimérica alfa-modificada/ramificada-modificada)” se refiere a una molécula polimérica individual que se forma cuando al menos dos cadenas poliméricas vivas (siendo al menos una de las dos cadenas poliméricas alfa-modificadas), reaccionan (se terminan) con un agente de acoplamiento (por ejemplo, véanse las Fórmulas 2A y 2C). El término “macromolécula polimérica modificada ramificada” comprende al menos dos cadenas poliméricas que están enlazadas al punto de acoplamiento en sus posiciones de cadena terminales omega, mientras que al menos una de las cadenas enlazadas comprende al menos una amina o grupo amina protegido (grupo derivado de un compuesto iniciador de polimerización de amina o amina protegida en la posición alfa). Este punto de acoplamiento también se denomina “posición taponada central”.

En una macromolécula polimérica modificada ramificada, un grupo polar derivado de un compuesto iniciador de polimerización de amina está situado en el extremo “libre” de al menos un extremo de cadena polimérica (o al menos un brazo del polímero), por tanto no en el extremo de cadena del polímero (o brazo del polímero) unido a la posición taponada central. Pueden estar presentes, o no, grupos polares (derivados de un compuesto iniciador acorde con la invención) en cada extremo libre.

La modificación de cada macromolécula modificada se forma en un procedimiento que usa al menos tres tipos diferentes de agentes modificadores, particularmente el uso de los siguientes: 1) al menos un iniciador de polimerización de amina, 2) al menos un compuesto modificador basado en silano o basado en estannano como agente de acoplamiento, y 3) al menos un agente modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano. El iniciador de polimerización de amina reacciona con los monómeros para formar una macromolécula polimérica viva “alfa-modificada”. La reacción de al menos dos macromoléculas poliméricas vivas (comprendiendo al menos una de ellas una amina o grupo amina protegido del extremo alfa de la macromolécula polimérica) con un agente de acoplamiento da como resultado una macromolécula polimérica modificada ramificada. Aquí la macromolécula polimérica “alfa-modificada” (una macromolécula polimérica alfa-modificada viva reaccionada) está enlazada a un átomo de silicio o estaño derivado del agente de acoplamiento. La reacción de una “macromolécula polimérica viva alfa-modificada” con un agente modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano da como resultado una macromolécula polimérica modificada lineal. Aquí, la macromolécula polimérica “alfa-modificada” (una macromolécula polimérica alfa-modificada viva reaccionada) está enlazada por medio de una valencia sobre un átomo de silicio o estaño, cada uno derivado del modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano.

Como se discutió anteriormente, el término “macromolécula polimérica modificada lineal” también se denomina “macromolécula polimérica alfa-modificada/omega-modificada”, para indicar que la macromolécula está modificada en su extremo alfa (primero) con un resto derivado de un compuesto iniciador de polimerización de amina, y también en su extremo omega (último) con un resto derivado del agente modificador de extremos de cadena. El término “macromolécula polimérica modificada ramificada” también se denomina “macromolécula polimérica alfa-modificada/ramificada-modificada”, para indicar que la macromolécula está modificada en su extremo alfa (primero) con un resto derivado de un compuesto iniciador de amina, y también dentro de su cadena por un resto derivado del agente modificador de acoplamiento, para formar un punto de ramificación. Las bases de Lewis que contienen nitrógeno adecuadas para iniciar una reacción de polimerización aniónica también se llaman iniciadores de polimerización de amina (por ejemplo, véanse las Fórmulas 1G-1L). Las posiciones en el polímero modificado que resultan del iniciador de polimerización de amina corresponden a las Fórmulas 1A-1F. Como se discutió anteriormente, una posición dentro del polímero que resulta de la reacción de un agente de acoplamiento con al menos dos cadenas poliméricas vivas aniónicas (o macromoléculas poliméricas vivas alfa-modificadas) se denomina “tapón central” o “posición taponada central”, y está situada dentro de la macromolécula polimérica ramificada alfa-modificada.

Es de hacer notar que las macromoléculas poliméricas usadas para la preparación de macromoléculas poliméricas modificadas ramificadas, o macromoléculas poliméricas modificadas lineales, pueden contener ya ramas de cadenas poliméricas. Tales ramas de cadenas poliméricas se pueden formar antes de la reacción de modificación por acoplamiento y antes de la reacción de modificación de extremos de cadena. Por ejemplo, tales ramas poliméricas se pueden formar en el curso del proceso de polimerización del monómero, o se pueden formar después de poner en contacto las macromoléculas poliméricas vivas con bases de Lewis, tales como las usadas como componente aleatorizador o como acelerador de la velocidad de polimerización. Tales ramas poliméricas también se pueden formar en el curso de reacciones de transferencia de cadenas, iniciadas mediante la presencia de un iniciador de polimerización de amina, o moléculas precursoras del iniciador de polimerización de amina. Es de hacer notar además que también se pueden formar puntos de ramificación en las macromoléculas poliméricas, que no comprenden “tapones centrales”, cuando se forma un radical en una posición de una macromolécula polimérica, como resultado de la exposición a radiación UV, o exposición a temperatura elevada. Una macromolécula que contiene un radical libre puede reaccionar con otra cadena polimérica conduciendo a la formación de enlaces carbono-carbono intercadena. Los términos “macromoléculas poliméricas modificadas lineales” y “macromoléculas poliméricas modificadas ramificadas” no excluyen la presencia de ramas formadas por estas reacciones secundarias ocasionales discutidas y otras reacciones secundarias. Por ejemplo, se pueden formar ramas cuando se añaden

compuestos divinilaromáticos o divinilalifáticos a la mezcla de polimerización.

Se produce una cantidad suficiente de macromoléculas poliméricas modificadas lineales y macromoléculas poliméricas modificadas ramificadas usando al menos un compuesto iniciador de polimerización de amina, para proporcionar una primera composición (no reticulada) que tiene un contenido aumentado de macromoléculas poliméricas funcionalizadas. El uso de la primera composición en una segunda composición, que comprende además partículas de carga, aumentará la interacción de los polímeros modificados con las partículas de carga, así como aumentará la interacción de los polímeros modificados con insaturaciones en cadenas principales del polímero. Estas interacciones son particularmente deseables cuando la composición polimérica es vulcanizada para producir una composición polimérica elastomérica vulcanizada o reticulada. Los polímeros que tienen una cadena principal polimérica insaturada incluyen los polímeros modificados de la invención, u otros polímeros que contienen enlaces carbono-carbono insaturados, que se añaden a la primera composición o a una segunda composición "que contiene cargas". La distribución de partículas de carga en la segunda composición será mejorada, y la pérdida por histéresis en el correspondiente vulcanizado será disminuida.

Para un polímero vulcanizado, el contenido de gel es preferiblemente mayor que 50 por ciento en peso, más preferiblemente mayor que 75 por ciento en peso e incluso más preferiblemente mayor que 90 por ciento en peso, en base al peso del polímero. El contenido de gel se puede determinar disolviendo aproximadamente 0,2 gramos de polímero en 150 ml de tolueno, durante 24 horas, a temperatura ambiente, separando los insolubles, secando los insolubles, y midiendo la cantidad de insolubles.

El término "alquilo", como se emplea en la presente memoria, se refiere al menos a un grupo alifático, y también se puede referir a dos o más grupos alifáticos. El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico, o una combinación de los mismos, y saturado o insaturado, y preferiblemente el grupo alquilo es lineal, ramificado, cíclico, o una combinación de los mismos, y saturado; más preferiblemente el grupo alquilo es lineal y saturado o ramificado y saturado. Se entiende que el término "alquilo" incluye grupos hidrocarbonados alifáticos de cadena lineal (por ejemplo, metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), n-butilo (Bu), n-pentilo, n-hexilo, etc.), grupos hidrocarbonados alifáticos ramificados (por ejemplo, isopropilo, terc-butilo, etc.), y grupos hidrocarbonados alifáticos anillos no aromáticos basados en carbono. Aquí, "alquilo" se refiere a grupos hidrocarbonados alifáticos lineales, ramificados, cíclicos, saturados, o una combinación de los mismos, y grupos hidrocarbonados alifáticos lineales, ramificados, cíclicos, insaturados, o una combinación de los mismos. Se entiende que un grupo alquilo usado como resto R^{20} , R^{29} y R^{35} , descritos en la presente memoria, sería al menos divalente.

El término "arilo", como se emplea en la presente memoria, se refiere al menos a un anillo aromático, y también se puede referir a dos o más anillos aromáticos. Se entiende que el término "arilo" incluye fenilos, bifenilos y otros compuestos bencenoides, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, alcoxi u otros heteroátomos, tales como restos que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. Se entiende que un grupo arilo usado como resto R^{20} , R^{29} y R^{35} , descritos en la presente memoria, sería al menos divalente.

Se entiende que el término "alcoxi" incluye metoxi (MeO), etoxi (EtO), propoxi (PrO), butoxi (BuO), isopropoxi (iPrO), isobutoxi (iBuO), pentoxi, y similares.

El término "aralquilo", como se emplea en la presente memoria, se refiere al menos a un anillo aromático, y también al menos a un grupo alquilo. Se entiende que el término "aralquilo" significa un grupo arilo unido a un alquilo. Se entiende que un grupo aralquilo usado como resto R^{20} , R^{29} y R^{35} , descritos en la presente memoria, sería al menos divalente.

La designación de (C_a-C_b) , por ejemplo (C_1-C_{12}) , usada en la presente memoria, pretende significar un intervalo de átomos de carbono de a a b, e incluye todos los valores individuales y subintervalos de a a b.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos se proporcionan a fin de ilustrar adicionalmente la invención, y no son para ser interpretados como limitantes. Los Ejemplos incluyen la preparación de los compuestos precursores de iniciadores de polimerización de aminas, la preparación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, la preparación de agentes de acoplamiento modificados, y la preparación de modificadores de extremos de cadena de sulfanilsilano; la preparación y ensayo de polímeros modificados; y la preparación y ensayo de composiciones poliméricas no reticuladas, así como reticuladas. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en base a peso. El término "durante una noche" se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, y "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aproximadamente 20-25 °C. Las polimerizaciones se realizaron bajo exclusión de humedad y oxígeno, en una atmósfera de nitrógeno. Se usaron diversos métodos para ensayar y medir los ejemplos. Se proporciona una descripción de cada técnica.

La relación entre el contenido de 1,4-cis-, 1,4-trans- y 1,2-polidieno de los polímeros de butadieno o copolímeros de estireno-butadieno se determinó por espectroscopía IR, 1H -NMR y ^{13}C -NMR (NMR, dispositivo Avance 400 (1H = 400 MHz; ^{13}C = 100 MHz) de Bruker Analytic GmbH). El contenido de vinilo en la parte de diolefina conjugada se determinó adicionalmente por el espectro de absorción IR (método de Morello, espectrómetro IFS 66 FT-IR de Bruker Analytic GmbH). Las muestras de IR se prepararon usando CS_2 como agente de hinchamiento.

- 5 Contenido de estireno enlazado: Se preparó una curva de calibración por espectro de absorción IR (espectrómetro IR IFS 66 FT-IR de Bruker Analytik GmbH). Las muestras de IR se prepararon usando CS₂ como agente de hinchamiento. Para la determinación por IR del estireno enlazado en copolímeros de estireno-butadieno se ven cuatro bandas: a) banda para unidades trans-1,4-polibutadieno a 966 cm⁻¹, b) banda para unidades cis-1,4-polibutadieno a 730 cm⁻¹, c) banda para unidades 1,2-polibutadieno a 910 cm⁻¹ y banda para estireno enlazado (enlace aromático de estireno) a 700 cm⁻¹. Las alturas de banda son normalizadas según los coeficientes de extinción apropiados y resumidas a un total de 100%. La normalización se hace por medio de ¹H- y ¹³C-NMR. El contenido de estireno se determinó alternativamente por la técnica NMR (NMR, dispositivo Avance 400 (¹H = 400 MHz; ¹³C = 100 MHz) de Bruker Analytik GmbH).
- 10 El contenido de vinilo aromático se determinó por la técnica NMR (NMR, dispositivo Avance 400 (¹H = 400 MHz; ¹³C = 100 MHz) de Bruker Analytik GmbH).
- 15 Los espectros 1D NMR se recogieron en un espectrómetro BRUKER Avance 200 NMR (BRUKER BioSpin GmbH), usando una "sonda de detección dual de 5 mm". La homogeneidad del campo fue optimizada maximizando la señal de bloqueo del deuterio. Las muestras se corrigieron optimizando la señal de bloqueo del deuterio. Las muestras se ensayaron a temperatura ambiente (298 K). Se usaron los siguientes disolventes deuterados: C₆D₆ (7,15 ppm para ¹H; 128,02 ppm para ¹³C), CDCl₃ (7,24 ppm para ¹H; 77,03 ppm para ¹³C), d₈-THF (1,73, 3,58 ppm para ¹H; 25,35 ppm para ¹³C), las señales de los restantes protones de los disolventes deuterados se usaron cada una como referencia interna.
- 20 Para el procesamiento espectral, se usó el software BRUKER 1D WINNMR (versión 6.0). El escalonado, la corrección de línea de base y la integración espectral de los espectros resultantes se hizo en el modo manual. Para los parámetros de adquisición véase la Tabla 1.

Tabla 1: parámetros de adquisición 1D-NMR usando secuencias de pulso estándar BRUKER

| | ¹ H-NMR | ¹³ C-NMR |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------|
| Frecuencia observada | 200,130 MHz | 50,323 MHz |
| Anchura espectral | 4139,073 Hz | 12562,814 |
| Programa de pulso BRUKER | Zg30 | Zgpg30 |
| Ángulo de pulso | 30° | 30° |
| Retardo de relajación | 1,0 s | 2,0 s |
| Número de puntos de datos para FT | 32 K | 32 K |
| Ensanchamiento de línea | 0,5 Hz | 1 Hz |
| Número de barridos acumulados | 64 | > 1000 |

- Método GPC: SEC calibrado con patrón de poliestireno de distribución estrecha. Preparación de muestras:
- 25 A1) Muestras de polímero exentas de aceite: se disolvió una muestra de polímero seco de aproximadamente "9-11 mg" (contenido de humedad < 0,6%) en 10 ml de tetrahidrofurano, usando un vial marrón de 10 ml de tamaño. El polímero se disolvió agitando el vial durante 20 min a 200 u/min.
- 30 A2) Muestras de polímero que contienen aceite: se disolvió una muestra de polímero seco de aproximadamente "12-14 mg" (contenido de humedad < 0,6%) en 10 ml de tetrahidrofurano, usando un vial marrón de 10 ml de tamaño. El polímero se disolvió agitando el vial durante 20 min a 200 u/min.
- b) La disolución del polímero se transfirió a un vial de 2 ml usando un filtro desechable de 0,45 µm. El vial de 2 ml se puso en un muestreador para el análisis GPC. Velocidad de elución: 1,00 ml/min. Volumen de inyección: 100,00 µl (método GPC B 50,00 µl).
- 35 La medida se realizó en THF a 40 °C. Instrumento: Agilent Series 1100/1200; configuración del Módulo: bomba Iso, automuestreador, termostato, Detector VW, Detector RI, Desgasificador; Columnas PL Mixed B / HP Mixed B.
- En cada dispositivo GPC se usaron 3 columnas en un modo conectado. La longitud de cada una de las columnas: 300 mm; Tipo de Columna: 79911 GP-MXB, Pligel 10 µm Columnas MIXED B GPC/SEC, Fa. Agilent Technologies (eigentlicher Hersteller ist auch Polymer Laboratories)
- Patrones de GPC: EasiCal PS-1 Polystyrene Standards, Spatula A + B
- 40 Fabricante del patrón de poliestireno:

Polymer Laboratories

Ahora entidad mercantil de Varian, Inc., Varian Deutschland GmbH

Página web: <http://www.polymerlabs.com>

5 Se usó la polidispersidad (Mw/Mn) como medida para la amplitud de la distribución del peso molecular. El cálculo de Mw y Mn (peso molecular medio ponderal (Mw) y peso molecular medio numérico (Mn)), se basó en uno de dos procedimientos.

10 El Mp1, Mp2, Mp3 corresponden al peso molecular (pico máximo) medido en el primer, segundo o tercer picos de la curva GPC [el primer pico Mp1 (peso molecular más bajo) está situado en el lado derecho de la curva, y el último pico (peso molecular más alto) está situado en el lado izquierdo de la curva], respectivamente. El peso molecular de pico máximo significa el peso molecular del pico en la posición de máxima intensidad de pico. El Mp2 y Mp3 son dos de tres cadenas poliméricas acopladas a una macromolécula. Mp1 es una cadena polimérica (peso molecular base - ningún acoplamiento de dos o más cadenas poliméricas a una macromolécula).

15 La tasa de acoplamiento total representa la suma de las fracciones de peso de polímeros acoplados en relación al peso total del polímero, incluyendo la suma de las fracciones de peso de todos los polímeros acoplados y el polímero no acoplado. La tasa de acoplamiento total se calcula como se muestra a continuación.

$$CR(\text{total}) = \frac{(\sum \text{Fracción de área de todos los picos acoplados [Pico con máximo Mp2 a pico con máximo de pico indexado más alto]})}{(\sum \text{Fracción de área de todos los picos [Pico con máximo de pico Mp1 a pico con máximo de pico indexado más alto]})}$$

20 La tasa de acoplamiento individual (p.ej. dos brazos de polímero acoplados correspondientes al pico con máximo de pico Mp2) se calcula como se representa a continuación:

$$CR(2 \text{ brazos}) = \frac{(\text{Fracción de área de pico con máximo de pico Mp2})}{(\sum \text{Fracción de área de todos los picos [Pico con máximo de pico Mp1 a pico con máximo de pico indexado más alto]})}$$

Investigación por GC-MS

Tabla 3: Condiciones/Parámetros de determinación por GC-MS

| GC 6890 acoplado con detector de masas selectivo MSD 5975 | | | |
|---|---------------------|---------------------|--|
| Condiciones espectrométricas de masas | | Condiciones de GC | |
| Spec. de masas | MSD 5975 | Crom. Gas. | HP 6890 GC |
| Modo de ionización: | Impacto de electrón | Columna: | 30 m X 0,25 mm X 0,25 µm, HP 5 MS |
| Voltaje de electrón: | 70V | Programa de estufa: | 50 °C (2 min) 15°K/min hasta 320°C (5 min) |
| Corriente de emisión: | 35 mA | Gas portador: | Helio, flujo constante, 1 ml/min |
| Intervalo de barrido: | 35-450 dalton | Inyección: | Dividida (relación de división :30)1 µl |
| Multiplicador | 950 V | Inyector: | 270°C |
| | | Automuestreador: | Inyección manual |

25 Se prepararon compuestos de caucho combinando los constituyentes enumerados más adelante en la Tabla 16, Tabla 17, Tabla 18 y Tabla 19, en un “mezclador Banbury de 380 cm³ (Labstation 350S de Brabender GmbH&Co KG)”, siguiendo un procedimiento de mezcla de dos etapas. Fase 1 - todos los componentes mezclados entre sí, excepto los componentes del paquete de vulcanización, para formar una formulación de fase 1. Fase 2 - los componentes del paquete de vulcanización se mezclaron en la formulación de la fase 1 para formar una formulación de fase 2.

30 La viscosidad Mooney se midió según ASTM D 1646 (2004), con un tiempo de precalentamiento de un minuto y un tiempo de operación del rotor de 4 minutos, a una temperatura de 100 °C [ML1+4(100 °C)], en un MV 2000E de Alpha Technologies UK. La medida de la viscosidad Mooney del caucho se realiza en el polímero bruto (caucho no vulcanizado) seco (exento de disolventes). La viscosidad Mooney compuesta se mide en una segunda muestra polimérica no curada (no vulcanizada) preparada según las Tablas 14 y 15. Los valores Mooney compuestos se enumeran en las Tablas 20, 22 y 24.

La medida de las propiedades reológicas no vulcanizadas se realizó según ASTM D 5289-95 (reaprobado en 2001),

usando un reómetro de cizallamiento sin rotor (MDR 2000 E de Alpha Technologies UK) para medir el Tiempo de Inducción (TS) y el Tiempo para Curado (TC). La medida del reómetro se realizó a una temperatura constante de 160 °C sobre una formulación polimérica vulcanizada de segunda fase, según las Tablas 20, 22 y 24. La cantidad de muestra de polímero es aproximadamente 4,5 g. La forma de la muestra y la preparación de la forma están estandarizadas, y definidas por el dispositivo de medida (MDR 2000 E de Alpha Technologies UK).

El "TC 50" y "TC 90" son los tiempos respectivos requeridos para conseguir un 50% y 90% de conversión de la reacción de vulcanización. El torque se mide en función del tiempo de reacción. La conversión de vulcanización se calcula automáticamente a partir de la curva del torque frente al tiempo generada. El "TS 1" y "TS 2" son los tiempos respectivos requeridos para aumentar el torque en 1 dNm y 2 dNm por encima del torque mínimo respectivo (ML) durante la vulcanización.

La resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y el módulo a 300% de alargamiento (módulo 300) se midieron según ASTM D 412-98A (reaprobado en 2002) usando trozos de un ensayo de boquilla de mancuerna C en un Zwick Z10. De los trozos del ensayo C de boquilla de mancuerna, se usaron los de "2 mm de grosor". La medida de la resistencia a la tracción se realizó a temperatura ambiente, en una muestra polimérica de segunda fase curada (vulcanizada) preparada según las Tablas 21, 23 y 25. Las formulaciones de fase 2 fueron vulcanizadas en 16-25 minutos a 160 °C hasta TC 95 (95% de conversión de vulcanización) (véase los datos de curado en las Tablas 20, 22 y 24).

La acumulación de calor se midió según ASTM D 623, método A, en un flexómetro Doli "Goodrich". La medida de la acumulación de calor se realizó en muestras poliméricas de segunda fase vulcanizadas según las Tablas 20, 22 y 24. Las formulaciones de fase 2 fueron vulcanizadas a 160 °C hasta TC 95 (95% de conversión de vulcanización) (véanse los datos de curado en las Tablas 20, 22 y 24).

Las medidas de $\tan \delta$ a 60 °C y $\tan \delta$ a 0 °C, así como $\tan \delta$ a -10 °C, se realizaron en espécimen cilíndrico, usando un espectrómetro termomecánico dinámico "Eplexor 150N", fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania), aplicando una tensión de compresión dinámica de 0,2%, a una frecuencia de 2 Hz, a las respectivas temperaturas. Cuanto más pequeño es el índice a una temperatura de 60 °C, más baja es la resistencia a la rodadura (más bajo = mejor). El $\tan \delta$ (0 °C) se midió usando el mismo equipo y condiciones de carga a 0 °C. Cuanto más grande es el índice a esta temperatura, mejor es la resistencia al derrape en mojado (más alto = mejor). Se determinaron el $\tan \delta$ a 60 °C y $\tan \delta$ a 0 °C, así como $\tan \delta$ a -10 °C (véanse las Tablas 21, 23 y 25). Las formulaciones de fase 2 fueron vulcanizadas a 160 °C hasta TC 95 (95% de conversión de vulcanización) (véanse los datos de curado en las Tablas 20, 22 y 24). El procedimiento conduce a la formación de un disco de caucho curado homogéneo, visualmente "exento de burbujas", de "60 mm de diámetro" y "10 mm de altura". Un espécimen fue recortado del disco mencionado anteriormente, y tuvo un tamaño de "10 mm de diámetro" y "10 mm de altura".

La abrasión DIN se midió según DIN 53516 (1-6-1987). Cuanto más grande es el índice, más baja es la resistencia al desgaste (más bajo = mejor). La medida de la abrasión se realizó en una formulación polimérica de segunda fase, vulcanizada, según las Tablas 20, 22 y 24. Las formulaciones de fase 2 fueron vulcanizadas a 160 °C hasta TC 95 (95% de conversión de vulcanización) (véanse los datos de curado en las Tablas 20, 22 y 24).

En general, cuanto más altos son los valores para el Alargamiento a la Rotura, Resistencia a la Tracción, Módulo 300 y $\tan \delta$ a 0 °C, mejor es el rendimiento de la muestra; mientras que cuanto más bajo es el $\tan \delta$ a 60 °C (Acumulación de Calor, y Abrasión), mejor es el rendimiento de la muestra. Preferiblemente, TS 1 es > 1,5 minutos, TS 2 es > 2,5 minutos, TC 50 es de 3 a 8 minutos, y TC 90 es de 8 a 19 minutos.

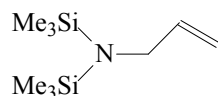
Preparación del modificador: Once compuestos Precusores de Iniciadores de Polimerización de Amina, tres Compuestos Iniciadores de Polimerización de Amina, tres Agentes de Acoplamiento, incluyendo un Agente de Acoplamiento Modificado, y tres Agentes Modificadores de Extremos de Cadena, se prepararon cada uno como ejemplo. La fórmula estructural y método de preparación (o fuente para la obtención) se proporcionan más adelante. El uso combinado de compuestos iniciadores de polimerización de amina, agentes de acoplamiento y agentes modificadores de extremos de cadena es representativo para la presente invención, mientras que el uso combinado de compuestos iniciadores que carecen de heteroátomos polares en el resto aniónico del compuesto iniciador (tal como compuestos iniciadores de alquil-litio, p.ej., n-butil-litio), agentes de acoplamiento y agentes modificadores de extremos de cadena es para fines comparativos.

Preparación de los compuestos precursores de iniciadores de polimerización de amina

Procedimiento general para la síntesis de alilaminas terciarias

Un matraz de 3 cuellos "de 500 ml", equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético, se cargó con una amina secundaria, con trietilamina, y con 200 ml de ciclohexano. Se añadió un ligero exceso de bromuro de alilo, gota a gota, mientras la mezcla de reacción se agitaba a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La fase orgánica se retiró de un aceite pegajoso insoluble, que representaba esencialmente bromuro de trietilamonio, Et_3NHBr . Posteriormente, el disolvente se retira por destilación. El producto bruto se purificó por destilación.

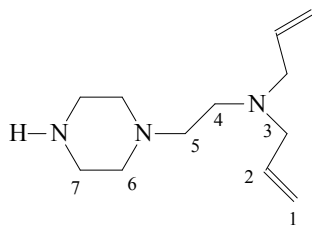
El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P1 se representa por la Fórmula P1 a continuación, y se preparó como sigue:



(Fórmula P1)

- 5 Se cargó un matraz Schlenk "de 250 ml" con 100 ml de tetrahidrofurano y con 0,1 moles de bis(trimetilsilil)amida de potasio. Se añadió un ligero exceso de bromuro de alilo (0,11 moles), gota a gota, mientras la mezcla de reacción se agitaba a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. El disolvente tetrahidrofurano se retiró a presión reducida, y el producto bruto se diluyó en disolvente pentano. La disolución de pentano se filtró para retirar el bromuro de potasio. Después, el disolvente pentano se retiró a presión reducida. Todos los componentes volátiles de la reacción se retiraron a presión reducida (0,1 kPa, 10 mbar) a una
- 10 temperatura de 30 °C. Punto de ebullición del compuesto P1: 72 °C / 0,13 kPa (15 Torr); Rendimiento Aislado: 68%; Pureza según GC, 92%.

El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P2 se representa por la Fórmula P2 a continuación, y se preparó como sigue:

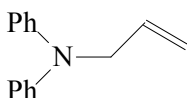


(Fórmula P2)

- 15 La 1-[2-dialilamino]-etil]-piperazina P2 se adquirió en Aldrich.

¹H-NMR (200 MHz, 23°C, CDCl₃): H-1, 5,66 - 5,86 ppm (ddt, 4H); H-2, 5,02 - 5,12 ppm (dd, 2H); H-3, 3,01, 3,04 ppm (d, 4H); H-4, H-5 2,77 - 2,81 ppm (t, 4H); H-2, H-1 2,33 - 2,56 ppm (m, 8H); -NH, 1,45 ppm (s, 1H). GCMS (EI, 70 eV): 1 pico a 7,65 min, M = 209 g/mol.

- 20 El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P3 se representa por la Fórmula P3 a continuación, y se preparó como sigue:



(Fórmula P3)

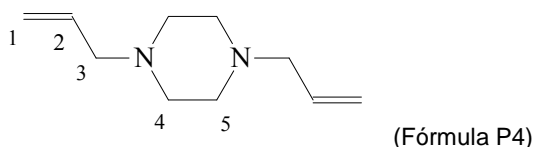
La síntesis se realizó según el procedimiento general para la preparación de alilaminas terciarias, descrito anteriormente. Se usaron las siguientes cantidades de reactivos: 0,2264 moles de difenilamina, 0,2264 moles de trietilamina y 0,2311 moles de bromuro de alilo.

- 25 El bromuro de trietilamonio se separó como un aceite parduzco de la disolución en 10 minutos. La disolución se separó por decantación. El disolvente se retiró a vacío. El producto bruto obtenido se disolvió en 50 ml de pentano, y se almacenó durante una noche a -35 °C, a fin de retirar aproximadamente "16 g" de una impureza cristalina principal (33%) de difenilamina sin reaccionar. El producto bruto se destiló a presión reducida de 0,15 kPa (1,5 mbar). El compuesto P3 fue aislado a una temperatura de 118 a 119 °C, y a una presión de 0,15 kPa (1,5 mbar). Se
- 30 obtuvo un líquido incoloro transparente. Rendimiento: 24,0 g, 50%.

- ¹H-NMR (200 MHz, 23°C, CDCl₃) δ 7,18-7,28 (m, 4H, m-H de Ph), 6,98-7,05 (m, 4H, o-H de Ph), 6,86-6,96 (m, 2H, p-H de Ph), 5,91 (ddt, 1H, J₁=17,18 Hz, J₂=10,10 Hz, J₃=4,80 Hz, CH₂CH=CH₂), 5,25 (dd, 1H, J₁=17,18 Hz, J₂=1,52 Hz, CH₂CH=CH₂), 5,14 (dd, 1H, J₁=10,10 Hz, J₂=1,52 Hz, CH₂CH=CH₂), 4,33 (d, 2H, J=4,80 Hz, CH₂CH=CH₂); ¹³C (50 MHz, 23°C, CDCl₃) δ 147,77 (Cq de Ph), 134,20 (CH₂CH=CH₂), 129,12 (m-C de Ph), 121,19 (p-C de Ph), 120,65 (o-C de Ph), 116,31 (CH₂CH=CH₂), 54,66 (CH₂CH=CH₂).
- 35

GCMS (EI, 70 eV): 1 pico a 14,62 min; 209 [M⁺] 100%.

El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P4 se representa por la Fórmula P4 a continuación:

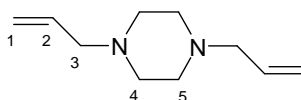


- 5 Procedimiento para la preparación de la 1,4-dialilpiperazina P4: La reacción se llevó a cabo en un matraz de 500 ml, equipado con condensador de reflujo y agitador magnético. La desprotonación de los grupos amino secundarios de la piperazina se realizó usando trietilamina. Los reaccionantes piperazina y trietilamina se disolvieron en 250 ml de ciclohexano a TA (temperatura ambiente). Después, se añadió el bromuro de alilo, gota a gota, con una jeringuilla, y la formulación se agitó durante una noche. Se pudo observar un precipitado blanco ceroso o un aceite parduzco insoluble. La fase orgánica se decantó de la fracción insoluble y el disolvente, y el exceso de agentes, como bromuro de alilo y trietilamina, se retiró por destilación a presión normal hasta una temperatura de 100 °C. El producto se purificó por destilación del producto bruto a presión reducida a 102 °C a 0,2 kPa (20 mbar). En detalle, se tomaron las cantidades de agentes establecidas en la Tabla 6.

Tabla 6: Cantidades de componentes de reacción necesitadas para la preparación del compuesto P4

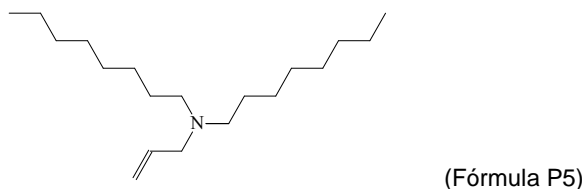
| | | |
|---|---|------------|
| Piperazina | 0,090 mol | (7,733 g) |
| Bromuro de alilo | 0,226 mol | (27,287 g) |
| TEA | 0,226 mol | (22,823 g) |
| Condiciones de reacción | Durante una noche a TA | |
| Conversión de producto bruto (GCMS, % Área) | Piperazina (ninguna), Alil-piperazina (13,5) 1,4-Dialil-piperazina (86,5) | |
| Rendimiento / P. eb.: | 51 % / 102 °C en vacío (0,2 kPa, 20 mbar) | |

- 15 Datos de $^1\text{H-NMR}$ de la 1,4-Dialilpiperazina P4:



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23°C, CDCl_3): H-1, 5,65 – 5,85 ppm (ddt, 4H, $J_1 = 17,18$ Hz, $J_2 = 10,11$ Hz, $J_3 = 6,57$ Hz); H-2, 4,99 - 5,10 ppm (dd, 2H, $J_1 = 17,18$ Hz, $J_2 = 10,11$ Hz, $J_3 = 6,57$ Hz); H-3, ppm (dd, 4H, $J_1 = 6,57$ Hz); H-4, H-5 2,37 ppm (m, 4H). GCMS (EI, 70 eV): 1 pico a 7,65 min, M = 166,27 g/mol.

- 20 El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P5 se representa por la Fórmula P5 a continuación, y se preparó como sigue:

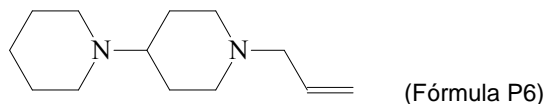


- 25 La síntesis se realizó según el procedimiento general para la preparación de alilaminas terciarias, descrito anteriormente. Se usaron las siguientes cantidades de reactivos: 0,1037 moles de di-n-octilamina, 0,1037 moles de trietilamina y 0,1155 moles de bromuro de alilo. Después de 24 horas, el bromuro de trietilamonio se separó como un gran precipitado blanco cristalino de la disolución. La disolución se separó por filtración. Después, el disolvente se retiró a vacío. El producto bruto se destiló a presión reducida (0,15 kPa, 1,5 mbar). El compuesto P5 fue aislado a una temperatura de 130-132 °C a 0,15 kPa (1,5 mbar). Se obtuvo un líquido incoloro transparente. Rendimiento: 16,2 g, 57%.

- 30 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23°C, CDCl_3) δ 5,83 (ddt, 1H, $J_1 = 17,18$ Hz, $J_2 = 10,10$ Hz, $J_3 = 6,57$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,12 (dd, 1H, $J_1 = 17,18$ Hz, $J_2 = 2,02$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,05 (dd, 1H, $J_1 = 10,10$ Hz, $J_2 = 2,02$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3,04 (d, 2H, $J = 6,57$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2,36 (t, 4H, $J = 7,08$ Hz, $\text{AlIN}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2$), 1,32-1,50 (m, 4H, $\text{AlIN}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2$), 1,24 (s a., 20H, $\text{AlIN}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2$), 0,85 (t, 6H, $J = 6,82$ Hz, $\text{AlIN}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2$).

GCMS (EI, 70 eV): 1 pico a 13,57 min, 281 [M+] 3%, 182 [M+-C7H15] 100%.

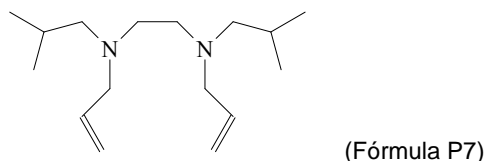
El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P6 se representa por la Fórmula P6 a continuación, y se preparó como sigue:



- 5 La síntesis se realizó según el procedimiento general para la preparación de alilaminas terciarias, descrito anteriormente. Se usaron las siguientes cantidades de reactivos: 0,0600 moles de 4-piperidinopiperidina, 0,0600 moles de trietilamina y 0,0693 moles de bromuro de alilo. El bromuro de trietilamonio se separó como un gran precipitado blanco cristalino de la disolución en 1 hora. La disolución se separó por filtración. Después el disolvente se retiró a vacío. El producto bruto obtenido se disolvió en 15 ml de pentano, y se almacenó durante una noche a -35
- 10 °C, a fin de retirar una impureza cristalina minoritaria de 4-piperidinopiperidina. El producto bruto se destiló después a presión reducida (0,24 kPa, 2,4 mbar). El compuesto P6 fue aislado a 99 a 101 °C / 0,24 kPa (2,4 mbar), como un líquido incoloro transparente, que se volvió amarillo al reposar. Rendimiento: 7,5 g, 60%.

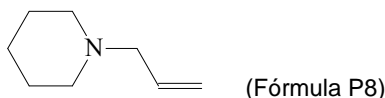
- 15 ¹H-NMR (200 MHz, 23°C, CDCl₃) δ 5,83 (ddt, 1H, J₁=17,18 Hz, J₂=10,10 Hz, J₃=6,57 Hz, CH₂CH=CH₂), 5,12 (dd, 1H, J₁=17,18 Hz, J₂=2,02 Hz, CH₂CH=CH₂), 5,08 (dd, 1H, J₁=10,10 Hz, J₂=2,02 Hz, CH₂CH=CH₂), 2,89-3,04 (m, 2H, AIN(CH₂CH₂)₂CHN), 2,92 (d, 2H, J=6,57 Hz, CH₂CH=CH₂), 2,42-2,49 (m, 4H, CHN(CH₂CH₂)₂CH₂), 2,14-2,32 (m, 1H, AIN(CH₂CH₂)₂CHN), 1,78-1,93 (m, 2H, AIN(CH₂CH₂)₂CHN), 1,62-1,78 (m, 2H, AIN(CH₂CH₂)₂CHN), 1,46-1,61 (m, 2+4H, AIN(CH₂CH₂)₂CHN y CHN(CH₂CH₂)₂CH₂), 1,31-1,46 (m, 2H, CHN(CH₂CH₂)₂CH₂); ¹³C DEPT (50 MHz, 23°C, CDCl₃) δ 135,46 (CH₂CH=CH₂), 117,54 (CH₂CH=CH₂), 62,78 (AIN(CH₂CH₂)₂CHN), 61,82 (CH₂CH=CH₂), 53,48 AIN(CH₂CH₂)₂CHN), 50,04 (CHN(CH₂CH₂)₂CH₂), 27,57 (AIN(CH₂CH₂)₂CHN), 26,42 (CHN(CH₂CH₂)₂CH₂), 24,80 (CHN(CH₂CH₂)₂CH₂). GCMS (EI, 70 eV): 1 pico a 13,66 min, 208 [M+] 20%, 123 [M+-C5H11N] 100%.
- 20

El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P7 se representa por la Fórmula P7 a continuación, y se preparó como sigue:



- 25 El contenido de un matraz Schlenk que contenía 0,43 moles de alil(isopropil)amida de litio preparada a partir de 0,43 moles de alilisopropilamina y 0,43 moles de n-butil-litio (15% en peso en n-hexano) en 125 ml de tetrahidrofurano, se añadió gota a gota a 1,2-dicloroetano (0,210 moles) en 25 ml de tetrahidrofurano puesto en un segundo matraz Schlenk a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Después, se añadieron 50 ml de agua a la disolución de THF. La mezcla resultante se extrajo usando éter dietílico.
- 30 Las fracciones de éter dietílico se combinaron, y se secaron usando sulfato de sodio, se filtraron y el éter dietílico se retiró a presión reducida. Todos los componentes volátiles de la reacción se retiraron a presión reducida (0,1 kPa, 10 mbar) a una temperatura de 30 °C. El compuesto P7 se purificó mediante destilación. Rendimiento Aislado de P7: 52%; Pureza según GC, 89%.

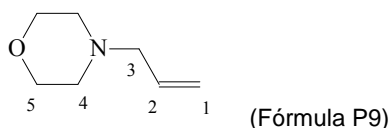
- 35 El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P8 se representa por la Fórmula P8 a continuación, y se preparó como sigue:



- 40 La síntesis se realizó según el procedimiento general para la preparación de alilaminas terciarias, descrito anteriormente. Se usaron las siguientes cantidades de reactivos: 0,2022 moles de piperidina, 0,2022 moles de trietilamina y 0,2082 moles de bromuro de alilo. El bromuro de trietilamonio se separó como un gran precipitado blanco cristalino de la disolución en 30 minutos. La disolución se separó por filtración. Después, el disolvente se retiró a presión normal (100 kPa, 1 bar). El producto bruto se purificó por destilación a presión normal, y P8 fue aislado a una ebullición de 149 a 150 °C. Se obtuvo un líquido incoloro transparente. Rendimiento: 15,0 g, 60%.

- 45 ¹H-NMR (200 MHz, 23°C, CDCl₃) δ 5,83 (ddt, 1H, J₁=17,18 Hz, J₂=10,10 Hz, J₃=6,57 Hz, CH₂CH=CH₂), 5,10 (dd, 1H, J₁=17,18 Hz, J₂=2,02 Hz, CH₂CH=CH₂), 5,06 (dd, 1H, J₁=10,10 Hz, J₂=2,02 Hz, CH₂CH=CH₂), 2,90 (d, 2H, J=6,57 Hz, CH₂CH=CH₂), 2,29-2,34 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1,48-1,59 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) 1,31-1,44 (m, 2H, N(CH₂CH₂)₂CH). GCMS (EI, 70 eV): 1 pico a 6,54 min, 124 [M+] 85%, 98 [M+-CH2=CH] 100%.

El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P9, 4-Alil-morfolina, se representa por la Fórmula P9 a continuación:



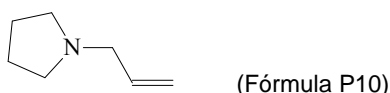
5 Procedimiento para la preparación de la 4-Alil-morfolina P9: La reacción se llevó a cabo en un matraz de 500 ml
 10 equipado con condensador de reflujo y agitador magnético. La desprotonación del grupo amino secundario de la
 morfolina se realizó usando trietilamina. Los reaccionantes morfolina y trietilamina se disolvieron en "250 ml de
 ciclohexano" a TA. Después, se añadió el bromuro de alilo, gota a gota, con una jeringuilla, y la formulación se agitó
 durante una noche. Las reacciones mostraron una característica exotérmica durante el periodo de introducción, y se
 pudo observar un precipitado blanco ceroso, o un aceite parduzco insoluble. La fase orgánica se decantó de la
 fracción insoluble, y el disolvente y el exceso de agentes como bromuro de alilo y trietilamina se retiraron por
 destilación, a presión normal, y hasta una temperatura de 100 °C, o a vacío. El producto se purificó por destilación a
 partir del producto bruto a presión normal, o a vacío. En detalle, se usaron las cantidades de componentes de
 reacción establecidas en la Tabla 7.

Tabla 7: componentes de reacción usados para la preparación del compuesto P9

| | | |
|---|--|------------|
| Morfolina | 0,157 moles | (13,699 g) |
| Bromuro de alilo | 0,165 moles | (19,975 g) |
| TEA | 0,165 moles | (16,707 g) |
| Condiciones de reacción | Durante una noche a TA | |
| Conversión de producto bruto (GCMS, % Área) | Morfolina (1,7), N-alil-morfolina (95,5) | |
| Rendimiento | 41 % | 8,2 g |

15 ¹H-NMR (200 MHz, 23°C, CDCl₃): H-1, 5,66 - 5,86 ppm (ddt, 4H, J₁= 16,67 Hz, J₂= 10,11Hz, J₃= 6,57 Hz); H-2, 5,05 -
 5,15 ppm (dd, 2H, J₁= 16,67 Hz, J₂=10,11 Hz, J₃= 6,57 Hz); H-3, ppm (d, 4H, J₃= 6,57 Hz); H-4, ppm (dt, 4H, J₁=
 9,10 Hz); H-5, ppm (dt, 4H, J₁= 9,10 Hz). GCMS (EI, 70 eV): 1 pico a 5,29 min, M = 127,19 g/mol.

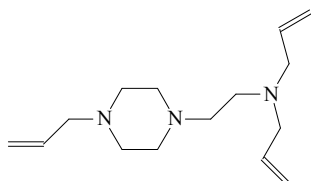
20 El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P10 se representa por la Fórmula P10 a
 continuación, y se preparó como sigue:



25 La síntesis se realizó según el procedimiento general para la preparación de alilaminas terciarias, descrito
 anteriormente. Se usaron las siguientes cantidades de reactivos: 0,2396 moles de pirrolidina, 0,2396 moles de
 trietilamina y 0,2500 moles de bromuro de alilo. El bromuro de trietilamonio se separó como un aceite parduzco de la
 disolución. La disolución se separó por decantación, y el disolvente se retiró a presión normal (100 kPa, 1 bar). El
 producto bruto se purificó por destilación a presión normal, y el compuesto P10 fue aislado a un punto de ebullición
 de 120 a 122 °C. Rendimiento: 13,6 g, 51%.

30 ¹H-NMR (200 MHz, 23°C, CDCl₃) δ 5,88 (ddt, 1H, J₁=17,18 Hz, J₂=10,10 Hz, J₃=6,57 Hz, CH₂CH=CH₂), 5,13 (dd,
 1H, J₁=17,18 Hz, J₂=2,02 Hz, CH₂CH=CH₂), 5,03 (dd, 1H, J₁=10,10 Hz, J₂=2,02 Hz, CH₂CH=CH₂), 3,05 (d, 2H,
 J=6,57 Hz, CH₂CH=CH₂), 2,41-2,48 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂), 1,70-1,76 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂). GCMS (EI, 70 eV): 1 pico
 a 4,71 min, 110 [M⁺] 100%.

El compuesto precursor de iniciadores de polimerización de amina P11 se representa por la Fórmula P11 a continuación, y se preparó como sigue:



(Fórmula P11)

- 5 El agente 1-(2-Aminoetilamina)-piperazina se disolvió en disolución de metanol/NaOMe, y se añadió lentamente bromuro de alilo. El disolvente se retiró por destilación, y el producto bruto se extrajo con ciclohexano. El disolvente ciclohexano se retiró por destilación después de completarse la extracción a presión normal (100 kPa, 1 bar) a temperatura elevada. Se obtuvo un líquido parduzco transparente.

Tabla 8: componentes de reacción usados para la preparación del compuesto P11

| | | |
|---|------------------------|------------|
| 1-(-Aminoetil)-piperazina | 0,090 moles | (7,733 g) |
| NaOMe | 0,226 moles | (27,287 g) |
| Bromuro de alilo | 0,226 moles | (22,823 g) |
| Condiciones de reacción | Durante una noche a TA | |
| Rendimiento del producto bruto que contiene 75% de compuesto P11 (según GCMS, (% Área)) | | 16,3 g |

- 10 GCMS (EI, 70 eV): 1 pico a 12,04 min, M = 249 g/mol (C₁₅H₂₇N₃).

Compuestos iniciadores

El n-butil-litio, adquirido en Aldrich como una disolución al 20% en peso en ciclohexano, se designó como "iniciador I1".

Preparación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina

- 15 Preparación del compuesto iniciador de polimerización de amina I2

Reacción de N-alil-bis(trimetilsilil)amina P1 con n-BuLi/TMEDA

- 20 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se mezcló n-BuLi seco (0,046 g/0,72 mmol; el disolvente hexano se retiró a presión reducida) con 0,084 g (0,73 mmol) de TMEDA contenido en 0,6 ml de C₆D₆. Después se añadieron a temperatura ambiente 0,147 g (0,73 mmol) de N-alil-bis(trimetilsilil)amina P1. No se pudo observar n-butil-litio en el espectro de ¹H-NMR realizado 10 minutos después de completarse el procedimiento de preparación descrito anteriormente. Otra reacción realizada a la temperatura de reacción de 50 °C, usando cantidades de compuestos idénticas, también condujo al idéntico producto de reacción. También, aquí no se pudo detectar n-butil-litio por espectroscopía NMR. Por consiguiente, la formación del compuesto iniciador de polimerización de amina I2 ocurre muy rápidamente y cuantitativamente, con un amplio intervalo de temperatura de reacción.

- 25 Preparación e investigación por NMR del compuesto iniciador de polimerización de amina I3

Reacción de N-alilpirrolidina P10 con n-BuLi/TMEDA

- 30 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se mezcló n-BuLi seco (0,050 g/0,78 mmol; el disolvente hexano se retiró a presión reducida) con 0,081 g (0,70 mmol) de TMEDA contenido en 0,6 ml de C₆D₆. Después se añadieron a temperatura ambiente 0,078 g (0,70 mmol) de N-alil-pirrolidina P10. El espectro de ¹H-NMR realizado 10 minutos después de completarse el procedimiento de preparación descrito anteriormente mostró 100% de formación de sal de alil-litio, aducto con TMEDA.

- 35 ¹H-NMR (200 MHz, 23°C, C₆D₆) δ 6,27 (td, 1H, J₁=11,37 Hz, J₂=5,56 Hz, CHLi-CH=CH₂), 4,22 (d, 1H, J=5,56 Hz, CHLi-CH=CH₂), 2,73-2,83 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂), 2,00 (s, 12H, NMe₂ de TMEDA), 1,98 (s, 4H, NCH₂ de TMEDA), 1,90 (d, 2H, J=11,37 Hz, CHLi-CH=CH₂), 1,60-1,70 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂); ¹³C (50 MHz, 23°C, C₆D₆) δ 133,67 (CHLi-CH=CH₂), 96,54 (CHLi-CH=CH₂), 56,92 (NCH₂ de TMEDA), 54,24 (N(CH₂CH₂)₂), 52,40 (CHLi-CH=CH₂), 46,09 (NMe₂ de TMEDA), 24,23 (N(CH₂CH₂)₂).

Preparación e investigación por NMR del compuesto iniciador de polimerización de amina I4

Reacción de difenilalilamina P3 con n-BuLi/TMEDA

5 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se mezcló n-BuLi seco (0,050 g/0,78 mmol; el disolvente hexano se retiró a presión reducida) con 0,081 g (0,70 mmol) de TMEDA contenido en 0,6 ml de C₆D₆. Después se añadieron a temperatura ambiente 0,150 g (0,70 mmol) de difenilalilamina P3.

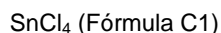
El espectro de ¹H-NMR realizado 10 minutos después de completarse el procedimiento de preparación descrito anteriormente mostró 90% de formación de sal de alil-litio, aducto con TMEDA.

El nivel de conversión se mantuvo a 90% cuando la mezcla de reacción final se calentó hasta 55 °C durante una hora según una segunda medida por ¹H-NMR.

10 ¹H-NMR (200 MHz, 23°C, C₆D₆) δ 7,39-7,45 (m, 4H, o-H de Ph), 7,09-7,18 (m, 4H, m-H de Ph), 6,72-6,81 (m, 2H, p-H de Ph), 6,21 (dd, 1H, J₁=12,12 Hz, J₂=5,81 Hz, CHLi-CH=CH₂), 4,58 (d, 1H, J=5,81 Hz, CHLi-CH=CH₂), 1,92 (d, 2H, J=12,12 Hz, CHLi-CH=CH₂), 1,77 (s, 12H, NMe₂ de TMEDA), 1,70 (s, 4H, NCH₂ de TMEDA); ¹³C (50 MHz, 23°C, C₆D₆) δ 148,61, 128,87, 121,07, 120,15 (carbonos aromáticos), 133,44 (CHLi-CH=CH₂), 87,41 (CHLi-CH=CH₂), 56,65 (NCH₂ de TMEDA), 45,85 (NMe₂ de TMEDA), 31,90 (CHLi-CH=CH₂).

15 Agentes modificadores de acoplamiento

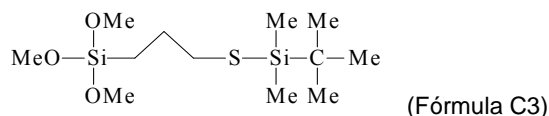
El agente de acoplamiento C1 se representa por la Fórmula C1. El tetracloruro de estaño (C1) se adquirió en Aldrich.



El agente de acoplamiento C2 se representa por la Fórmula C2. El tetrametóxido de silicio (C2) se adquirió en Aldrich.

20 $\text{Si}(\text{OMe})_4 \text{ (Fórmula C2)}$

El agente de acoplamiento C3 se representa por la Fórmula C3, y se preparó como sigue.



Ruta de preparación 1 (C3):

25 A un matraz Schlenk de 100 ml se le cargaron 25 ml de tetrahidrofurano (THF), 79,5 mg (10 mmoles) de hidruro de litio, y posteriormente, 1,80 g (10 mmoles) de gamma-mercaptopropil-trimetoxisilano [Silquest A-189] de la Cromton GmbH. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente, y otras dos horas a 50 °C. Después se disolvió terc-butildimetilclorosilano (1,51 g (10 mmoles)) en 10 g de THF, y después la disolución resultante se añadió gota a gota al matraz Schlenk. Precipitó cloruro de litio. La suspensión se agitó durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, y otras dos horas a 50 °C. El disolvente THF se retiró a vacío.

30 Después se añadió ciclohexano (30 ml). El precipitado blanco se separó posteriormente por filtración. El disolvente ciclohexano se retiró a vacío (a presión reducida). La disolución líquida incolora resultante mostró ser 99% pura por GC, y por lo tanto no fue necesaria ninguna purificación adicional. Se obtuvo un rendimiento de 2,9 g (9,2 mmoles) de agente de acoplamiento modificado I.

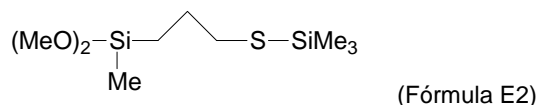
Ruta de preparación alternativa 2 (C3):

35 A un matraz Schlenk de 100 ml se le cargaron 1,80 g (10 mmoles) de gamma-mercaptopropil-trimetoxisilano [Silquest A-189] de la Cromton GmbH, 25 ml de tetrahidrofurano (THF), y posteriormente, 0,594 g (11 mmoles) de metanolato de sodio (NaOMe) disuelto en 10 ml de THF. La mezcla de reacción se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente. Después, se disolvió terc-butildimetilclorosilano (1,51 g (10 mmoles)) en 10 g de THF, y después la disolución resultante se añadió gota a gota al matraz Schlenk. Precipitó cloruro de sodio. La suspensión se agitó durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, y durante otras dos horas a 50 °C. El disolvente THF se retiró a vacío. Después se añadió ciclohexano (30 ml). El precipitado blanco se separó posteriormente por filtración. El disolvente ciclohexano se retiró a vacío (a presión reducida). La disolución líquida incolora resultante mostró ser 89% pura por GC. La purificación adicional consistió en una destilación fraccionada, y se obtuvo un rendimiento de 2,2 g (7,2 mmoles) de agente de acoplamiento modificado C3.

45

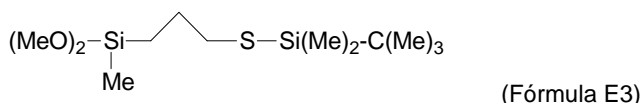
Agentes modificadores de extremos de cadena

El agente de modificación de extremos de cadena E2 se representa por la Fórmula E2, y se preparó como sigue.



5 Se cargó un matraz Schlenk de 250 ml con 100 g de ciclohexano, 8,6 g (85 mmoles) de trietilamina, y 14,4 g (79,8 mmoles) de gamma-mercaptopropil(metil)dimetoxisilano de la ACBR GmbH. Se diluyó trimetilclorosilano (17,4 g (160 mmoles)) con 50 g de ciclohexano, y después la disolución resultante se añadió gota a gota al matraz Schlenk. Inmediatamente, precipitó cloruro de trietilamonio blanco. La suspensión se agitó durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, y durante otras tres horas a 60 °C. El precipitado blanco se separó posteriormente por filtración. La disolución incolora resultante se destiló a vacío para dar 17,2 g (68,1 mmoles) de agente de modificación terminal E2.

10 El agente de modificación de extremos de cadena E3 se representa por la Fórmula E3, y se preparó como sigue.

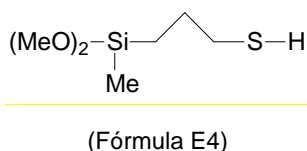


15 La preparación del agente de modificación de extremos de cadena E3 se realizó como se describe para el agente de acoplamiento modificado C3 anterior, excepto que en ambas rutas de preparación, el gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano citado [10 mmoles; Silquest A-189], de la Cromton GmbH, fue reemplazado por gamma-mercaptopropil(metil)dimetoxisilano (10 mmoles) de la ABCR GmbH.

Si la preparación del modificador de extremos de cadena E3 se realiza según la "ruta de preparación 1", se obtuvo un rendimiento de 2,7 g (9,3 mmoles) de compuesto E3.

20 Si la preparación del modificador de extremos de cadena E3 se realiza según la "ruta de preparación 2", se obtuvo un rendimiento de 2,3 g (7,9 mmoles) de compuesto E3.

El agente de modificación de extremos de cadena E4 se representa por la Fórmula E4, y se adquirió en Aldrich.



Homopolimerización de 1,3-butadieno

25 A) Preparación del compuesto iniciador de polimerización de amina

Procedimiento de preparación del compuesto iniciador de polimerización de amina a partir del compuesto precursor del iniciador de polimerización de amina para la aplicación en una polimerización aniónica de 1,3-butadieno.

30 La reacción se realizó en una atmósfera inerte en una caja seca. El n-butil-litio (7,76 g (18,19 mmoles)), como una disolución al 15% en peso en hexano, se mezcló con 2,12 g (18,19 mmoles) de TMEDA. Después, la disolución amarilla pálida se añadió gota a gota a una disolución de 18,19 mmoles del compuesto precursor del iniciador de polimerización de amina (alilamina terciaria) en 5 ml de ciclohexano. La disolución de reacción cambió de naranja a rojo oscuro. La mezcla de reacción se agitó a TA durante una hora, y después se añadió, sin purificación adicional, a una disolución de 1,3-butadieno en ciclohexano, para iniciar la polimerización del butadieno. En todos los casos, se formó un polibutadieno de bajo Mw (Mw~Mn~1000).

35

Tabla 9: componentes de la polimerización de butadieno y condiciones de polimerización

| Precursor del iniciador | Masa del precursor del iniciador (g) | Cantidad individual del precursor del iniciador, n-BuLi y TMEDA (mmoles) | Solubilidad del compuesto iniciador de polimerización de amina en disolvente ciclohexano | Solubilidad del compuesto iniciador polar en disolución en una atmósfera de argón o nitrógeno a temperatura ambiente |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|--|
| N-Alilpirrolidina P8 | 2,03 | 18,19 | buena | >24 h |
| N-Alilpiperidina P10 | 2,28 | 18,19 | buena | >24 h |
| N-Alil-4-piperidino piperidina P6 | 3,79 | 18,19 | buena | >24 h |
| Diocetilalilamina P5 | 5,12 | 18,19 | buena | >24 h |
| Difenilalilamina P3 | 3,80 | 18,19 | buena | >24 h |

B) Preparación de polibutadieno de bajo peso molecular

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de vidrio de 2 l, de doble pared, equipado con unidad termoestática, que se purgó con nitrógeno antes de la adición del disolvente ciclohexano, los compuestos iniciadores de polimerización de amina, el monómero de 1,3-butadieno, y opcionalmente, agentes modificadores de extremos de cadena. El disolvente ciclohexano (400 g) se añadió al reactor a temperatura ambiente. Después, el reactor de polimerización se ajustó a una temperatura de 55 °C, y se agitó el disolvente. Después se inyectó al recipiente de polimerización una disolución de 18,19 mmoles de un compuesto iniciador de polimerización de amina preparado por separado. Se dejó en agitación el reactor durante varios minutos, a fin de alcanzar una temperatura media de 55 °C, y después se añadió 1,3-butadieno (10 g) para iniciar la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante un periodo que varió entre 60 y 140 minutos, a una temperatura de 55 °C.

Para la terminación del procedimiento de polimerización, la disolución del polímero se retiró del recipiente de polimerización a un recipiente independiente. El polímero fue estabilizado con "0,1 g de IRGANOX 1520". Después, la disolución de polímero resultante se secó a vacío durante 8 horas a 55 °C, formando un aceite pegajoso incoloro a marrón pálido. Los polibutadienos fueron caracterizados usando espectroscopía ¹H-NMR y CI MS. Los detalles acerca de las condiciones de polimerización y polímeros de bajo peso molecular se resumen en la tabla a continuación.

Tabla 10: Condiciones de polimerización

| Iniciador | Tiempo de reacción (min) | Conversión de monómero ¹ (% en peso) | Unidades de mon. medias | Mw |
|--|--------------------------|---|-------------------------|------|
| Sal de Li de N-alil pirrolidina, aducto con TMEDA | 60 | 100 | 11 | 708 |
| Sal de Li de N-alil piperidina, aducto con TMEDA | 60 | 100 | 15 | 937 |
| Sal de Li de N-alil-4-piperidinopiperidina, aducto con TMEDA | 77 | 81 | 19 | 1236 |
| Sal de Li de dioctilalil amina, aducto con TMEDA | 60 | 100 | 8 | 714 |
| Sal de Li de difenilalil amina, aducto con TMEDA | 140 | 33 | 4 | 426 |
| Sal de Li de N-alil pirrolidina, aducto con TMEDA | 60 | 100 | 13 | 1035 |

¹ La conversión de monómero se midió como contenido de polímero sólido que representa el peso de polímero después de la retirada del disolvente de polimerización y componentes volátiles potencialmente disponibles.

Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno (Ejemplos 1-33)

Las co-polimerizaciones se realizaron en un reactor de acero de 20 litros, de doble pared, que se purgó primero con nitrógeno antes de la adición del disolvente orgánico, los monómeros, el compuesto coordinador polar, el compuesto iniciador u otros componentes. El reactor de polimerización se estabilizó a 60 °C, a menos que se indique de otro

modo. Después se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente ciclohexano (9000 gramos); monómero butadieno, monómero estireno, tetrametilendiamina (TMEDA), y la mezcla se agitó durante una hora, seguido de valoración con n-butil-litio para retirar trazas de humedad u otras impurezas. El compuesto precursor del iniciador de polimerización de amina se añadió al reactor de polimerización. Posteriormente, se añadió n-butil-litio adicional, para formar in situ el compuesto iniciador de polimerización de amina, y para iniciar la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 80 minutos, no dejando que la temperatura de polimerización excediera de 60 °C. Después de eso, se añadió 0,5% de la cantidad total de monómero butadieno, seguido de la adición del agente de acoplamiento. La mezcla se agitó durante 20 minutos. Posteriormente, se añadió 1,8% de la cantidad total de monómero butadieno, seguido de la adición del modificador de extremos de cadena, a menos que se indique de otro modo. Para la terminación del procedimiento de polimerización, la disolución del polímero se transfirió, después de 45 minutos, a un reactor de acero de doble pared independiente, que contenía 100 ml de etanol, 1,4 g de HCl concentrado (concentración 36%), y 5 g de IRGANOX 1520 como estabilizador para el polímero. Esta mezcla se agitó durante 15 minutos. La disolución del polímero resultante se purificó después con vapor durante una hora para retirar el disolvente y otros volátiles, y se secó en una estufa a 70 °C durante 30 minutos, y después adicionalmente durante uno a tres días, a temperatura ambiente.

La composición polimérica resultante y varias de sus propiedades se resumen en las Tablas 14 y 15 a continuación. A menos que se indique de otro modo, las cantidades se expresan en mmoles. Los ejemplos preparados bajo condiciones de polimerización idénticas (en el mismo reactor de polimerización, en el mismo día, por el mismo operador) son designadas con letras idénticas adyacentes al número de Ejemplo (p.ej. 1A, 2A).

El uso de un guión "-" en las tablas a continuación indica que no se añadió constituyente. La abreviatura "N.M." quiere decir que no se tomó ninguna medida, o que el dato correspondiente no fue disponible.

Tabla 14: Composición de los Ejemplos - cantidades de reactivos para la polimerización

| Ej. | Precursor del iniciador de polim. de amina (P) (mmol) | Agente de acoplamiento (mmol) | Modificador de extrem. de cadena modificado (mmol) | butadieno (mol) | estireno (mol) | TMEDA (mol) | n-butil-litio (I1) o iniciador de amina (I2) (mol) |
|-----|---|-------------------------------|--|-----------------|----------------|-------------|--|
| 5B | (-) 0 | (C1) 0,461 | (E2) 5,188 | 14,58 | 2,017 | 10,37 | (I2) 10,18 |
| 6B | (-) 0 | (C1) 1,340 | (E2) 14,969 | 42,63 | 5,881 | 30,336 | (I1) 17,869 |
| 7C | (-) 0 | (C2) 0,717 | (-) 0 | 12,37 | 2,165 | 10,056 | (I1) 2,548 |
| 9C | (-) 0 | (C2) 0,717 | (E3) 1,718 | 12,43 | 2,158 | 10,056 | (I1) 2,540 |
| 8C | (P1) 2,509 | (C2) 0,715 | (E3) 1,718 | 12,41 | 2,158 | 10,056 | (I1) 2,554 |
| 10D | (-) 0 | (C2) 0,309 | (-) 0 | 12,49 | 2,171 | 8,206 | (I1) 1,889 |
| 11D | (P1) 2,048 | (C2) 0,307 | (E3) 1,797 | 12,46 | 2,169 | 8,296 | (I1) 2,041 |
| 12E | (-) 0 | (C1) 0,314 | (E3) 3,726 | 13,00 | 1,808 | 8,920 | (I1) 4,454 |
| 13E | (P2) 2,217 | (C1) 0,314 | (E3) 5,263 | 12,97 | 1,801 | 8,890 | (I1) 6,045 |
| 14E | (P3) 4,435 | (C1) 0,311 | (E3) 3,725 | 12,99 | 1,801 | 8,890 | (I1) 5,662 |
| 12G | (-) 0 | (C1) 0,314 | (E3) 3,726 | 13,00 | 1,808 | 8,920 | (I1) 4,454 |
| 19G | (P5) 4,435 | (C1) 0,309 | (E3) 3,725 | 12,97 | 1,802 | 8,920 | (I1) 4,459 |
| 20G | (P6) 4,435 | (C1) 0,311 | (E3) 3,725 | 12,98 | 1,800 | 8,920 | (I1) 4,466 |
| 22H | (P7) 6,125 | (C1) 0,459 | (-) 0 | 14,58 | 2,017 | 10,384 | (I1) 6,125 |
| 23H | (-) 0 | (C1) 0,467 | (-) 0 | 14,70 | 2,032 | 10,483 | (I1) 6,182 |
| 12I | (-) 0 | (C1) 0,314 | (E3) 3,726 | 13,00 | 1,808 | 8,920 | (I1) 4,454 |
| 20I | (P6) 4,435 | (C1) 0,311 | (E3) 3,725 | 12,98 | 1,800 | 8,920 | (I1) 4,466 |
| 19I | (P5) 4,435 | (C1) 0,309 | (E3) 3,725 | 12,97 | 1,802 | 8,920 | (I1) 4,459 |
| 24I | (P8) 4,435 | (C1) 0,312 | (E3) 3,725 | 12,94 | 1,800 | 8,920 | (I1) 4,461 |
| 25J | (-) 0 | (C1) 0,295 | (E3) 3,629 | 12,981 | 1,803 | 8,708 | (I1) 4,351 |
| 26J | (P9) 2,217 | (C1) 0,306 | (E3) 3,725 | 12,97 | 1,803 | 8,920 | (I1) 4,471 |

ES 2 439 669 T3

| | | | | | | | |
|-----|-------------|------------|-------------|--------|-------|--------|------------|
| 25K | (-) 0 | (C1) 0,295 | (E3) 3,629 | 12,981 | 1,803 | 8,708 | (I1) 4,351 |
| 27K | (P2) 2,217 | (C1) 0,314 | (E3) 5,263 | 12,97 | 1,801 | 8,890 | (I1) 6,045 |
| 14K | (P3) 4,435 | (C1) 0,311 | (E3) 3,725 | 13,00 | 1,801 | 8,890 | (I1) 5,662 |
| 25N | (-) 0 | (C1) 0,314 | (E3) 3,726 | 13,00 | 1,808 | 8,920 | (I1) 4,454 |
| 33N | (P10) 4,433 | (C3) 0,487 | (E3) 3,970 | 13,06 | 1,811 | 8,936 | (I1) 4,686 |
| 34N | (-) 0 | (C3) 0,493 | (E3) 3,750 | 13,08 | 1,814 | 8,9355 | (I1) 4,390 |
| 13O | (P2) 2,217 | (C1) 0,314 | (E3) 5,263 | 12,97 | 1,801 | 8,890 | (I1) 6,045 |
| 35O | (P2) 2,217 | (C1) 0,309 | (E4) 5,219 | 12,93 | 1,799 | 9,081 | (I1) 6,336 |
| 36O | (P2) 2,217 | (C1) 0,301 | (C2) 5,151 | 12,64 | 1,758 | 8,779 | (I1) 6,025 |
| 20P | (P6) 4,435 | (C1) 0,311 | (E3) 3,725 | 12,98 | 1,800 | 8,920 | (I1) 4,466 |
| 37P | (P6) 4,435 | (C1) 0,310 | (E4) 3,7133 | 12,93 | 1,801 | 8,950 | (I1) 5,098 |
| 38P | (P6) 4,435 | (C1) 0,302 | (C2) 3,666 | 12,73 | 1,773 | 8,842 | (I1) 5,299 |

C1 = TTC Tetracloruro de estaño

C2 = TMS tetrametoxisilano

Tabla 15: Caracterizaciones de los polímeros

| Ejemplo | Mw [g/mol] | Mn [g/mol] | Mp1 [g/mol] | Tasa de acoplam. ^A [%] | Viscosidad Mooney* [MU] | Viscosidad Mooney** [MU] | Contenido de vinilo ^B [%p] | Contenido de estireno ^C [%p] |
|---------|---------------|---------------|----------------|---|-------------------------------|--------------------------------|---|--|
| 5B | 509520 | 276444 | 269498 | 36,0 | 61,6 | (-) | 63,9 | 20,9 |
| 6B | 449898 | 298731 | 246991 | 45,8 | 65,2 | (-) | 61,4 | 21,0 |
| 7C | 782991 | 455724 | 464461 | 39,0 | 113,6 | 54,4 | 62,5 | 25,5 |
| 9C | 847115 | 505909 | 489238 | 44,7 | 116,6 | 61,2 | 62,5 | 25,3 |
| 8C | 803958 | 484128 | 464461 | 43,5 | 121,0 | 59,2 | 61,8 | 25,3 |
| 10D | 799875 | 508358 | 585712 | 21,2 | 90,5 | 68,6 | 61,5 | 25,3 |
| 11D | 794239 | 489926 | 592886 | 20,9 | 90,0 | 68,9 | 61,7 | 25,2 |
| 12E | 448941 | 307714 | 294845 | 26,1 | 61,2 / 62,8 | (-) | 62,2 | 21,1 |
| 13E | 483411 | 258859 | 299106 | 28,7 | 72,4 | (-) | 62,6 | 21,2 |
| 14E | 455605 | 301405 | 298130 | 24,5 | 61,5 | (-) | 63,2 | 21,3 |
| 12G | 448941 | 307714 | 294845 | 26,1 | 61,2 / 62,8 | (-) | 62,2 | 21,1 |
| 19G | 445373 | 302833 | 292073 | 24,7 | 60,9 | (-) | 62,7 | 21,1 |
| 20G | 466940 | 320788 | 301100 | 25,9 | 64,6 | (-) | 62,6 | 21,2 |
| 22H | 391623 | 246269 | 256423 | 27,4 | 58,7 | (-) | 63,7 | 20,7 |
| 23H | 386563 | 258043 | 234278 | 29,7 | 41,1 | (-) | 63,6 | 20,65 |
| 12I | 448941 | 307714 | 294845 | 26,1 | 61,2 / 62,8 | (-) | 62,2 | 21,1 |
| 20I | 466940 | 320788 | 301100 | 25,9 | 64,6 | (-) | 62,6 | 21,2 |
| 19I | 445373 | 302833 | 292073 | 24,7 | 60,9 | (-) | 62,7 | 21,1 |
| 24I | 455034 | 315382 | 304103 | 23,6 | 66,4 | (-) | 62,3 | 21,2 |
| 25J | 424745 | 295890 | 286671 | 23,9 | 60,7 | (-) | 62,8 | 21,2 |
| 26J | 442175 | 311838 | 291063 | 24,7 | 60,0 | (-) | 62,0 | 21,3 |
| 25K | 424745 | 295890 | 286671 | 23,9 | 60,7 | (-) | 62,8 | 21,2 |

| | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|-------|-------------|-----|------|-------|
| 27K | 483411 | 258859 | 299106 | 28,7 | 72,4 | (-) | 62,6 | 21,2 |
| 14K | 455605 | 301405 | 298130 | 24,5 | 61,5 | (-) | 63,2 | 21,3 |
| 12N | 448941 | 307714 | 294845 | 26,1 | 61,2 / 62,8 | (-) | 62,2 | 21,1 |
| 33N | 367436 | 288161 | 298083 | 18,5 | 60,7 | (-) | 63,7 | 21,23 |
| 34N | 494901 | 361276 | 291557 | 49,1 | 82,1 | (-) | 62,1 | 21,25 |
| 13O | 483411 | 258859 | 299106 | 28,7 | 72,4 | (-) | 62,6 | 21,2 |
| 35O | 508838 | 295995 | 295047 | 30,18 | 64,7/62,6 | (-) | 62,7 | 21,4 |
| 36O | 960344 | 445067 | 300307 | 70,2 | 133 | (-) | 61,9 | 21,5 |
| 20P | 466940 | 320788 | 301100 | 25,9 | 64,6 | (-) | 62,6 | 21,2 |
| 37P | 452113 | 324837 | 303203 | 24,54 | 65,8 | (-) | 63,0 | 21,4 |
| 38P | 676198 | 474901 | 299202 | 77,5 | 100,4/99,7 | (-) | 62,8 | 21,3 |

* Viscosidad Mooney de calidad exenta de aceite

** Viscosidad Mooney de calidad conteniendo aceite TDAE

A: determinado por SEC

5 B: el contenido de vinilo es el del contenido de la unidad 1,2-polibutadieno del copolímero final, y se determina por espectroscopía IR

C: contenido de estireno del copolímero final, y se determina por espectroscopía IR

Composiciones poliméricas

10 Se prepararon composiciones poliméricas combinando y componiendo los constituyentes enumerados en la Tabla 16, en un mezclador Banbury de 350 cm³, y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Los datos del procedimiento de vulcanización y las propiedades físicas para cada ejemplo de composición se proporcionan en las Tablas 24 y 25.

Tabla 16: Composición polimérica usando los polímeros 22H, 23H, 12I, 19I a 20I, 24I, 25J, 26J, 14K, 25K, 27K, 16L, 12N₂, 33N₂ 20P, 37P y 38P

| Componentes | | Cantidad (phr) ^h |
|---|---|-----------------------------|
| Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno butadieno en solución) | | 100 |
| IRB 7 | negro de humo de ref. internacional, Sid Richardson | 50 |
| Ácido esteárico ^e | | 1,5 |
| Óxido de cinc ^f | | 3,0 |
| Ablandador (aceite aromático) | DAE ^d | 5,0 |
| Azufre ^{c,g} | | 1,75 |
| CBS ^{c,d} | | 1,0 |

a mezcla en 2 etapas, Brabender 350S, mezclador Interno Banbury

15 b N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, Vulcacit CZ/EG Lanxess AG)

c Segunda fase (sistema de curado)

d Enerdex 65, Hansen & Rosenthal KG

e Cognis GmbH

f Grillo-Zinkoxid GmbH

g Solvay AG

h Basado en el peso del copolímero de estireno butadieno

5 Se prepararon composiciones poliméricas adicionales combinando y componiendo los constituyentes enumerados a continuación en la Tabla 17, en un mezclador Banbury de 350 cm³, y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Los datos del procedimiento de vulcanización y las propiedades físicas para cada ejemplo de composición se proporcionan en las Tablas 20 y 21.

Tabla 17: Composición polimérica usando los polímeros 12-15E, 12G, 19-20G, 33N₁, 34N₁, 13O, 35O y 36O

| Componentes | | Cantidad (phr) ⁿ |
|---|---|-----------------------------|
| Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno butadieno en solución) | | 80,0 |
| 1,4-Polibutadieno de alto cis | Buna cis 132-Schkopau ^m | 20,0 |
| Sílice precipitada | Ultrasil 7000GR ^f | 80,0 |
| Silano | NXT Silane ^f | 9,7 |
| Ácido esteárico ^l | | 1,0 |
| Sistema estabilizante Cera protectora al ozono Antiozonante | Antilux 654 ^h Dusantox ^g 6PPD | 1,5 2,0 |
| Oxido de cinc ^k | | 2,5 |
| Ablandador (Aceite) | TDAE ^e | 20,0 |
| Azufre ^{a,l} | | 1,4 |
| CBS ^{b,d} | | 1,5 |
| DPG ^{c,d} | | 1,5 |

a mezcla en 2 etapas, Brabender 350S, mezclador Interno Banbury

b N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, Vulcacit CZ/EG Lanxess AG)

10 c Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG

d Segunda fase (sistema de curado)

e VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG

f Evonic

g N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencenodiamina, Duslo a.s.

15 h Cera protectora a la luz y el ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

i Momentive

j Cognis GmbH

k Grillo-Zinkoxid GmbH

l Solvay AG

20 m Dow Olefinverbund GmbH

n Basado en la suma del peso del copolímero de estireno butadieno y 1,4-polibutadieno de alto cis

25 Se prepararon composiciones poliméricas adicionales combinando y componiendo los constituyentes enumerados a continuación en la Tabla 18, en un mezclador Banbury de 350 cm³, y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Los datos del procedimiento de vulcanización y las propiedades físicas para cada ejemplo de composición se proporcionan en las Tablas 20 y 21.

Tabla 18: Composición polimérica usando los polímeros 5B-6B

| Componentes | | Cantidad (phr) ⁿ |
|---|--|--------------------------------|
| Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno butadieno en solución) | | 80,0 |
| 1,4-Polibutadieno de alto cis | Buna cis 132-Schkopau ^m | 20,0 |
| Sílice precipitada | Ultrasil 7000GR ^f | 80,0 |
| Silano | NXT Silane ^l | 9,7 |
| Ácido esteárico ^l | | 1,0 |
| Sistema estabilizante Cera protectora al ozono Antiozonante | Antilux 654 ^h Dusantox ^g 6PPD | 1,5 2,0 |
| Óxido de cinc ^k | | 2,5 |
| Ablandador (Aceite) | DAE ^e | 20,0 |
| Azufre ^{d,l} | | 1,4 |
| CBS ^{b,d} | | 1,5 |
| DPG ^{c,d} | | 1,5 |

a mezcla en 2 etapas, Brabender 350S, mezclador Interno Banbury

b N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, Vulcacit CZ/EG Lanxess AG)

c Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG

5 *d* Segunda fase (sistema de curado)

e Enerdex 65, Hansen & Rosenthal KG

f Evonic

g N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-benzenodiamina, Duslo a.s.

h Cera protectora a la luz y el ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

10 *i* Momentive

j Cognis GmbH

k Grillo-Zinkoxid GmbH

l Solvay AG

m Dow Olefinverbund GmbH

15 *n* Basado en la suma del peso del copolímero de estireno butadieno y 1,4-polibutadieno de alto cis

Se prepararon composiciones poliméricas adicionales combinando y componiendo los constituyentes enumerados a continuación en la Tabla 19, en un mezclador Banbury de 350 cm³, y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Los datos del procedimiento de vulcanización y las propiedades físicas para cada ejemplo de composición se proporcionan en las Tablas 22 y 23.

20

Tabla 19: Composición polimérica usando los polímeros 7C-9C, 10D y 11D

| Componentes | | Cantidad (phr) ^g |
|---|---|-----------------------------|
| Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno butadieno en solución) | | 117,5 |
| 1,4-Polibutadieno de alto cis | Buna cis 132-Schkopau ^f | 20,0 |
| Sílice precipitada | U7000GR ^e | 80,0 |
| Silano | NXT Silane ^e | 9,7 |
| Ácido esteárico ^e | | 1,0 |
| Sistema estabilizante Cera protectora al ozono Antiozonante | Dusantox ^e 6 PPD Antilux 654 ^e | 2,0 1,5 |
| Óxido de cinc ^e | | 2,5 |
| Azufre ^{d,e} | | 1,4 |
| CBS ^{b,d} | | 1,5 |
| DPG ^{c,d} | | 1,5 |

a mezcla en 2 etapas, Brabender 350S, mezclador Interno Banbury

b N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, Vulcacit CZ/EG Lanxess AG)

c Difenilguanidina, Vulcacit D, Lanxess AG

5 d Segunda fase (sistema de curado)

e Especificación detallada, véase la Tabla 4

f Dow Olefinverbund GmbH

g Basado en la suma del peso del copolímero de estireno butadieno y 1,4-polibutadieno de alto cis

Tabla 20: Datos del procedimiento de vulcanización y propiedades de la composición vulcanizada polimérica que contiene sílice

10

| Ejemplo | Mooney compuesto [Mu] | TS 1 [min] | TS 2 [min] | TC 50 [min] | TC 90 [min] | TC 95 [min] | Acumulac. de calor [°C] | Abrasión DIN 0,5 kg de carga [mm] |
|------------------|-----------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 5B ₁ | 65,3 | 3,2 | 4,4 | 6,5 | 16,0 | 21,2 | - | - |
| 6B ₁ | 69,4 | 2,8 | 3,5 | 5,1 | 14,3 | 20,1 | 100,4 | 83 |
| 12E | 66,2 | 3,4 | 4,0 | 5,6 | 14,8 | 20,4 | - | - |
| 13E | 71,9 | 3,5 | 4,2 | 5,9 | 15,3 | 20,8 | 93,9 | 97 |
| 14E | 74,3 | 3,5 | 4,1 | 5,9 | 15,4 | 20,8 | 100,1 | 89 |
| 12G | 71,0 | 3,6 | 4,4 | 6,3 | 15,5 | 20,8 | - | 105 |
| 19G | 73,6 | 3,7 | 4,6 | 6,5 | 15,9 | 21,0 | - | 96 |
| 20G | 75,7 | 3,7 | 4,6 | 6,4 | 15,0 | 21,3 | - | 104 |
| 33N ₁ | 85,4 | 3,3 | 4,2 | 5,9 | 14,6 | 19,9 | 86,3 | 99 |
| 34N ₁ | 84,7 | 3,2 | 4,2 | 6,0 | 14,7 | 20,1 | 93,2 | 98 |
| 13O | 84,7 | 3,5 | 4,2 | 5,9 | 15,3 | 20,8 | 93,9 | 97 |
| 35O | 84,7 | 3,4 | 4,1 | 5,9 | 15,6 | 20,8 | - | 90 |
| 36O | 71,2 | 3,1 | 3,9 | 5,7 | 15,7 | 21,2 | - | 101 |

ES 2 439 669 T3

Tabla 21: Propiedades de la composición vulcanizada polimérica que contiene sílice

| Ejemplo | Alargamiento a la rotura [%] | Resisten. a la tracción [MPa] | Módulo 300 [MPa] | Tan δ a -10°C | Tan δ a 0°C | Tan δ a 60°C | Temp. a Tan δ max [°C] |
|------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------|-------------|--------------|------------------------|
| 5B ₁ | 467 | 20,9 | 10,3 | 0,5626 | 0,2872 | 0,093 | -20 |
| 6B ₁ | 503 | 20,7 | 9,1 | 0,4572 | 0,2534 | 0,1049 | -22 |
| 12E | 498 | 20,4 | 9,2 | 0,4958 | 0,2461 | 0,1093 | -20 |
| 13E | 484 | 20,4 | 9,7 | 0,5214 | 0,2581 | 0,1062 | -20 |
| 14E | 452 | 19,1 | 9,5 | 0,5352 | 0,2642 | 0,1062 | -20 |
| 12G | 447 | 16,6 | 8,6 | 0,5185 | 0,2600 | 0,1104 | -20 |
| 19G | 488 | 19,1 | 8,7 | 0,5316 | 0,2588 | 0,1034 | -20 |
| 20G | 471 | 18,2 | 9,1 | 0,5206 | 0,2549 | 0,1040 | -20 |
| 33N ₁ | 414 | 17,4 | 10,1 | 0,5544 | 0,2612 | 0,0894 | -20 |
| 34N ₁ | 465 | 20,2 | 10,5 | 0,4958 | 0,2546 | 0,1014 | -20 |
| 13O | 484 | 20,4 | 9,7 | 0,5214 | 0,2581 | 0,1062 | -20 |
| 35O | 464 | 17,6 | 9,3 | 0,455 | 0,267 | 0,1290 | -22 |
| 36O | 462 | 18,3 | 9,7 | 0,493 | 0,270 | 0,1140 | -20 |

Tabla 22: Datos del procedimiento de vulcanización y propiedades de la composición vulcanizada polimérica que contiene sílice

| Ejemplo | Mooney compuesto [Mu] | TS 1 [min] | TS 2 [min] | TC 50 [min] | TC 90 [min] | TC 95 [min] | Acumul. de calor [°C] | Abrasión DIN 0,5 kg de carga [mm] |
|---------|-----------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 7C | 67,2 | 3,7 | 4,7 | 6,3 | 12,9 | 17,5 | 96,0 | 146 |
| 9C | 76,8 | 3,8 | 4,8 | 6,5 | 12,5 | 16,9 | - | 118 |
| 8C | 77,9 | 3,7 | 4,8 | 6,4 | 12,4 | 16,7 | 89,5 | 113 |
| 10D | 79,1 | 3,0 | 3,6 | 5,0 | 11,6 | 17,0 | 99,3 | 118 |
| 11D | 87,8 | 3,2 | 4,1 | 5,6 | 11,8 | 17,0 | 87,7 | 110 |

5

Tabla 23: Propiedades de la composición vulcanizada polimérica que contiene sílice

| Ejemplo | Alargamiento a la rotura [%] | Resistencia a la tracción [MPa] | Módulo 300 [MPa] | Tan δ a -10°C | Tan δ a 0°C | Tan δ a 60°C | Temp. a Tan δ max [°C] |
|---------|------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------|-------------|--------------|------------------------|
| 7C | - | 21,8 | 5,9 | 0,399 | 0,248 | 0,128 | -24 |
| 9C | 602 | 21,7 | 7,3 | 0,424 | 0,246 | 0,111 | -24 |
| 8C | 608 | 22,2 | 7,7 | 0,430 | 0,247 | 0,106 | -24 |
| 10D | 620 | 20,5 | 6,7 | 0,342 | 0,223 | 0,121 | -26 |
| 11D | 616 | 21,5 | 7,0 | 0,384 | 0,232 | 0,106 | -24 |

ES 2 439 669 T3

Tabla 24: Datos del procedimiento de vulcanización y propiedades de la composición vulcanizada polimérica que contiene negro de humo

| Ejemplo | Mooney compuesto [Mu] | TS 1 [min] | TS 2 [min] | TC 50 [min] | TC 90 [min] | TC 95 [min] | Acumulación de calor [°C] | Abrasión DIN 0,5 kg de carga [mm] |
|------------------|-----------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------|-----------------------------------|
| 22H | 83,3 | 4,4 | 6,7 | 9,2 | 17,6 | 21,8 | 117,7 | 155 |
| 23H | 81,9 | 4,4 | 6,8 | 9,2 | 17,5 | 21,7 | 117,1 | 160 |
| 12I | 114,4 | 4,3 | 5,5 | 7,4 | 14,3 | 17,9 | 88,5 | 143 |
| 19I | 113,4 | 4,4 | 5,3 | 6,9 | 13,3 | 16,8 | 86,6 | 148 |
| 20I | 117,2 | 4,0 | 5,1 | 6,7 | 12,8 | 16,4 | 86,7 | 129 |
| 24I | 115,2 | 4,4 | 6,0 | 8,0 | 14,7 | 18,4 | 86,6 | 144 |
| 25J | 119,6 | 4,7 | 6,2 | 8,3 | 15,3 | 18,9 | - | 142 |
| 26J | 116,7 | 4,8 | 6,3 | 8,3 | 15,4 | 19,2 | - | 148 |
| 25K | 118,4 | 4,6 | 6,2 | 8,3 | 15,2 | 19,0 | - | 145 |
| 27K | 113,0 | 4,8 | 6,1 | 7,8 | 14,7 | 18,6 | - | 150 |
| 14K | 115,5 | 4,8 | 6,2 | 8,2 | 15,2 | 18,9 | - | 145 |
| 12N ₂ | 118,1 | 4,8 | 6,3 | 8,5 | 15,9 | 19,6 | - | 147 |
| 33N ₂ | 125,5 | 4,8 | 6,3 | 8,2 | 15,1 | 18,8 | - | 148 |
| 20P | 117,2 | 4,0 | 5,1 | 6,7 | 12,8 | 16,4 | 86,7 | 129 |
| 37P | 112,8 | 4,6 | 6,0 | 8,0 | 14,9 | 18,7 | - | - |
| 38P | 115,2 | 3,9 | 5,5 | 7,4 | 14,4 | 18,3 | - | - |

Tabla 25: Propiedades de la composición vulcanizada polimérica que contiene negro de humo

| Ejemplo | Alargamiento a la rotura [%] | Resistencia a la tracción [MPa] | Módulo 300 [MPa] | Tan δ a -10°C | Tan δ a 0°C | Tan δ a 60°C | Temp. a Tan δ max [°C] |
|------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------|-------------|--------------|------------------------|
| 22H | 548 | 22,0 | 10,1 | - | 0,4189 | 0,1497 | -12 |
| 23H | 500 | 20,0 | 10,2 | - | 0,4174 | 0,1614 | -12 |
| 12I | 368 | 17,6 | 14,1 | 1,1498 | 0,6192 | 0,0997 | -10 |
| 19I | 412 | 20,9 | 13,9 | 1,1969 | 0,6382 | 0,0962 | -10 |
| 20I | 400 | 21,4 | 14,3 | 1,1749 | 0,6473 | 0,0938 | -10 |
| 24I | 382 | 19,6 | 14,2 | 1,1299 | 0,6405 | 0,0976 | -10 |
| 25J | 392 | 19,3 | 13,5 | 1,2134 | 0,5941 | 0,0907 | -10 |
| 26J | 394 | 18,7 | 13,1 | 1,1719 | 0,6588 | 0,0888 | -8 |
| 25K | 384 | 19,4 | 14,0 | 1,1421 | 0,5869 | 0,0930 | -10 |
| 27K | 390 | 19,0 | 13,6 | 1,2389 | 0,6545 | 0,0899 | -10 |
| 14K | 402 | 21,2 | 14,5 | 1,1444 | 0,6422 | 0,0905 | -10 |
| 12N ₂ | 360 | 18,3 | 14,3 | 1,1446 | 0,6063 | 0,0939 | -10 |
| 12N | 360 | 18,3 | 14,3 | 1,1446 | 0,6063 | 0,0939 | -10 |
| 33N ₂ | 377 | 20,0 | 14,9 | 1,1668 | 0,6779 | 0,0923 | -8 |
| 20P | 400 | 21,4 | 14,3 | 1,1749 | 0,6473 | 0,0938 | -10 |
| 37P | 395 | 20,7 | 14,3 | 1,1435 | 0,5985 | 0,1000 | -10 |
| 38P | 422 | 21,3 | 14,1 | 1,1095 | 0,5730 | 0,1105 | -10 |

Una aplicación importante de la presente invención es la producción de composiciones poliméricas elastoméricas que tienen valores "Tan δ a 60 °C" más bajos, valores "Tan δ a 0 °C" más altos, o valores "Tan δ a -10 °C" más altos. Si uno de los tres valores, que se refieren a la rodadura de un neumático, al rendimiento de agarre en mojado de un neumático, o al rendimiento de agarre en hielo de un neumático, es mejorado, los otros dos valores, así como otras propiedades físicas, tales como la resistencia a la abrasión y la procesabilidad, no deben ser negativamente impactados para mejorar las propiedades de rendimiento clave del neumático. Las bandas de rodadura de neumáticos preparadas a partir de composiciones poliméricas que tienen valores "Tan δ a 60 °C" más bajos tienen una correspondiente resistencia a la rodadura más baja, mientras que los que tienen valores "Tan δ a 0 °C" más altos tienen mejores propiedades de derrape en mojado correspondientes, mientras que los que tienen valores "Tan δ a -10 °C" más altos tienen mejores propiedades de agarre en hielo correspondientes.

A fin de demostrar la formación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina a partir de compuestos precursores de iniciadores de polimerización de amina y un compuesto hidrocarbilo-alcalino, se pusieron en contacto tres compuestos precursores, P1, P10 y P3, con n-butil-litio. La formación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, I2, I3 e I4, se demostró por espectroscopía ^1H y ^{13}C . Después se prepararon diferentes compuestos iniciadores de polimerización a partir de compuestos precursores de iniciadores de polimerización de amina, P8, P10, P6, P5 y P3, y n-butil-litio (véase la Tabla 9). Posteriormente, los compuestos iniciadores formados se usaron para la preparación de polímeros de bajo peso molecular, para demostrar la capacidad de los compuestos iniciadores formados de activar y polimerizar monómeros de butadieno (véase la Tabla 10). La estructura de los restos en la "posición alfa" de macromoléculas poliméricas lineales alfa-modificadas/omega-modificadas, o en los extremos de los brazos del polímero de las macromoléculas poliméricas alfa-modificadas/ramificadas-modificadas, se deriva de la estructura del (de los) compuesto(s) iniciador(es) de amina, y corresponde a la Fórmula 1A a 1F de la primera composición polimérica según la invención.

Se ha descubierto que la combinación de los compuestos iniciadores, agentes modificadores de acoplamiento, y modificadores de extremo de cadena, cada uno como se describe en la presente memoria, forman vulcanizados poliméricos modificados con una excelente pérdida de energía por histéresis baja, medida como una valor bajo del Tan delta a 60 °C; propiedades de agarre mejoradas en una superficie mojada, medidas por Tan delta a 0 °C; propiedades de agarre mejoradas en una superficie helada, medidas por Tan delta a -10 °C; y acumulación de calor reducida del vulcanizado tras tensión mecánica. En comparación con una preparación polimérica tradicional, los procedimientos inventivos que combinan lo siguiente, (A) compuestos iniciadores de polimerización de amina, con (B) agentes de acoplamiento, y con (C) un compuesto modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano, proporciona un grado aumentado de modificación del polímero, y un rendimiento mejorado en el correspondiente vulcanizado polimérico.

Se ha descubierto que los polímeros modificados que comprenden restos según la Fórmula 1A a 1F (formados a partir de los compuestos iniciadores de polimerización de amina citados anteriormente según la Fórmula 1G a 1L), en comparación con los agentes modificadores de acoplamiento (descritos en la presente memoria), y modificadores de extremos de cadena (descritos en la presente memoria), forman polímeros con una pérdida de energía por histéresis reducida, medida como un valor bajo del Tan delta a 60 °C; propiedades de agarre mejoradas (resistencia al derrape en mojado mejorada) en una superficie mojada, medidas como Tan delta a 0 °C; propiedades de agarre mejoradas en una superficie helada, medidas como Tan delta a -10 °C; y acumulación de calor del vulcanizado reducida tras tensión mecánica.

Se ha descubierto que los compuestos iniciadores inventivos especificados más adelante, en combinación con los agentes modificadores de acoplamiento (descritos en la presente memoria), y modificadores de extremos de cadena (descritos en la presente memoria) producen polímeros con tasas de acoplamiento aumentadas. Una tasa de acoplamiento aumentada disminuye beneficiosamente el riesgo de pegajosidad del polímero. Además, una tasa de acoplamiento aumentada disminuye la viscosidad de la disolución del polímero, y por lo tanto permite una concentración de polímero más alta en el disolvente de polimerización, y da como resultado un aumento en el rendimiento de producción del polímero. Los compuestos iniciadores inventivos según la Fórmula 1J a 1L (restos de polímero modificado derivados según la Fórmula 1D a 1F) comprenden un grupo E divalente seleccionado del grupo que consiste en: (i) un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), que está sustituido con al menos uno de los siguientes grupos: grupo amina terciaria y grupo $\text{R}^{39}\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{SiN}$, donde R^{39} , R^{40} y R^{41} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$), y aralquilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$); (ii) un átomo de oxígeno; (iii) un átomo de azufre; (iv) $\text{N-CHR}^8\text{-CR}^9\text{=C(M)R}^{10}$, $\text{N-CHR}^8\text{-C(M)=CHR}^{10}$ o $\text{N-C(M)R}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$; (v) $\text{N-CHR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$; (vi) un grupo H-N; y (vii) un grupo $\text{R}^{36}\text{R}^{37}\text{R}^{38}\text{SiN}$, donde R^{36} , R^{37} y R^{38} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$), y aralquilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$).

También se ha descubierto que los siguientes compuestos iniciadores, en combinación con los agentes modificadores de acoplamiento (descritos en la presente memoria), y modificadores de extremos de cadena (descritos en la presente memoria) producen polímeros con tasas de acoplamiento aumentadas. Los compuestos iniciadores inventivos según la Fórmula 1G a 1I (restos de polímero modificado derivados según la Fórmula 1A a 1C) comprenden lo siguiente: a es el número 2, y b es el número cero; y R^6 se selecciona de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), que está sustituido con al menos uno de los siguientes grupos: grupo amina terciaria, grupo $\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{R}^{47}\text{Si}$, o grupo $(\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{R}^{47}\text{Si})_2\text{N}$, donde R^{45} , R^{46} y R^{47} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$), y aralquilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$); y R^6 se selecciona preferiblemente de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_5$).

También se ha descubierto que los siguientes compuestos iniciadores, en combinación con los agentes modificadores de acoplamiento (descritos en la presente memoria), y modificadores de extremos de cadena (descritos en la presente memoria) producen polímeros con tasas de acoplamiento aumentadas. Los compuestos iniciadores inventivos según la Fórmula 1G a 1I (restos de polímero modificado derivados según la Fórmula 1A a 1C) comprenden lo siguiente: a es el número 1, y b es el número 1; R^7 se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno (H), fenilo (C_6H_5); $-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$; y $-SiR^{51}R^{52}R^{53}$, donde R^{51} , R^{52} y R^{53} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}), y aralquilo (C_7-C_{18}); y R^6 se selecciona del grupo que consiste en: (i) alquilo (C_1-C_{18}), que está sustituido con al menos uno de los siguientes grupos: grupo amina, grupo $R^{45}R^{46}R^{47}Si-$, o grupo $R^{45}R^{46}R^{47}Si$ -amina, donde R^{45} , R^{46} y R^{47} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}), y aralquilo (C_7-C_{18}); (ii) hidrógeno (H); y (iii) $-SiR^{36}R^{37}R^{38}$, donde R^{36} , R^{37} y R^{38} se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}), y aralquilo (C_7-C_{18}).

Por ejemplo, el polímero modificado inventivo 20I preparado usando un iniciador inventivo, de acuerdo con la invención, tuvo una tasa de acoplamiento de 25,9 por ciento, mientras que los polímeros modificados 19I y 24I (ejemplos comparativos), preparados ambos usando un compuesto iniciador correspondiente a la patente de EE.UU. 5.502.131, tuvieron tasas de acoplamiento de 24,7 y 23,9 por ciento, respectivamente. Se usó el mismo agente modificador de acoplamiento y el mismo modificador de extremos de cadena en cada ejemplo con letra mayúscula idéntica (p.ej. I). También, el polímero modificado 13E, preparado usando un iniciador inventivo, tuvo una tasa de acoplamiento de 28,7 por ciento, mientras que el polímero modificado 14E (ejemplo comparativo), preparado usando un compuesto iniciador correspondiente a la patente de EE.UU. 5.502.131, tuvo una tasa de acoplamiento de sólo 24,5 por ciento. También, el polímero modificado 20G, preparado usando un iniciador inventivo, tuvo una tasa de acoplamiento de 25,9 por ciento, mientras que el polímero modificado 19G (ejemplo comparativo), preparado usando un compuesto iniciador correspondiente a la patente de EE.UU. 5.502.131, tuvo una tasa de acoplamiento de sólo 24,7 por ciento. El Ejemplo 34N no comprende un iniciador de amina.

Como se dijo anteriormente, una aplicación significativa para los polímeros elastoméricos modificados tratados por la invención es su uso en la preparación de composiciones poliméricas elastoméricas, y que se usan específicamente para bandas de rodadura de neumáticos, y que tienen una o más de las siguientes características clave: resistencia a la rodadura reducida, representada por composiciones que tienen valores relativamente más bajos (o reducidos) para el $Tan \delta$ a 60 °C; resistencia al derrape en mojado aumentada, representada por composiciones que tienen valores relativamente más altos para el $Tan \delta$ a 0 °C; agarre en hielo mejorado, representado por composiciones que tienen valores relativamente más altos para el $Tan \delta$ a -10 °C; y/o acumulación de calor del neumático relativamente disminuida. Dependiendo del polímero y de la composición, uno, dos, tres o cuatro de los valores de propiedades mencionados anteriormente pueden ser mejorados, mientras que ninguno de los valores $Tan \delta$ o valor de acumulación de calor anteriores son deteriorados significativamente. La preparación del polímero y las características poliméricas de los polímeros usados para la preparación de composiciones que contienen sílice o negro de humo, y los vulcanizados formados a partir de las mismas, se enuncian en la Tabla 14 y 15. Las formulaciones de composición y vulcanización se enuncian en la Tabla 16, Tabla 17, Tabla 18 y Tabla 19. Como se ilustra en la Tabla 21, se preparan composiciones poliméricas "que contienen sílice" a partir de polímeros exentos de aceite modificados usando compuestos iniciadores de polimerización de amina, agentes de acoplamiento, y compuestos modificadores de extremos de cadena de sulfanilsilano, según la presente invención. Algunos de los compuestos iniciadores de polimerización de amina se prepararon *in situ*, en el reactor de polimerización, a partir de compuestos precursores de iniciadores de polimerización de amina, P1, P2, P3, P4, P5, P6, y n-butil-litio (véanse los polímeros 13E, 14E, 19G y 20G en las series de ensayo E y G en las Tablas 20 y 21, o véanse los polímeros 4630-7 y 4630-8 en las series de ensayo 8C y 11D en las Tablas 22 y 23). El compuesto iniciador de polimerización de amina I2 (véanse los polímeros 1A, 4B y 5B en la Tabla 14) se preparó en un recipiente de reacción independiente a partir de compuestos precursores de iniciadores de polimerización de amina, P1 y n-butil-litio, y se transfirió posteriormente al reactor de polimerización para iniciar la reacción de polimerización. Correspondiendo a la invención, la combinación del compuesto iniciador de polimerización de amina I2 con el agente de acoplamiento C1, y el compuesto de sulfanilsilano E2, en el Ejemplo 5B₁ de la Tabla 21, tuvo valores " $Tan \delta$ a 0 °C" relativamente más altos, " $Tan \delta$ a -10 °C" relativamente más altos, y valores " $Tan \delta$ a 60 °C" relativamente más bajos, en comparación con sus Ejemplos homólogos (designados por las mismas letras B₁, particularmente el Ejemplo de referencia, 6B₁), preparados sin usar un compuesto iniciador de polimerización de amina. De manera similar, la combinación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, preparados a partir del precursor P2 o P3 y n-butil-litio, con el agente de acoplamiento C1, y con el compuesto modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano E3, en el Ejemplo 13E y 14E de la Tabla 21, tuvo valores " $Tan \delta$ a 0 °C" relativamente más altos, " $Tan \delta$ a -10 °C" relativamente más altos, y valores " $Tan \delta$ a 60 °C" relativamente más bajos, en comparación con sus Ejemplos homólogos (designados por las mismas letras E, particularmente el Ejemplo de referencia, 12E y 15E), preparados sin usar un compuesto iniciador de polimerización de amina. La resistencia a la tracción, el módulo 300 y el alargamiento a la rotura de los Ejemplos de vulcanizados de compuestos poliméricos modificados citados fueron mejorados, o al menos no deteriorados significativamente.

Como se muestra en la Tabla 20, la acumulación de calor durante la deformación dinámica del vulcanizado es reducida, o está en un intervalo comparable, mediante el uso de los polímeros modificados tratados por la invención. Se cree que la reducción de la "acumulación de calor" del polímero mejora la durabilidad de la composición

resultante, y aumenta la elasticidad global. La resistencia a la tracción y el módulo 300 no son deteriorados en comparación con el polímero de referencia, sugiriendo la formación de una red polimérica estable con una resistencia más alta bajo tensión mecánica. Aunque los valores de “alargamiento a la rotura” son reducidos ligeramente, son aún muy aceptables considerando los mejorados valores $\tan \delta$.

5 La Tabla 20 también muestra que los tiempos de inducción (TS) y tiempos para curado (TC) son comparables con polímeros no modificados, y por tanto, las composiciones poliméricas correspondientes tienen buena procesabilidad.

La Tabla 23 ilustra composiciones poliméricas “que contienen sílice” que se preparan a partir de polímeros extendidos con aceite, modificados usando compuestos iniciadores de polimerización de amina, agentes de acoplamiento y modificadores de extremos de cadena de sulfanilsilano, según la presente invención. Correspondiendo con la invención, la combinación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, preparados a partir del precursor P1 y n-butil-litio, con el agente de acoplamiento C1 o C2, y con el compuesto modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano E3, en el Ejemplo 8C de la Tabla 23, tuvo valores “ $\tan \delta$ a -10 °C” relativamente más altos, y valores “ $\tan \delta$ a 60 °C” relativamente más bajos, estando los valores “ $\tan \delta$ a 0 °C” en el mismo intervalo, en comparación con sus Ejemplos homólogos (designados por la misma letra C, particularmente el Ejemplo de referencia, 9C), preparados sin usar un compuesto iniciador de polimerización de amina. La resistencia a la tracción, el módulo 300 y el alargamiento a la rotura, de los Ejemplos de vulcanizados de compuestos poliméricos modificados citados (véase la Tabla 23) fueron mejorados, o al menos no deteriorados significativamente. El Ejemplo de referencia 9C, sin embargo, muestra valores “ $\tan \delta$ a 60 °C” y “ $\tan \delta$ a 0 °C” mejorados, cuando se comparan con el ejemplo de referencia 7C, que se preparó sin usar un compuesto iniciador de polimerización de amina ni compuesto modificador de extremos de cadena. Por consiguiente, la elección correcta, y el tipo de componentes modificadores, incluyendo beneficiosamente compuesto iniciador de polimerización de amina, agente de acoplamiento y modificador de extremos de cadena, conducen a una mejora de la resistencia a la rodadura, el agarre en mojado y el agarre en hielo de los vulcanizados poliméricos modificados.

Además, con respecto al vulcanizado “SSBR modificado-sílice, exento de aceite”, la combinación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, preparados a partir del precursor P2 o P3 y n-butil-litio, con el agente de acoplamiento C1, y con el compuesto modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano E3, en el Ejemplo 13E y 14E de la Tabla 20, tuvo una acumulación de calor relativamente más baja, en comparación con sus ejemplos homólogos (Ejemplo 15E), preparados sin usar un compuesto iniciador de polimerización de amina.

Además, con respecto al vulcanizado “SSBR modificado-sílice, extendido con aceite”, la combinación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, preparados a partir del precursor P1 y n-butil-litio, con el agente de acoplamiento C2, y con el compuesto modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano E3 en el Ejemplo 8C y 11D de la Tabla 22, tuvo una acumulación de calor relativamente más baja, en comparación con sus ejemplos homólogos (Ejemplo 7C y Ejemplo 10D), preparados sin usar un compuesto iniciador de polimerización de amina.

Los beneficios de la tecnología mencionados anteriormente se encontraron en composiciones poliméricas modificadas que contenían negro de humo también.

Correspondiendo con la invención, la combinación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, preparados a partir del precursor P5, P6 o P1 y n-butil-litio, con el agente de acoplamiento C1, y con el compuesto modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano E3, en el Ejemplo 19I y 20I de la Tabla 25, tuvo valores de “ $\tan \delta$ a 0 °C” relativamente más altos, valores de “ $\tan \delta$ a -10 °C” relativamente más altos y “ $\tan \delta$ a 60 °C” relativamente más bajos, en comparación con sus Ejemplos homólogos (designados por la misma letra I, particularmente el Ejemplo de referencia, 12I), preparados sin usar un compuesto iniciador de polimerización de amina. La resistencia a la tracción, el módulo 300 y el alargamiento a la rotura de los Ejemplos de “vulcanizados poliméricos modificados” fueron mejorados, o al menos no deteriorados significativamente.

Además, con respecto al vulcanizado “SSBR modificado-negro de humo, exento de aceite”, la combinación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, preparados a partir del precursor P5, P6 o P1 y n-butil-litio, con el agente de acoplamiento C1, y con el compuesto modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano E3 en el Ejemplo 19I y 20I de la Tabla 24, tuvo valores de acumulación de calor en el vulcanizado bajos, en comparación con sus Ejemplos homólogos (designados por la misma letra I, particularmente el Ejemplo de referencia, 12I), preparados sin usar un compuesto iniciador de polimerización de amina.

Un grupo polar ya unido a una cadena polimérica impacta negativamente a menudo sobre la adición de otra molécula que comprende un grupo polar. El descubrimiento de las propiedades de rendimiento de los vulcanizados beneficiosamente mejoradas, particularmente la excelente pérdida de energía por histéresis baja, las propiedades de agarre mejoradas sobre una superficie mojada o helada y la reducida acumulación de calor en el vulcanizado tras tensión mecánica, indican que los polímeros vivos que comprenden grupos amina formados a partir de compuestos iniciadores de polimerización de amina, preparados a partir de compuestos precursores de iniciadores de polimerización de amina P1, P3, P5, P6, P8 y P10 y n-butil-litio, no impiden ni el acoplamiento eficaz del polímero usando los agentes de acoplamiento C1, C2 o C3 ni una modificación de extremos de cadena eficaz usando el agente de modificación de extremos de cadena E2 o E3. La aplicación de agentes de modificación de extremos de cadena alternativos conduce a menudo a propiedades de rendimiento de los vulcanizados deterioradas.

5 Por ejemplo, con respecto al vulcanizado "SSBR modificado-negro de humo, exento de aceite", la combinación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, preparados a partir del precursor P6 y n-butil-litio, con el agente de acoplamiento C1, y con el compuesto modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano E3, en el Ejemplo 20P de la Tabla 25, tuvo un bajo valor $\text{Tan } \delta$ a 60 °C del vulcanizado y un valor $\text{Tan } \delta$ a -10 °C más alto, en comparación con sus Ejemplos homólogos (designados por la misma letra P, particularmente los Ejemplos de referencia 37P y 38P), preparados usando compuestos modificadores de extremos de cadena alternativos E4 o el agente de acoplamiento C2 para modificación de extremos de cadena del polímero.

10 Además, con respecto al vulcanizado "SSBR modificado-sílice, exento de aceite", la combinación de los compuestos iniciadores de polimerización de amina, preparados a partir del precursor P2 y n-butil-litio, con el agente de acoplamiento C1, y con el compuesto modificador de extremos de cadena de sulfanilsilano E3, en el Ejemplo 13O de la Tabla 21, tuvo un bajo valor $\text{Tan } \delta$ a 60 °C del vulcanizado y un valor $\text{Tan } \delta$ a -10 °C más alto, en comparación con sus Ejemplos homólogos (designados por la misma letra O, particularmente los Ejemplos de referencia 35O y 36O), preparados usando compuestos modificadores de extremos de cadena alternativos E4 o el agente de acoplamiento C2 para modificación de extremos de cadena del polímero.

15 Es particularmente ventajoso que los beneficios mencionados anteriormente se encontraran generalmente tanto con composiciones poliméricas "que contienen negro de humo" como con composiciones poliméricas "que contienen sílice".

20 Además, es ventajoso que los beneficios mencionados anteriormente se encontraran cuando, según la invención, se usaran polímeros modificados "exentos de aceite" y polímeros modificados "extendidos con aceite" como fuente del polímero en composiciones poliméricas "que contienen negro de humo" y "que contienen sílice".

REIVINDICACIONES

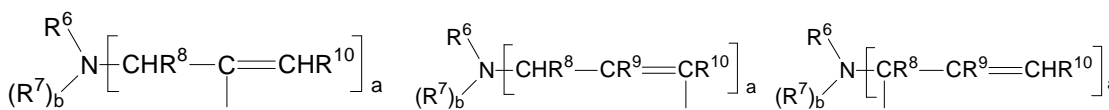
1. Una composición que comprende un polímero modificado, que comprende:

al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada que comprende al menos una de las estructuras (ib1), (ib2), (ib3) o (ib4); y

5 al menos una macromolécula polimérica modificada lineal que comprende al menos una de las estructuras (iib1) o (iib2);

en donde la al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada y la al menos una macromolécula polimérica modificada lineal, cada una, independientemente, comprenden además al menos un grupo amina seleccionado del grupo que consiste en:

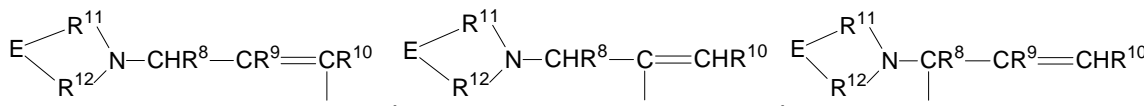
10 formulas (1A-1F):



Fórmula 1A

Fórmula 1B

Fórmula 1C



Fórmula 1D

Fórmula 1E

Fórmula 1F

15 y combinaciones de las mismas;

donde,

N es un átomo de nitrógeno;

C es átomo de carbono;

H es un átomo de hidrógeno;

20 E es al menos divalente, y se selecciona del grupo que consiste en: a) un alquilo (C₁-C₁₈), que puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina, R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si- o grupo R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si-amina; arilo (C₆-C₁₈); aralquilo (C₇-C₁₈); b) un átomo de oxígeno (O); c) un átomo de azufre (S); d) N-CHR⁸-CR⁹=CR¹⁰; e) N-CHR⁸-C=CHR¹⁰; f) N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰; g) N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰; h) un grupo H-N; i) un grupo amina terciaria; y j) un grupo R⁴²R⁴³R⁴⁴SiN;

25 R³⁹, R⁴⁰ y R⁴¹ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

R⁴², R⁴³ y R⁴⁴ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

30 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈) y -SiR³⁶R³⁷R³⁸; donde alquilo (C₁-C₁₈) puede estar sustituido con un grupo amina, grupo R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si- o grupo (R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si)₂N;

R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

35 R⁴⁵, R⁴⁶ y R⁴⁷ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

R⁷ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, y -SiR⁵¹R⁵²R⁵³;

R⁵¹, R⁵² y R⁵³ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

40 R⁸, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

R¹¹ y R¹² son cada uno al menos divalentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

a es el número 1 o 2;

b es el número 0 o 1; y

5 donde

(ib1) es un átomo de silicio o estaño de valencia cuatro, seleccionado de un grupo que consiste en un grupo (R''')_tM, un grupo (R''')_tM(X)_p, y un grupo M(X)_z-(O)_x-M(X)_z, en donde

M es un átomo de estaño o de silicio;

O es un átomo de oxígeno;

10

X es un átomo de haluro, un grupo alcoxi o un grupo hidroxilo (grupo -OH);

R''' es un grupo alquilo (C₁-C₆);

z es el número 1 o 2;

x es el número cero o uno;

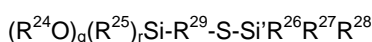
t es el número 0, 1 o 2;

15

p es el número 1 o 2; y

en donde las restantes valencias libres en M están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa;

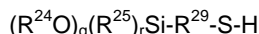
(ib2) es un grupo según la Fórmula 2A:



20

Fórmula 2A

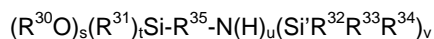
(ib3) es un grupo según la Fórmula 2B:



Fórmula 2B

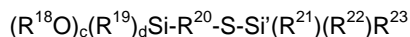
(ib4) es un grupo según la Fórmula 2C:

25



Fórmula 2C

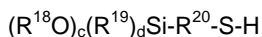
(iib1) es un resto de sulfanilsilano según la Fórmula 4A:



Fórmula 4A

30

(iib2) es un resto de sulfanilsilano según la Fórmula 4B:



Fórmula 4B

en donde,

Si y Si' son cada uno un átomo de silicio;

35

S es un átomo de azufre;

O es un átomo de oxígeno;

R¹⁸ es hidrógeno (H) o alquilo (C₁-C₆);

R¹⁹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

R²⁰ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); donde R²⁰ puede estar sustituido con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, -NO₂, y un tioalquilo;

5 R²¹, R²² y R²³ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

R²⁴ es hidrógeno o alquilo (C₁-C₆);

R²⁵, R²⁶, R²⁷ y R²⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

10 R²⁹ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); donde R²⁹ puede estar sustituido con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, un NO₂, y un tioalquilo;

R³⁰ es hidrógeno (H) o alquilo (C₁-C₆);

15 R³¹, R³², R³³ y R³⁴ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

20 R³⁵ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); donde R³⁵ puede estar sustituido con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un alquilo (C₁-C₄), un alcoxi (C₁-C₄), un arilo (C₇-C₁₆), un aralquilo (C₇-C₁₆), un nitrilo, una amina, -NO₂, y un tioalquilo;

c es un número seleccionado de 0, 1 y 2;

d es un número seleccionado de 0, 1 y 2;

c + d = 2;

q es el número 0 o 1;

25 r es el número 0 o 1;

q + r es 0 o 1;

s es el número 0 o 1;

t es el número 0 o 1;

s + t es 0 o 1;

30 u es el número 0, 1 o 2;

v es el número 0, 1 o 2;

u + v es 2; y

las restantes valencias libres del átomo de silicio de valencia cuatro están cada una enlazadas a una macromolécula polimérica modificada en alfa.

35 2. La composición de la reivindicación 1, en donde el grupo amina se selecciona del grupo que consiste en la Fórmula 1D, Fórmula 1E, y Fórmula 1F.

3. La composición de la reivindicación 2, en donde E se selecciona del grupo que consiste en (i) alquilo (C₁-C₁₈), que está sustituido con un grupo amina que es una amina terciaria, grupo R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si- o grupo R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si-amina; arilo (C₆-C₁₈); aralquilo (C₇-C₁₈); (ii) un grupo amina terciaria; (iii) un grupo R⁴²R⁴³R⁴⁴SiN; (iv) un átomo de oxígeno; (v) un átomo de azufre; (vi) N-CHR⁸-CR⁹=CR¹⁰; (vii) N-CHR⁸-C=CHR¹⁰; (viii) N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰; (ix) N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰; y (x) un grupo H-N.

4. La composición de la reivindicación 2, en donde E es un alquilo (C₁-C₁₈) sustituido con un grupo amina terciaria o grupo R⁴²R⁴³R⁴⁴SiN.

5. La composición de la reivindicación 2, en donde E es un átomo de oxígeno (O) o un átomo de azufre (S).

45 6. La composición de la reivindicación 2, en donde E es N-CHR⁸-CR⁹=CR¹⁰, N-CHR⁸-C=CHR¹⁰, N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰

o $\text{N-CHR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$.

7. La composición de la reivindicación 2, en donde E es un grupo H-N o un grupo $\text{R}^{42}\text{R}^{43}\text{R}^{44}\text{SiN}$.

8. La composición de la reivindicación 1, en donde el grupo amina se selecciona del grupo que consiste en la Fórmula 1A, Fórmula 1B y Fórmula 1C;

5 a es 2;

b es 0; y

R^6 es alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) sustituido con un grupo amina que es una amina terciaria o un grupo $\text{R}^{42}\text{R}^{43}\text{R}^{44}\text{SiN}$.

9. La composición de la reivindicación 1, en donde el grupo amina se selecciona del grupo que consiste en la Fórmula 1A, Fórmula 1B y Fórmula 1C;

10 a es 1;

b es 1;

R^7 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, $\text{-CHR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$, y $\text{-SiR}^{51}\text{R}^{52}\text{R}^{53}$;

R^6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$), aralquilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$), $\text{-SiR}^{36}\text{R}^{37}\text{R}^{38}$, y alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) sustituido con un grupo amina, $\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{R}^{47}\text{Si-}$ o grupo $(\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{R}^{47}\text{Si})_2\text{-amina}$.

15 10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un aceite.

11. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende además una carga.

20 12. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la al menos una macromolécula polimérica modificada ramificada y la al menos una macromolécula polimérica modificada lineal comprenden independientemente cada una una unidad monomérica derivada de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en butadieno, isopreno, estireno, alfa-metilestireno, y combinaciones de los mismos.

13. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende además un polímero seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno, y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno.

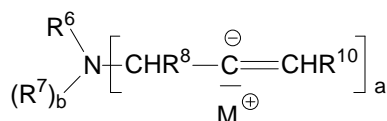
25 14. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el artículo se selecciona del grupo que consiste en un neumático, una banda de rodadura de neumático, una pared lateral de neumático, una carcasa de neumático, una correa, una manguera, un amortiguador de la vibración y un componente de calzado.

30 15. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición vulcanizada que comprende el producto de reacción de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 con una carga o un agente vulcanizante.

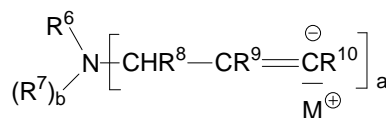
16. El artículo de la reivindicación 15, en donde el artículo se selecciona del grupo que consiste en un neumático, una banda de rodadura de neumático, una pared lateral de neumático, una carcasa de neumático, una correa, una manguera, un amortiguador de la vibración y un componente de calzado.

35 17. Un método para preparar una composición, que comprende:

A) hacer reaccionar un iniciador de polimerización de amina con un monómero en un disolvente de polimerización para formar la Composición A; donde el iniciador de polimerización de amina se selecciona del grupo que consiste en:

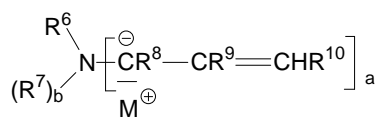


Fórmula 1G,

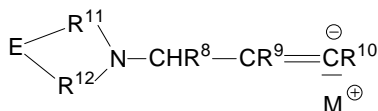


Fórmula 1H,

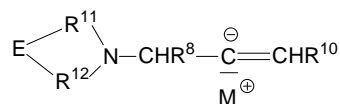
40



Fórmula 1I,

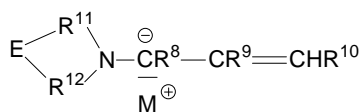


Formula 1J,



Formula 1K,

y



Fórmula 1L,

5

donde

M es litio, sodio o potasio;

N es un átomo de nitrógeno;

10

C es átomo de carbono;

H es un átomo de hidrógeno;

E se selecciona del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), N-CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰, N-CHR⁸-C(M)=CHR¹⁰, N-C(M)R⁸-CR⁹=CHR¹⁰, y N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰;

15

R⁶ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈) y -SiR³⁶R³⁷R³⁸;

R⁷ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), -CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰, y -SiR³⁶R³⁷R³⁸;

donde R³⁶, R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

20

R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en: hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

a es el número 1 o 2; y

b es el número 0 o 1; y

25

el monómero se selecciona del grupo que consiste en butadieno, estireno, isopreno, y combinaciones de los mismos;

B) hacer reaccionar la Composición A con al menos un agente de acoplamiento seleccionado del grupo que consiste en SnCl₄, (R¹)₃SnCl, (R¹)₂SnCl₂, R¹SnCl₃, SiCl₄, (R¹)₃SiCl, (R¹)₂SiCl₂, R¹SiCl₃, Cl₃Si-SiCl₃, Cl₃Si-O-SiCl₃, Cl₃Sn-SnCl₃, Cl₃Sn-O-SnCl₃, Sn(OMe)₄, Si(OMe)₄, Sn(OEt)₄, Si(OEt)₄, (R²⁴O)_q(R²⁵)_rSi-R²⁹-S-Si'R²⁶R²⁷R²⁸ (Fórmula 2A), (R³⁰O)_s(R³¹)_tSi-R³⁵-N(H)_u(Si'R³²R³³R³⁴)_v (Fórmula 2C), y combinaciones de los mismos, para formar la Composición B;

30

donde R_i es un grupo hidrocarbilo;

Si y Si' son átomos de silicio;

S es un átomo de azufre;

N es un átomo de nitrógeno;

35

O es un átomo de oxígeno;

H es un átomo de hidrógeno;

R²⁴ y R³⁰ son independientemente cada uno hidrógeno o alquilo (C₁-C₆);

R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R³¹, R³², R³³ y R³⁴ son los mismos o diferentes, y se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

5 R²⁹ y R³⁵ son cada uno grupos divalentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en un alquiléter di-(C₂-C₂₀) (alquilo-O-alquilo), un arilo (C₆-C₁₈), un alquilarilo (C₇-C₁₈), y un alquilo (C₁-C₁₈); donde cada uno de R²⁹ y R³⁵ puede estar sustituido independientemente con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), una amina, y tioalquilo;

q y s son independientemente el número 2 o 3;

10 r y u son independientemente el número 0 o 1;

q + r = 3; y

u + v = 3.

C) hacer reaccionar la Composición B con al menos un agente modificador de extremos de cadena de Fórmula 4C para formar el polímero modificado:

15
$$(R^{18}O)_c(R^{19})_dSi-R^{20}-S-Si'(R^{21})(R^{22})R^{23}$$

(Fórmula 4C)

donde

Si y Si' son átomos de silicio;

S es azufre;

20 O es oxígeno;

c es un número entero seleccionado del grupo que consiste en 1, 2 y 3;

d es un número entero seleccionado del grupo que consiste en 0, 1 y 2;

c + d = 3;

R¹⁸ es alquilo (C₁-C₆);

25 R¹⁹ se selecciona del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), y aralquilo (C₇-C₁₈);

R²⁰ es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈), y alquilo (C₁-C₁₈); donde R²⁰ puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), y tioalquilo;

30 R²¹, R²² y R²³ se seleccionan independientemente cada uno del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₁₈), alcoxi (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈).