

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 076**

51 Int. Cl.:

C08F 36/06 (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2009 E 09739467 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2271682**

54 Título: **Polímeros de estireno-butadieno con gradiente de estireno y métodos para preparar los mismos**

30 Prioridad:

30.04.2008 US 49171 P

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

06.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAMANN, EVEMARIE y
BARTOSSEK, HAGEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 569 076 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

Polímeros de estireno-butadieno con gradiente de estireno y métodos para preparar los mismos

Campo de la invención

- 5 Se ha descubierto un caucho alto en estireno (SSBR) con una estructura especial, así como el procedimiento para producir este caucho. Esta estructura especial se caracteriza por un gradiente de estireno especial a lo largo de la cadena del polímero, que comprende un contenido de estireno más bajo en ambos extremos de la cadena y un contenido de estireno más alto hacia el centro de la cadena del polímero.

Antecedentes de la invención

- 10 La memoria descriptiva de patente GB 994726 describe un copolímero lineal, derivado de lo siguiente: (A) al menos un dieno que consiste en 1,3-butadieno o isopreno, y (B) al menos un compuesto aromático sustituido con vinilo. El dieno y el compuesto aromático están distribuidos aleatoriamente en el copolímero, y el contenido de dieno del copolímero está caracterizado por (1) una estructura cis-1,4 de al menos 30 por ciento, y una estructura 1,2 no en exceso de 12 por ciento, y donde el dieno es butadieno o piperileno, o (2) una estructura cis-1,4 de al menos 70 por ciento, y una estructura 3,4 no en exceso de 15 por ciento, y sustancialmente sin contenido 1,2, y donde el dieno es isopreno. Se prepara un copolímero elastomérico por un procedimiento de copolimerización que usa un catalizador basado en litio, y debe comprender de 10 a 40 por ciento en peso de compuesto aromático sustituido con vinilo polimerizado. Durante la reacción de copolimerización, la relación de monómeros es mantenida constante mediante adiciones incrementales del monómero de dieno de polimerización más rápida. El copolímero puede ser telomerizado por el monómero de polimerización más lenta continuando la polimerización después de la última adición incremental del monómero de polimerización más rápida.

- 20 La patente europea EP 0530795B1 describe un procedimiento para preparar de manera continua polímeros y copolímeros estrechados que tienen un cambio continuo en la microestructura a lo largo de la cadena principal del polímero. El procedimiento produce polímeros y copolímeros con múltiples temperaturas de transición vítrea de muy pequeña absorción de energía, esto es, sin temperatura de transición vítrea definible. Se describe que los polímeros tienen un extremo de cadena flexible, y que se hacen progresivamente más rígidos a lo largo de la longitud de la cadena.

- 30 La patente europea EP 0530796B1 describe un procedimiento para la copolimerización en dispersión de 35 a 70 por ciento, en peso, de monómero aromático sustituido con vinilo, y 30 a 65 por ciento, en peso, de monómero de dieno conjugado. El procedimiento comprende llevar a cabo la copolimerización en una mezcla de reacción que contiene un medio dispersante líquido de hidrocarburos lineales alifáticos, un sistema catalítico aniónico, y un agente dispersante de copolímeros de bloques, que comprende al menos dos bloques de polímero. Al menos uno de los bloques de polímero es soluble en el medio dispersante, y al menos otro de los bloques de polímero es insoluble en el medio dispersante. Se describe que el agente dispersante actúa para dispersar el copolímero aleatorio de aromáticos sustituidos con vinilo y dienos conjugados, que se forma en presencia del agente dispersante.

- 35 La patente europea EP 0648790B1 describe un procedimiento de polimerización continua para la preparación de un copolímero elástico, por la polimerización aleatoria, en dispersión no acuosa, de una mezcla de 30 a 65 por ciento, en peso, de un monómero de diolefina conjugada, preferiblemente butadieno, y 35 a 70 por ciento, en peso, de un monómero aromático sustituido con vinilo, preferiblemente estireno. La polimerización tiene lugar en un medio dispersante líquido de hidrocarburos lineales alifáticos, con un sistema catalítico iniciador aniónico, en presencia de un agente dispersante copolimérico de bloques, que es preparado continuamente in situ. Al menos un bloque del agente dispersante es preparado de manera continua antes de la reacción de polimerización en dispersión, y un segundo bloque del agente dispersante y un copolímero elástico son preparados de manera continua in situ durante la copolimerización en dispersión. Se describe que el segundo bloque del agente dispersante tiene la estructura polimérica del copolímero elástico producido de manera continua.

- 45 La patente de EE.UU. 6.903.155 B2 describe neumáticos adecuados para soportar cargas pesadas, y el uso de una composición de caucho para formar las bandas de rodadura de tales neumáticos. La composición de caucho comprende lo siguiente: una matriz elastomérica que comprende una mayoría de al menos un elastómero de dieno que tiene, en uno o más de sus extremos de cadena, un grupo funcional, que es activo para el acoplamiento a una carga blanca de refuerzo; una carga de refuerzo que comprende al menos 50 por ciento, en peso, de una carga blanca de refuerzo; y un agente de unión a carga blanca de refuerzo/elastómero de dieno funcionalizado.

- 50 La patente de EE.UU. 3.094.512 describe un procedimiento para preparar copolímeros aleatorios de dienos conjugados y compuestos aromáticos sustituidos con vinilo; un procedimiento para preparar copolímeros aleatorios de 1,3-butadieno/estireno; y un procedimiento para preparar copolímeros de isopreno/estireno. Esta patente describe un procedimiento para producir tales polímeros usando un catalizador de organolitio. El procedimiento comprende cargar a una zona de polimerización, que contiene un catalizador de la fórmula $R(Li)_x$ (R es un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos) y un diluyente hidrocarbonado, un dieno conjugado de 4 a 5 átomos de carbono, y, simultáneamente, un hidrocarburo aromático sustituido con vinilo en el que el grupo vinilo está unido a un átomo de carbono nuclear. Los monómeros

son cargados a una velocidad menor que la velocidad de polimerización normal del sistema, bajo las condiciones empleadas.

La solicitud de patente del Reino Unido GB 2110695A describe copolímeros de estireno-butadieno que tienen un alto contenido de estireno, y se obtienen polimerizando estireno y butadieno en un disolvente hidrocarbonado, en presencia de un compuesto de organolitio, y, si fuera necesario, una base de Lewis, y acoplado después el polímero resultante con un compuesto de haluro de estaño. El copolímero contiene, en su cadena principal, al menos 30 por ciento, en peso, de polímero que tiene enlaces estaño-carbono, y tiene un contenido de estireno unido de más que 25 por ciento, en peso, pero no más que 60 por ciento, en peso, y un contenido de enlaces vinilo, en la porción de butadieno, no menor que 30 por ciento, pero menos que 50 por ciento.

La memoria descriptiva de patente GB 903.331 describe un copolímero aleatorio que contiene no más que 2 por ciento, en peso, de un copolímero de bloques, y que se prepara cargando un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático sustituido con vinilo a una zona de polimerización, que contiene un diluyente hidrocarbonado y un catalizador RLix (donde x es 1 a 4 y R es un radical alifático, cicloalifático o aromático). Los monómeros son cargados a una velocidad menor que la velocidad de polimerización normal, bajo las condiciones empleadas. Los monómeros son añadidos a 1/10 o 1/300 de la carga total por minuto (esto es, dentro de 10 minutos a 5 horas). Los productos tienen una estructura que tiene 5-20 por ciento de vinilo, 30-95 por ciento de cis, y 0-60 por ciento de trans, y pueden ser gomosos o líquidos.

La patente de EE.UU. 6372863B1 describe un procedimiento para sintetizar caucho de estireno butadieno aleatorio que comprende lo siguiente: (1) cargar de manera continua 1,3-butadieno, estireno, un iniciador, y un disolvente en una primera zona de polimerización, (2) dejar que el 1,3-butadieno y el estireno se polimericen, en la primera zona de polimerización, hasta una conversión total de 60 a 90 por ciento, para producir un cemento polimérico que contiene cadenas de estireno-butadieno vivas, (3) cargar de manera continua el cemento polimérico y monómero de 1,3-butadieno adicional en una segunda zona de polimerización, en donde de 20 a 40 por ciento de la cantidad total de 1,3-butadieno cargado es cargado en la segunda zona de polimerización, (4) dejar que la polimerización continúe en la segunda zona de polimerización, hasta una conversión del monómero de 1,3-butadieno de al menos 90 por ciento, en donde la conversión total de estireno y 1,3-butadieno en la segunda zona de polimerización es limitada a un máximo de 95 por ciento, (5) extraer un cemento polimérico de caucho de estireno-butadieno aleatorio que tiene extremos de cadena vivos de la segunda zona de reacción, (6) matar los extremos de cadena vivos en el caucho de estireno-butadieno, y (7) recuperar el caucho de estireno-butadieno aleatorio del cemento polimérico. Las copolimerizaciones en la primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización se llevan a cabo a una temperatura en el intervalo de 70°C a 100°C, y la cantidad de estireno cargado en la primera zona de polimerización es al menos 5 por ciento más que la cantidad total de estireno unido en el caucho.

La patente de EE.UU. 4.845.154 describe copolímeros de compuestos de vinilo aromáticos (por ejemplo, estireno) y diolefinas conjugadas (por ejemplo, butadieno), y que poseen un contenido diferencial del compuesto de vinilo aromático, de tal modo que, en al menos una de las porciones terminales del copolímero, el contenido diferencial muestra un aumento pronunciado y sustancial en la dirección de la extremidad exterior de la porción terminal. Los copolímeros preferidos son copolímeros de estireno-butadieno que tienen un contenido de vinilo de al menos 30 por ciento. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un contenido de estireno que cambia en una porción de no más que 5 por ciento de la cadena del copolímero, de un primer valor a un segundo valor, y donde el segundo valor es al menos 25 puntos en porcentaje mayor que el primer valor, y la porción está presente dentro de una porción 10 por ciento terminal del copolímero.

La memoria descriptiva de patente GB 1387920 describe copolímeros preparados haciendo pasar simultáneamente una mezcla de estireno y butadieno a una zona de reacción, siendo llevada a cabo la polimerización en presencia de un compuesto de organodilitio polimérico (por ejemplo, polibutadieno dilitio), adecuadamente en un medio orgánico.

Durante la reacción, la mezcla de monómeros se añade al recipiente de polimerización a una velocidad al menos tan grande como la velocidad de polimerización, y preferiblemente 5-10 por ciento mayor. El monómero menos reactivo, estireno, se acumula por tanto en la mezcla de reacción, con lo que forma una proporción creciente del polímero hacia los extremos de la cadena, y forma bloques de homopolímero terminales, después del cese de la adición de monómeros, y de la reacción de todo el butadieno.

La patente de EE.UU. 6.521.733 describe un caucho de copolímero de vinilo aromático-dieno conjugado estrechado, un procedimiento para producir el caucho de copolímero, y una composición de caucho que comprende el caucho de copolímero.

La patente de EE.UU. 5.071.920 describe copolímeros de bloques estrechados de monómeros aromáticos de monovinilideno y monómeros de dieno conjugado que tienen un contenido de aromático de monovinilideno polimerizado aislado de 30 a 75 por ciento, derivados hidrogenados de los mismos y un procedimiento para su preparación.

La patente de EE.UU. 5.130.377 describe un copolímero de bloques estrechado de dienos conjugados e hidrocarburos aromáticos sustituidos con vinilo, y un procedimiento para preparar copolímeros de bloques

estrechados.

La patente de EE.UU. 2005/0171290 describe copolímeros de bloques aniónicos de monoalquenilarenos y dienos conjugados, y métodos para preparar tales copolímeros de bloques.

- 5 La patente de EE.UU. 2008/0051510 describe copolímeros de bloques de monoalquenilareno-dieno conjugado-monoalquenilareno estrechados asimétricos no acoplados, y mezclas de tales copolímeros de bloques con polímeros de monoalquenilareno.

La patente de EE.UU. 4.547.560 describe un caucho de copolímero de estireno-butadieno aleatorio.

La patente de EE.UU. 2003/0096891 describe la producción y uso de composiciones de planchas de yeso para paredes y paneles que contienen polímeros de látex de estireno butadieno funcionalizados.

- 10 Hay una necesidad de nuevas formulaciones de caucho que tengan excelentes propiedades de agarre en húmedo/resistencia a la rodadura/desgaste y desgarro. Hay una necesidad adicional de nuevos cauchos que puedan ser producidos de manera económica, sin necesidad de modificadores costosos.

Compendio de la invención

- 15 La invención proporciona un procedimiento para preparar un polímero que comprende unidades monoméricas derivadas de estireno y 1,3-butadieno, comprendiendo dicho procedimiento:

A) añadir menos que 60 por ciento en peso de la cantidad total del butadieno usado en la polimerización a un reactor que comprende la cantidad total de estireno usada en la polimerización, y disolvente;

B) añadir al menos un iniciador al reactor, y dejar que la reacción tenga lugar durante un tiempo t_i ;

- 20 C) añadir la cantidad restante de butadieno al reactor en dos o más adiciones independientes; y en donde para cada adición de butadieno, la cantidad de butadieno posterior añadido, es menor que, o igual a, la cantidad de butadieno añadido en la adición inmediatamente anterior; y

en donde para cada adición de butadieno, el butadieno se añade a lo largo de un tiempo, t_{nc} , y después de cada adición, se deja tener lugar la reacción durante un tiempo, t_{nr} , en donde n es el número de la adición de butadieno, y para cada adición, n es independientemente mayor que, o igual a, 1.

- 25 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero, polímero que comprende unidades monoméricas derivadas de estireno y 1,3-butadieno, y comprende cadenas de polímero no acopladas, y en donde cada cadena de polímero no acoplada tiene un contenido de estireno que es más alto en la región central de la cadena del polímero y más bajo en las regiones terminales de la cadena del polímero, y en donde la diferencia en contenido de estireno en la región central de la cadena del polímero y en ambas regiones terminales de la cadena del polímero es mayor que 1 por ciento en moles, preferiblemente mayor que 5 por ciento en moles, y más preferiblemente mayor que 10 por ciento en moles, en base a los moles totales de estireno polimerizado en la cadena del polímero.
- 30

Breve descripción de los dibujos

- 35 La Figura 1 representa el perfil de estireno diferencial en varios ejemplos de polimerización a lo largo de la cadena del polímero. $M_p = 0$ g/mol caracteriza el extremo de cadena alfa de la cadena del polímero, M_p de aproximadamente 250.000 g/mol es el peso molecular del extremo de cadena omega de la cadena del polímero (Ejemplo 1, Ejemplo 2, Ejemplo 3 y Ejemplo 4).

La Figura 2 representa la incorporación de estireno diferencial en la cadena del polímero, después de cada etapa de adición/polimerización, para varios ejemplos de polimerización (Ejemplo 1, Ejemplo 2, Ejemplo 3 y Ejemplo 4).

Descripción detallada

Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un procedimiento para preparar un polímero que comprende unidades monoméricas derivadas de estireno y 1,3-butadieno, comprendiendo dicho procedimiento:

A) añadir menos que 60 por ciento en peso de la cantidad total del butadieno usado en la polimerización a un reactor que comprende la cantidad total de estireno usado en la polimerización, y disolvente;

- 45 B) añadir al menos un iniciador al reactor, y dejar que la reacción tenga lugar durante un tiempo t_i ;

C) añadir la cantidad restante de butadieno al reactor en dos o más adiciones independientes; y

en donde para cada adición de butadieno, la cantidad de butadieno posterior añadido es menor que, o igual a, la cantidad de butadieno añadido en la adición inmediatamente anterior; y

en donde para cada adición de butadieno, el butadieno es añadido a lo largo de un tiempo, t_{nc} , y después de cada adición, la reacción se deja tener lugar durante un tiempo, t_{nr} , en donde n es el número de la adición de butadieno, y para cada adición, n es independientemente mayor que, o igual a, 1. Aquí, n aumentará en orden consecutivo para cada adición de butadieno posterior.

- 5 En una realización, en la Etapa B, el tiempo, t , oscila de 1 minuto a 30 minutos. En una realización, t_{nc} , para cada adición, oscila independientemente de 1 minuto a 45 minutos.

En una realización, t_{nr} , para cada adición, oscila independientemente de 0 a 45 minutos.

En una realización, la cantidad total de disolvente usado en la polimerización se añade al reactor en la etapa A).

En una realización, en la etapa A), se añade al reactor menos que 50 por ciento en peso del butadieno total.

- 10 En una realización, en la etapa A), se añade al reactor de 0,01 a menos que 60 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 a menos que 50 por ciento en peso del butadieno total.

En una realización, en la etapa C), la cantidad restante del butadieno se añade en tres adiciones independientes.

En una realización, en la etapa C), la cantidad restante del butadieno se añade en cuatro adiciones independientes.

En una realización, en la etapa C), la cantidad restante del butadieno se añade en cinco adiciones independientes.

- 15 En una realización, en la etapa C), la cantidad restante del butadieno se añade en siete adiciones independientes.

En una realización la temperatura de polimerización es de 0°C a 130°C, preferiblemente de 20°C a 110°C. La temperatura de polimerización puede ser determinada desde un electrodo (por ejemplo, un electrodo SPEC) colocado en la solución de polimerización.

En una realización, cada t_{nc} oscila independientemente de 3 minutos a 35 minutos.

- 20 En una realización, el procedimiento no usa un agente de vinilo.

En otra realización, se añade un agente de vinilo al procedimiento. En una realización adicional, el agente de vinilo se añade en la etapa A, antes de la adición de butadieno.

- 25 En una realización, se usa un agente de vinilo, seleccionado del grupo que consiste en tetrahidrofurano, glicoles y aminas. En una realización adicional, el agente de vinilo es tetrametiletilendiamina (TMEDA). En una realización adicional, la relación molar TMEDA a iniciador es de 0,05 mol/mol a 10 mol/mol., preferiblemente de 0,05 mol/mol a 3 mol/mol.

En una realización, $t_{(n-1)r}$ es mayor que un minuto, y n es mayor que, o igual a, 2, y en donde durante el tiempo $t_{(n-1)r}$, se añade un agente de acoplamiento al reactor.

- 30 En una realización, el agente de acoplamiento se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio y alcóxido de silicio, por ejemplo, metóxido de silicio.

En una realización, la velocidad de acoplamiento es de 10 a 49 por ciento, preferiblemente de 15 a 35 por ciento, en base a la masa del polímero final en tanto por ciento en peso y determinada a partir del área de los picos SEC del polímero acoplado en relación al área total usando detección RI.

- 35 En una realización, t^{nr} es mayor que un minuto, y n es mayor que, o igual a, 3, y en donde durante el tiempo t_{nr} , se añade al reactor un agente modificante.

En una realización, el agente modificante (o modificador) se selecciona del grupo que consiste en aminas, amidas, tioglicoles, alcóxidos de silicio (por ejemplo, metóxido de silicio), modificadores de silano-sulfuro.

En una realización, el agente modificante comprende una amida.

- 40 En una realización, la relación molar modificador a iniciador es de 0,05 mol/mol a 3 mol/mol, preferiblemente de 0,3 mol/mol a 1,5 mol/mol.

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

La invención también proporciona un polímero formado a partir de un procedimiento inventivo, y composiciones que comprenden el mismo.

- 45 En una realización, el polímero tiene un contenido de estireno polimerizado de 42 a 62 por ciento en peso, preferiblemente de 44 a 60 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizados, determinado por

1H NMR.

En una realización, el polímero tiene un contenido de estireno polimerizado de 45 a 62 por ciento en peso, preferiblemente de 47 a 60 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizados, determinado por 1H NMR.

- 5 En una realización, el polímero tiene un contenido de butadieno polimerizado de 38 a 58 por ciento en peso, preferiblemente de 40 a 56 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizados, determinado por 1H NMR.

- 10 En una realización, el polímero tiene un contenido de 1,2-butadieno polimerizado de 3 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 5 a 35 por ciento en peso, en base a los moles totales de butadieno polimerizado, determinado por 1H NMR.

En una realización, el polímero tiene una Viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100°C) de 20 a 150, preferiblemente de 40 a 120.

En una realización, el polímero tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 0°C a -45°C, preferiblemente de -5°C a -45°C.

- 15 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero, polímero que comprende unidades monoméricas derivadas de estireno y 1,3-butadieno, y comprende cadenas de polímero no acopladas, y en donde cada cadena de polímero no acoplada tiene un contenido de estireno que es más alto en la región central de la cadena del polímero y más bajo en las regiones terminales de la cadena del polímero, y en donde la diferencia en contenido de estireno en la región central de la cadena del polímero y en ambas regiones terminales de la cadena del polímero es mayor que 1 por ciento en moles, preferiblemente mayor que 5 por ciento en moles, y más preferiblemente mayor que 10 por ciento en moles, en base a los moles totales de estireno polimerizado en la cadena del polímero. Aquí, el contenido de estireno se determina por 1H NMR.
- 20

- 25 Aquí, la región central de la cadena de polímero es de 5 por ciento a 95 por ciento, preferiblemente de 20 por ciento a 70 por ciento, y más preferiblemente de 40 por ciento a 60 por ciento de la cadena del polímero, en base al peso molecular de la cadena del polímero. Por ejemplo, para una región central de 5 a 95 por ciento, si el peso molecular, M , de la cadena del polímero es 300 kg/mol, entonces el extremo de cadena alfa es 0-15 kg/mol, la región central es 15-285 kg/mol, y el extremo de cadena omega es 285-300 kg/mol. El extremo de cadena alfa y el extremo de cadena omega representan las regiones terminales de la cadena.

- 30 En una realización, de 10 a 49 por ciento, preferiblemente de 15 a 35 por ciento (en base a la masa de polímero final en tanto por ciento en peso) del polímero está acoplado, y se determina a partir del área de los picos SEC del polímero acoplado en relación al área total, usando detección RI.

En una realización, el polímero es modificado con un agente modificante (o modificador), seleccionado del grupo que consiste en aminas, amidas, tioglicoles, alcóxidos de silicio (por ejemplo, metóxido de silicio), y modificadores de silano-sulfuro.

- 35 En una realización, el polímero tiene un contenido de estireno polimerizado de 42 a 62 por ciento en peso, preferiblemente de 44 a 60 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizados. Este contenido puede ser determinado por 1H NMR.

En una realización, el polímero tiene un contenido de butadieno polimerizado de 38 a 58 por ciento en peso, preferiblemente de 40 a 56 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizados.

- 40 En una realización, el polímero tiene un contenido de 1,2-butadieno polimerizado de 3 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 5 a 35 por ciento en peso, en base al peso total de butadieno polimerizado.

En una realización, el polímero tiene una Viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100°C) de 20 a 150, preferiblemente de 40 a 120.

- 45 En una realización, el polímero tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 0°C a -45°C, preferiblemente de -5°C a -45°C.

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

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

- 50 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.

En una realización, el artículo es un componente de zapato.

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

5 El polímero inventivo es un caucho de alto estireno (SSBR) con una estructura especial. Esta estructura especial se caracteriza por un gradiente de estireno especial a lo largo de la cadena del polímero, que comprende un contenido de estireno más bajo en ambos extremos de la cadena, y un contenido de estireno creciente hacia el centro de la cadena del polímero. No es necesario que la concentración de estireno más alta esté realmente en el centro de la cadena del polímero o que el aumento del contenido de estireno sea simétricamente en ambos extremos de la cadena.

10 Un contenido de estireno más bajo del SSBR en los extremos de la cadena, y un contenido de estireno más alto dentro de la cadena del polímero, se consiguen cargando a un reactor la cantidad total de estireno junto con disolvente, y preferiblemente la cantidad total de disolvente, y quizás un modificador de vinilo, y sólo una parte del butadieno requerido. La reacción es iniciada por una carga de, por ejemplo, butil-litio, según el peso molecular diana. Después el butadieno restante es cargado al reactor en al menos dos adiciones, que difieren en la cantidad de butadieno, velocidad de alimentación y/o tiempo de reacción.

15 En una realización preferida, esta estructura especial del polímero se consigue mediante un procedimiento de polimerización inventivo, que comprende la carga de la cantidad total de disolvente, la cantidad total de estireno, y sólo una parte del monómero de butadieno total, que comprende menos que 60 por ciento de la cantidad de butadieno total añadido a la reacción de polimerización. Se pueden usar agentes de vinilo (por ejemplo, THF, glicoles, aminas) para ajustar el nivel de vinilo (del dieno), y se cargan típicamente a la mezcla de polimerización inicial (etapa A). La polimerización se inicia de una manera típica con la adición de un iniciador aniónico (por ejemplo, n-butil-litio o s-butil-litio). El butadieno restante se carga después de un cierto tiempo en varias etapas de adición (no menos que 2). Para obtener la distribución en gradiente de estireno a lo largo de la cadena del polímero, cada adición difiere en uno o más de lo siguiente: la cantidad de butadieno cargado al reactor (menor que o igual a la cantidad de butadieno en la adición anterior), la velocidad de alimentación de butadieno, y/o el tiempo de reacción siguiente.

20 La relación de pesos del butadieno que es cargado en la mezcla inicial o de partida depende de la cantidad de agente de vinilo, si hubiera. Algunos agentes de vinilo reaccionan también como aleatorizadores de estireno (por ejemplo, THF, TMEDA). Para polimerizaciones que no usan un agente de vinilo, sólo se añade una porción muy pequeña del butadieno a la mezcla inicial (0,1 a 35 por ciento en peso del butadieno total). La velocidad de polimerización del butadieno es aproximadamente 10 veces más rápida que la velocidad de polimerización del estireno, sin uso de ningún agente de vinilo. Por tanto, el estireno unido al principio de la polimerización está típicamente en un intervalo de 10 a 40 por ciento en peso, en base a la masa total del polímero en esta fase de la polimerización. La cantidad de estireno unido depende de la relación estireno a monómero (estireno y butadieno) presente en la mezcla de partida (etapa A), la temperatura de polimerización, y la relación agente de vinilo a iniciador. Sin ninguna carga adicional de butadieno, la mezcla de reacción se agota en butadieno, y debido al más alto contenido de estireno en la mezcla de reacción, la incorporación de estireno aumenta. La primera adición de butadieno empieza antes de que el estireno se incorpore como bloques, determinado por ¹H NMR sobre muestras de polímero enfriadas de la reacción, o por análisis por cromatografía de gases (butadieno sin reaccionar) sobre la mezcla de reacción, o por FTIR o NIR sobre la mezcla de reacción (butadieno sin reaccionar). El butadieno sin reaccionar libre tiene que ser monitorizado por una de estas técnicas, u otras técnicas conocidas en la técnica.

30 Con una cantidad creciente de agente de vinilo, la carga de butadieno en la mezcla inicial típicamente tiene que ser aumentada hasta 40 a 60 por ciento en peso del butadieno usado total; por ejemplo, cuando se usa TMEDA como agente de vinilo. Sin embargo, típicamente la cantidad del butadieno en la carga inicial es menos que 60 por ciento de la cantidad total de butadieno usado en la polimerización.

35 El momento de inicio de la adición de butadieno cargado a la mezcla de reacción inicial (estireno, butadieno, agente de vinilo, iniciador) en la primera adición (etapa C) depende de lo siguiente: (a) relación de monómeros en la mezcla de reacción de partida, (b) la relación agente de vinilo/iniciador, si se usa algún agente de vinilo, y (c) la temperatura aplicada. También, cuanto más alta es la relación estireno/butadieno de partida en la mezcla de reacción inicial, más temprana es la primera adición de butadieno. Cuanto más alta es la relación agente de vinilo-iniciador, más tardía es la primera adición de butadieno. En la mayoría de los casos, la primera adición de butadieno se añade a la reacción a una temperatura en el intervalo de 55°C a 80°C. La primera adición de butadieno empieza típicamente de 5 a 20 minutos después de la carga del iniciador.

40 Preferiblemente, la primera adición de butadieno y a veces la segunda adición de butadieno se usan para controlar el creciente contenido de estireno en la cadena del polímero disminuyendo el contenido de estireno en la mezcla de monómeros. Las velocidades de alimentación de butadieno en la primera adición y a veces la segunda adición son disminuidas cada una para obtener un contenido de estireno creciente en la cadena del polímero. La velocidad de

alimentación de las últimas una a cuatro adiciones de butadieno se ajustan de tal manera que el contenido de estireno en la nueva parte formada de la cadena del polímero está ahora disminuyendo hacia el extremo de la cadena. Por tanto, la velocidad de carga de butadieno al final llega a ser mayor que, o igual a, la velocidad de crecimiento de las cadenas del polímero, y la diferencia entre la velocidad de alimentación de butadieno y la velocidad de crecimiento de las cadenas de polímero tiene que aumentar muy cuidadosamente durante la polimerización. Debido a la reacción en curso y el agotamiento de monómero resultante, la velocidad de crecimiento global de las cadenas del polímero disminuye. En esta fase de la polimerización, la adición de butadieno da como resultado un exceso de butadieno en la mezcla de reacción, y por tanto, es posible dejar tener lugar la polimerización durante 5 a 15 minutos, después de finalizar la etapa de carga, sin un aumento significativo en el estireno unido en la cadena o formación de unidades monoméricas de bloques de estireno dentro de la cadena del polímero.

La velocidad de alimentación del butadieno se ajusta típicamente al menos dos a cinco veces en la manera descrita para obtener el perfil de estireno diana. El ajuste puede hacerse mediante un cambio continuo de la velocidad de alimentación, o cambiando a una nueva etapa de carga de butadieno con una nueva velocidad de alimentación y cantidad definida. Esta etapa puede ser seguida inmediatamente de una etapa de carga de butadieno, pero también puede haber un cierto tiempo sin carga de butadieno, antes de la siguiente etapa de carga de butadieno.

El polímero vivo resultante puede ser modificado químicamente por modificación y/o acoplamiento de los extremos de la cadena. El modificador de los extremos de la cadena y/o agente de acoplamiento apropiado tiene que ser elegido según la aplicación diana y la carga. Modificadores bien conocidos incluyen, pero no se limitan a, haluros de sulfenilo (véase la patente europea EP1016674, incorporada en la presente memoria por referencia), benzofenona, isocianato, hidroxilmercaptanos (véase la patente europea EP 0464478, incorporada en la presente memoria por referencia), compuestos de acrilamida (véase la patente europea EP0334042, incorporada en la presente memoria por referencia). Especialmente para uso en compuestos de negro de humo modificadores como aminas, amidas, imidas, nitrilos (por ejemplo véase la patente europea EP548799, EP510410, US513271, EP451604, EP180141, US4412041, cada una incorporada en la presente memoria por referencia). Por otra parte se usan silanos especiales, que incluyen, pero no se limitan a, silanos que contienen epoxi, para modificar el extremo de la cadena del polímero para uso en cargas de sílice (por ejemplo, véanse los documentos EP-A-299074, EP-A-102045, EP0447066, EP0692493, cada uno incorporado en la presente memoria por referencia). No obstante, es importante garantizar también durante estas etapas un cierto nivel de butadieno en el sistema de reacción para disminuir el contenido de estireno en el extremo de la cadena del polímero. El acoplamiento y/o modificación del extremo de la cadena puede hacerse como se hace típicamente, después de finalizar la polimerización a una conversión de monómero total de más que 99,7 por ciento. El método más preferido es acoplar el polímero y/o modificar el extremo de cadena del polímero durante el tiempo de reacción de las últimas dos etapas de adición. Una cadena de polímero no acoplada no ha sido acoplada a otra cadena de polímero con un agente de acoplamiento.

Aditivos

En una realización, el polímero es combinado, y hecho reaccionar con, una o más cargas y un agente de vulcanización, opcionalmente, constituyentes adicionales, que incluyen, pero no se limitan a, aceleradores, agentes de acoplamiento, y polímeros elastoméricos no reticulados y no modificados (esto es, polímeros elastoméricos no reticulados convencionales que no han sido hechos reaccionar con un modificador, pero han sido preparados y terminados como es convencional en la técnica).

En una realización, la formulación del polímero contiene una o más cargas, que sirven como agentes de refuerzo. Son ejemplos el negro de humo, sílice, carga de fase dual carbono-sílice, arcilla, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y similares. En una realización, se usa la combinación de negro de humo y sílice, las cargas de fase dual carbono-sílice, o la combinación de carga de fase dual carbono-sílice y negro de humo y/o sílice. El negro de humo es fabricado típicamente mediante un método de horno, y tiene un área superficial específica de adsorción de nitrógeno de 50 a 200 m²/g, y una adsorción de aceite DBP de 80 a 200 ml/100 gramos; por ejemplo, negro de humo de clase FEF, HAF, ISAF o SAF. En una realización, se usa negro de humo de tipo alta aglomeración. En una realización, se añade negro de humo o sílice en una cantidad de 2 a 100 partes en peso, y preferiblemente de 5 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 100 partes en peso, e incluso más preferiblemente de 10 a 95 partes en peso, para 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Una formulación del polímero también puede contener un aceite.

Definiciones

Cualquier intervalo numérico recitado en la presente memoria incluye todos los valores desde el valor más bajo hasta el valor más alto, en incrementos de una unidad, a condición de que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que una propiedad composicional, física u otra, tal como, por ejemplo, peso molecular, índice de fusión, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., están expresamente enumerados en esta memoria descriptiva. Para intervalos que contienen valores que son menores que uno, o que contienen números fraccionales mayores que uno (p.ej., 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, como sea apropiado. Para intervalos que contienen

números de un solo dígito menores que diez (p.ej., 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las combinaciones posibles de valores numéricos desde el valor más bajo hasta el valor más alto enumerados son para ser consideradas como indicadas expresamente en esta solicitud. Los intervalos numéricos han sido recitados, como se discute en la presente memoria, en referencia a viscosidad Mooney, pesos moleculares y otras propiedades.

El término “composición”, como se emplea en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales, que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término “polímero”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero abarca entonces el término homopolímero, empleado usualmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, y el término interpolímero se define a continuación.

El término “interpolímero”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye por tanto copolímeros, empleado usualmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros, y polímeros preparados a partir de más que dos tipos diferentes de monómeros.

Los términos “mezcla” o “mezcla polimérica”, como se emplean en la presente memoria, significan una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede o no ser miscible (no separado en fases a nivel molecular). Tal mezcla puede o no estar separada en fases. Tal mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominios, determinadas a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos x, y otros métodos conocidos en la técnica.

Métodos de ensayo

Cromatografía de exclusión de tamaños para determinar el porcentaje de cadenas de polímero acopladas

El peso molecular, distribución de pesos moleculares y velocidad de acoplamiento (CR) del polímero se midieron cada uno usando Cromatografía de Exclusión de Tamaños (SEC), en base a patrones de poliestireno. Cada muestra de polímero (9-11 mg) se disolvió en 10 ml de tetrahidrofurano para formar una disolución. La disolución se filtró usando un filtro de 0,45 µm. Se alimentó una muestra de 100 µl a una columna de GPC (Hewlett Packard system 1100 con 3 columnas Plgel 10 µm MIXED-B). Se usó detección del Índice de Refracción como detector para analizar el peso molecular. El peso molecular se calculó como poliestireno, en base a la calibración con patrones de poliestireno EasiCal PSI (Easy A y B) de Polymer Laboratories. Dependiendo de la resolución de las columnas, se pueden detectar 2, 3 o 4 picos. El pico con el área más grande corresponde a la cantidad de polímero no acoplado. Se obtuvieron dos a cuatro picos diferentes, dependiendo de la resolución de la columna. A alta resolución, se obtuvieron cuatro picos. El pico más alto con el área más alta representó la cantidad de polímero lineal no acoplado. El peso molecular M_p (PS) significa el peso molecular $M_{w,alta}$ (M_w a la intensidad más alta (cantidad de masa)), el valor de M_w , con la cantidad en masa más alta de moléculas, de este polímero no acoplado lineal, calculado como poliestireno. Los picos más pequeños con pesos moleculares más altos representaron el polímero acoplado. La velocidad de acoplamiento se calcula como la fracción de masa de la suma del área de todos los picos acoplados, correspondiente al polímero acoplado, en base al área total de todos los picos incluyendo el polímero no acoplado.

Análisis gravimétrico para medir la conversión de monómeros

La conversión de monómeros se determinó por medida de la concentración de sólidos de la solución del polímero durante la polimerización. El contenido de sólidos máximo se obtiene a 100% en peso de concentración por $TSC_{max} = (\sum m_{IBd} + \sum m_{ISl}) / (\sum m_{IBd} + \sum m_{ISl} + m_{TMEDA} + m_{NBL} + m_{ciclohexano}) * 100\%$. Una muestra de solución de polímero de aproximadamente 1 g a 10 g, dependiendo de la conversión de monómeros esperada, se extrajo del reactor directamente a un matraz Erlenmeyer de 200 ml llenado con 50 ml de etanol. El peso del matraz Erlenmeyer lleno se determinó antes como “A”, y después de la toma de muestra, como “B”. El polímero precipitado se retiró del etanol por filtración sobre un papel de filtro pesado (papel de filtro Micro-glass, Ø 90 mm, MUNKTELL, peso C), se secó a 140°C, usando un analizador de humedad HR73 (Mettler-Toledo), hasta que se consiguió una masa constante. Se usó el criterio 5. Finalmente, se aplicó un segundo periodo de secado, usando el criterio de apagado 4, para obtener la masa final “D” de la muestra seca sobre el papel de filtro. El contenido de polímero en la muestra se calculó como $TSC = (D-C)/(B-A) * 100\%$. La conversión de monómeros se calculó finalmente como $TSC/TSC_{max} * 100\%$.

Análisis gravimétrico para medir volátiles reducidos

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

1H-NMR

El contenido de vinilo y estireno se midió usando ¹H-NMR, siguiendo ISO 21561-2005, usando un espectrómetro de NMR BRUKER Avance 200, y una sonda Dual de 5 mm. Se usó el CDCl₃/TMS como disolvente, en una relación de pesos de 0,05%/99,95%.

DSC (T_g)

- 5 La temperatura de transición vítrea, T_g, se midió y calculó como se describe en ISO 11357-2 (1999) para T_{mg}, con la excepción de que se usó una velocidad de calentamiento de 10K/min. Se usaron las siguientes condiciones.

Peso de la muestra: aproximadamente 11 mg

Contenedor de muestra: cazoletas de aluminio estándar

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

- 10 Velocidad de calentamiento: 10 K/min

Velocidad de enfriamiento: enfriamiento libre

Gas de purga: 20 ml Ar/min

Agente de enfriamiento: nitrógeno líquido

Método de evaluación: altura a la mitad

- 15 Dispositivo: DSC 2920, de TA-instruments

Viscosidad Mooney ML1+4 (100°C)

La viscosidad Mooney en el polímero (sin carga y sin aceite) se determinó según ASTM D 1646 (2004), con un tiempo de precalentamiento de un minuto, y un tiempo de funcionamiento de rotor de cuatro minutos, a una temperatura de 100°C [ML1+4(100 °C)] en un MV2000 E de Alpha Technologies.

- 20 La resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, módulo a 300% de alargamiento (Módulo 300), y módulo a 100% de alargamiento (Módulo 100) se midieron cada uno según ASTM D 412-06, usando el tallado C con forma de pesa, en una máquina de tracción Zwick Z010 (muestra extraída de una placa de 2 mm de grosor después de un curado a t₉₅, 160°C, 16-22 MPa (160-220 bar), atmósfera ambiente].

- 25 La acumulación de calor se midió según ASTM D 623-07, método A, en un flexómetro Doli "Goodrich" (curando el espécimen durante t₉₅ + 5 min; dimensiones: altura: 25,4 mm, diámetro 17,8 mm, 160°C, 16-22 MPa (160-220 bar), atmósfera ambiente].

Tan δ (60°C) se midió usando el espectrómetro dinámico Eplexor 150N, fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania), aplicando una deformación dinámica de compresión de 0,2%, a una frecuencia de 2 Hz, a 60°C. Cuanto más pequeño es el índice, más baja es la resistencia a la rodadura (más bajo = mejor).

- 30 Tan δ (0°C) se midió usando el mismo equipo y condiciones de carga, discutidos anteriormente, a 0°C. Cuanto más grande es el índice, mejor es la resistencia al derrape en mojado (más alto = mejor).

- 35 Para las medidas de Tan δ, la formulación del polímero sin vulcanizar fue prensada en discos de 60 mm de diámetro interno y 8 mm de altura. Prensar (aproximadamente 20 MPa (200 bar) de presión) el compuesto de caucho en el disco de metal anterior retira el aire, evitando así la inclusión de burbujas de aire, y conduce a la formación de un material compuesto homogéneo, virtualmente exento de burbujas. Después de completarse el proceso de vulcanización (160°C, para t₉₅ + 5 minutos (nota: t₉₅ es el tiempo para conseguir 95% de conversión de vulcanización, aproximadamente 10 a 22 minutos, atmósfera ambiente (aire)), resulta un disco homogéneo de 60 mm de diámetro y 8 mm de altura. Se extrae por perforación un espécimen del disco mencionado anteriormente, y tiene un tamaño de 10 mm de diámetro y 8 mm de altura.

- 40 La medida de las propiedades reológicas sobre las muestras vulcanizadas se hicieron según ASTM D 5289-07, usando un reómetro de cizallamiento sin rotor (MDR 2000 E) para medir el Tiempo hasta Vulcanización Incipiente o "Scorch time" (ts) y el Tiempo hasta Curado (tx). El "t₅₀" y el "t₉₅" son los tiempos respectivos requeridos para conseguir 50 por ciento y 95 por ciento de conversión de la reacción de vulcanización. El espécimen de muestra se preparó según ASTM D5289-07.

- 45 La abrasión DIN se midió según ASTM D 5963-04. Cuanto más grande es el índice, más baja es la resistencia al desgaste (más bajo = mejor). El espécimen se preparó como se describe para Tan δ.

La resistencia al desgarro se midió según ASTM D624-00, usando el Tallado C, que fue extraído por punción de una placa de 2 mm después del curado. La dureza Shore A se midió según ASTM D 2240-05, usando un espécimen de 12,5 mm de 50 mm de diámetro, en un medidor de dureza Shore A ZWICK.

La resiliencia al rebote se midió según ISO 4662-86, usando un espécimen de 12,5 mm de 50 mm de diámetro, en un ZWICK 5109 Schob de tipo péndulo.

Ejemplos

Polimerizaciones

- 5 Las polimerizaciones se realizaron bajo exclusión de humedad y oxígeno, en una atmósfera de nitrógeno.

Reactivos

- Se usó ciclohexano (destilado) como disolvente. El 1,3-butadieno (destilado) y estireno (secado mediante CaH_2) se usaron como monómeros. Se diluyó tetrametiletildiamina (TMEDA (Merck)) en ciclohexano, y se usó como aleatorizador, y como promotor de vinilo. Se diluyó también tetracloruro de estaño (Fluka) en ciclohexano, y se usó como agente de acoplamiento. Se usó metanol (Merck) como agente de terminación. El 2,6-diterc-butil-4-metilfenol (B.H.T.) fue de Sunvit GmbH.

Ejemplo 1 (TT17)

- Se cargaron ciclohexano ($m_{\text{CH}_0} = 4.980 \text{ g}$), butadieno ($m_{\text{BD},0} = 245,51 \text{ g}$), estireno ($m_{\text{st},0} = 510,92 \text{ g}$) y tetrametiletildiamina (TMEDA (2,86 mmol resp $m_{\text{TMEDA},0} = 13,6 \text{ g}$ de la solución de ciclohexano)) a un reactor de diez litros, en atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se calentó hasta 55°C , mientras se agitaba. Después, se cargaron 4,704 mmoles de n-butil-litio ($m_{\text{NBL},T} = 12,69 \text{ g}$ de solución en ciclohexano), gota a gota, a la mezcla (para reaccionar con impurezas), hasta que el color de la mezcla de reacción cambió a un color amarillento (etapa de titulación). Después, se cargaron inmediatamente 6,487 mmoles de n-butil-litio (solución en ciclohexano: $m_{\text{NBL},P} = 17,5 \text{ g}$), correspondientes al peso molecular diana del polímero, por medio de una bomba, para iniciar la polimerización. El tiempo de inicio de la carga de los “6,487 mmoles de n-butil-litio” se usó como tiempo de partida de la reacción de polimerización inicial.

- La etapa de polimerización inicial se caracterizó por una polimerización discontinua típica, sin una carga de ningún reaccionante adicional. La temperatura de reacción se ajustó usando circulación de agua caliente en la pared de los reactores, empezando después de la carga de los “6,487 mmoles de n-butil-litio”, hasta una temperatura de polimerización final, T_{pm} , de 85°C , a una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para acelerar la reacción de polimerización, y acortar el tiempo de reacción.

- Después de hacer reaccionar la carga inicial durante 15 minutos, comenzó la primera adición de butadieno ($m_{\text{BD},1} = 168,83 \text{ g}$), usando una velocidad de alimentación de $11,26 \text{ g}/\text{min}$, durante un tiempo de carga de 15 minutos. Después de esta adición, no se dejó tiempo de reacción. La segunda adición de butadieno ($m_{\text{BD},2} = 86,81 \text{ g}$) comenzó inmediatamente después de la primera adición, usando una velocidad de alimentación de $5,79 \text{ g}/\text{min}$ durante 15 minutos. Tras completarse la segunda carga de butadieno, se dejó tener lugar la reacción durante 5 minutos. Después comenzó la tercera adición de butadieno ($m_{\text{BD},3} = 5,15 \text{ g}$), con una velocidad de alimentación de $5,15 \text{ g}/\text{min}$. Tras completarse esta adición, se dejó tener lugar la reacción durante 12 minutos adicionales. Después de este tiempo, comenzó una cuarta adición de butadieno ($m_{\text{BD},4} = 5,15 \text{ g}$), con una velocidad de alimentación de $5,15 \text{ g}/\text{min}$. Esta adición fue seguida de un tiempo de reacción de 15 minutos.

- Durante el tiempo de reacción, después del tercer butadieno, se añadió tetracloruro de estaño ($0,423 \text{ mmoles}$ resp $5,24 \text{ g}$ de solución) al recipiente de reacción para acoplar una porción de las cadenas del polímero (aproximadamente 25 por ciento de las cadenas polimerizadas, determinado por SEC). Durante el tiempo de reacción, después de la cuarta adición de butadieno, se añadió n-metilpirrolidona (solución de $2,38 \text{ g}$ en ciclohexano, que contenía $5,65 \text{ mmoles}$) al recipiente de reacción para la modificación de los extremos de la cadena del polímero. El polímero modificado se puede usar en un compuesto de carga de negro de humo.

- La suspensión del polímero final se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se añadió metanol en una relación molar de “metanol/iniciador activo I*” de “2 mol/mol”, bajo agitación, para terminar la reacción. Después, se distribuyó en la suspensión del polímero una solución de BHT ($8,14 \text{ g}$, que contenían 13 mmoles de BHT) en ciclohexano. Después se recuperó el polímero de la solución por purificación con vapor a 100°C . El polímero se molió hasta pequeñas migas, se secó en una estufa, con circulación de aire, a 70°C , durante 30 minutos. Finalmente las migas del polímero se secaron bajo condiciones ambientales, en aire, hasta que el contenido de los volátiles residuales alcanzó menos que 0,5 por ciento, determinado por análisis gravimétrico a 120°C .

Ejemplo 2 (TT18)

- 50 Se repitió el Ejemplo 1, con los siguientes cambios. Se usó TMEDA ($5,179 \text{ mmoles}$) en la carga inicial.

Ejemplo 3 (TT15)

Se repitió el Ejemplo 1, con el siguiente cambio. La carga inicial contuvo “4,59 mmoles de TMEDA” en lugar de “2,86 mmoles de TMEDA”.

Ejemplo 4 (TT23)

Se cargaron ciclohexano (4.989 g), butadieno (154,02 g), estireno (512,02 g) y TMEDA (0,86 mmoles) a un reactor de diez litros, en atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se agitó y se calentó hasta 55°C. Después, se cargó gota a gota n-butil-litio (3,23 mmoles) (para reaccionar con las impurezas), hasta que el color de la mezcla de reacción cambió a un color amarillento (etapa de titulación). Después, se cargó inmediatamente n-butil-litio (6,52 mmoles), correspondientes al peso molecular diana del polímero, por medio de una bomba, para iniciar la polimerización. El tiempo de la carga de la alícuota principal (6,52 mmoles) del n-butil-litio se usó como tiempo de partida de la etapa de polimerización inicial. La etapa de polimerización inicial se caracterizó por una polimerización discontinua típica, sin carga de ningún reaccionante adicional. La temperatura de reacción se ajustó calentando o enfriando por medio de circulación de agua en la pared de los reactores, comenzando con la carga de la alícuota principal del n-butil-litio, hasta una temperatura de polimerización final, T_{pm} , de 85°C, a una velocidad de 1°C/min para acelerar la reacción de polimerización, y acortar el tiempo de reacción.

Después de hacer reaccionar la carga inicial durante 15 minutos, comenzó la primera adición de butadieno (162,27 g), usando una velocidad de alimentación de 8,1 g/min, durante un tiempo de carga de 15 minutos. Después de esta adición, no se dejó tiempo de reacción. La segunda adición de butadieno (118,33 g) comenzó inmediatamente, usando una velocidad de alimentación de 5,9 g/min durante 20 minutos. Después comenzó la tercera adición de butadieno (57,43 g), usando una velocidad de alimentación de 3,82 g/min. Se dejó tener lugar después la reacción durante 5 minutos, después de que se completó la carga de butadieno. Después, comenzó la cuarta adición de butadieno (15,72 g), seguido de un tiempo de reacción de 12 minutos. Finalmente comenzó una quinta adición de butadieno (5,25 g), usando una velocidad de alimentación de 5,1 g/min, y seguido de un tiempo de reacción de 15 minutos.

Durante el tiempo de reacción de la cuarta adición, se añadió tetracloruro de estaño (0,4349 mmoles) al recipiente de reacción para acoplar una porción de las cadenas del polímero (25 por ciento de las cadenas, determinado por SEC). Durante el tiempo de reacción de la quinta adición, se añadieron 5,676 mmoles de n-metilpirrolidona al recipiente de reacción para la modificación de los extremos de la cadena del polímero.

La suspensión del polímero final se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se añadió metanol en una relación molar de "metanol/iniciador activo I*" de "2 mol/mol", bajo agitación, para terminar la reacción. Después, se distribuyó un antioxidante en la suspensión del polímero, como solución en ciclohexano. Después se recuperó el polímero de la solución por purificación con vapor a 100°C. El polímero se molió hasta pequeñas migas, se secó en una estufa con circulación de aire a 70°C durante 30 minutos. Finalmente, las migas del polímero se secaron bajo condiciones ambientales, en aire, hasta que un contenido de los volátiles residuales alcanzó menos que 0,5 por ciento, determinado por análisis gravimétrico a 120°C.

Ejemplo 5 (TT2310)

Se repitió el Ejemplo 4, con el cambio de que no se usó agente modificador de extremos de cadena.

Ejemplo 6 (TT2312)

Se repitió el Ejemplo 4, con el cambio de que se usó 3-metoxi-3,8,8-trietil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano como agente modificador de extremos de cadena como ejemplo para una modificación dirigida a carga de sílice.

Ejemplo 7 (TT235M)

Se repitió el Ejemplo 4.

Ejemplo 8 (TT238)

Se repitió el Ejemplo 4, con el cambio de que se usó 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano como agente modificador de los extremos de la cadena como ejemplo para una modificación dirigida a carga de sílice.

Ejemplos 9A, 9B, 9C, 9D, 9E y 9F

Se repitió el Ejemplo 4.

El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la velocidad de acoplamiento (CR) del polímero se midieron cada uno usando Cromatografía de Exclusión de Tamaños SEC en base a patrones de poliestireno. Los contenidos de vinilo y estireno se midieron usando ¹H NMR. La viscosidad Mooney ML1+4(100°C) se midió usando un MV2000 E de Alpha Technologies. La temperatura de transición vítrea T_g se midió usando un DSC 2920 de TA-Instruments.

Las propiedades del polímero se muestran en las Tablas 1 y 2 a continuación.

Tabla 1: Datos analíticos de los polímeros de los Ejemplos 1-4

Prueba	Mp	Mn	Mw	Mw/Mn	CR	ML1+4	Vinilo	Estireno	Tg
	g/mol	g/mol	g/mol		%	MU	%	%	°C
1	248.877	238.415	386.195	1,620	27,3	62,8	22,2	49,1	-20,3
2	250.375	228.655	373.480	1,633	25,18	59,5	32,4	49,7	-13,1
3	246.444	221.367	362.649	1,638	24,72	59,9	30,1	49,4	-15,5
4	247.521	252.272	380.904	1,510	25,96	63,8	9,8	48,3	-28,8

Tabla 2: Datos analíticos de los polímeros de los Ejemplos 5-8 y 9A-9E

Prueba	Mp = MwAlta	Mn	Mw	Mw/Mn	CR	ML1+4	Vinilo	Estireno	Tg
	g/mol	g/mol	g/mol		%	MU	%	%	°C
5	276.569	278.733	430.245	1,544	27,53	77,8	13,2	46,8	-32,3
6	251.389	264.285	405.040	1,533	31,27	73,6	12,6	49,3	-26,5
7	249.074	219.926	388.303	1,766	28,13	69,05	13	49,1	-29,1
8	254.858	263.673	399.055	1,513	27,47	72	13,2	46,8	-30,7
9A	241.857	221.761	383.685	1,73	28,05	63,9	19,4	47,5	-24,1
9B	237.484	216.188	378.815	1,752	27,8	61,6	15,8	48,9	-24,4
9C	245.357	217.868	379.802	1,743	26,52	63,9	16,6	48	-26,3
9D	248.911	220.898	380.993	1,725	26,04	65,8	14,7	48,4	-27,1
9E	248.360	219.764	383.834	1,747	26,62	67,7	14,3	48,4	-27,3

- 5 La incorporación de estireno diferencial de cada muestra de la Tabla 1 se muestra en las Figuras 1 y 2, respectivamente. La Figura 1 representa, como ejemplo, el perfil de estireno diferencial a lo largo de la cadena del polímero. El "Mp = 0 g/mol" caracteriza el extremo de cadena alfa de la cadena del polímero, el "MP aproximadamente 250.000 g/mol" es el peso molecular del extremo de cadena omega de la cadena del polímero (véase el Ejemplo 1, Ejemplo 2, Ejemplo 3 y Ejemplo 4).
- 10 La Figura 2 representa la incorporación de estireno diferencial (estireno unido, i) en la cadena del polímero, después de cada etapa, frente a la conversión de monómero total (C_{TTL}). El primer punto de la curva caracteriza el estireno unido diferencial, después de la primera etapa de polimerización, directamente antes de la adición del primer butadieno. El segundo punto caracteriza la incorporación de estireno diferencial en la cadena del polímero, dentro de la primera etapa de adición de butadieno. El tercer punto caracteriza la incorporación de estireno diferencial en la cadena del polímero, dentro de la segunda etapa de adición de butadieno. El último punto caracteriza la incorporación de estireno diferencial en la última etapa de adición.
- 15

Cálculo representativo - Ejemplo 1

- Se extrajo del reactor una muestra de solución del polímero, directamente antes del inicio de la primera etapa de adición de butadieno. Se determinó que la conversión de monómero actual era C_{actual} 53,74% en peso, en base a monómero cargado actual, correspondiente a 406,5 g de polímero formado nuevo. Esta cantidad de "406,5 g" corresponde a una conversión que se refiere a la cantidad de monómeros total cargada finalmente ($m_{monómero} = m_{st,0} + m_{Bd,0} + m_{Bd,1} + m_{Bd,2} + m_{Bd,3} + m_{Bd,4} = 1.022,4$ g) llamada conversión total ($C_{TTL} = m_{polímero} / m_{monómero} * 100\%$ de 39,76%). La composición del polímero se investigó por 1H-NMR, y se encontró que consistía en 45,3% en peso, en base al polímero formado actualmente, estireno, respectivamente 184,16 g de estireno unido.
- 20
- 25 La siguiente muestra de solución del polímero se extrajo al final de la primera etapa de adición. Se determinó que la conversión de monómero actual era C_{actual} 86,75% en peso, en base a, hasta este punto, el tiempo del monómero cargado, correspondiente a 802,7 g de polímero, o 394,11 g de polímero recién formado en esta etapa. Esta

cantidad de “802,7 g” corresponde a una conversión que se refiere a la cantidad de monómeros total cargada finalmente $m_{\text{monómero}} = 1.022,4 \text{ g}$, llamada también la conversión total $c_{\text{TTL}} = m_{\text{polímero}} / m_{\text{monómero}} * 100\%$ de 78,51% en peso (en base a la cantidad de receta total de monómero). La composición del polímero se investigó por $^1\text{H-NMR}$, y se encontró que consistía en 49,1% en peso (en base al polímero formado totalmente) de estireno, o 394,11 g de estireno unido. Así, en esta primera etapa de adición, se incorporó nuevamente una cantidad de 209,95 g de estireno (394,11 g menos 184,16 g) en los “394,11 g de polímero recién formado”, correspondiente a 53% (% en peso, en base al polímero recién formado durante esta etapa de adición) de estireno en este trozo de cadena del polímero.

Se extrajo una muestra adicional de la solución del polímero al final de la segunda etapa de adición. Se determinó que la conversión del monómero actual era $c_{\text{actual}} = 95,58\%$ (% en peso, en base al monómero cargado en este punto), correspondiente a 967,4 g de polímero, o 164,7 g de polímero recién formado en esta etapa. Esta cantidad de “967,4 g” corresponde a una conversión que se refiere a la cantidad de monómeros total cargada finalmente ($m_{\text{monómero}} = m_{\text{st},0} + m_{\text{Bd},0} + m_{\text{Bd},1} + m_{\text{Bd},2} + m_{\text{Bd},3} + m_{\text{Bd},4} = 1.022,4 \text{ g}$), llamada también conversión total ($c_{\text{TTL}} = m_{\text{polímero}} / m_{\text{monómero}} * 100\%$ de 94,62% (% en peso en base al monómero totalmente cargado)). La composición del polímero se investigó por $^1\text{H-NMR}$, y se encontró que consistía en 49,1% (% en peso, en base al polímero) de estireno, o 474,98 g de estireno unido. Así, en esta segunda etapa de adición, se incorporó una cantidad de 80,87 g de estireno (474,98 g menos 384,11 g) en los “164,7 g de polímero recién formado”, correspondiente a 49,1% (% en peso, en base a polímero recién formado durante esta etapa de adición) de estireno en este trozo de cadena del polímero.

La muestra de la solución del polímero final se extrajo al final de la reacción. Se determinó que la conversión del monómero actual fue 99,46% (% en peso, en base a monómero cargado), correspondiente a 1.016,8 g de polímero o 49,4 g de polímero formado nuevo en esta etapa. Esta cantidad de 1.016,8 g corresponde a una conversión que se refiere a la cantidad de monómeros total cargada finalmente ($m_{\text{monómero}} = m_{\text{st},0} + m_{\text{Bd},0} + m_{\text{Bd},1} + m_{\text{Bd},2} + m_{\text{Bd},3} + m_{\text{Bd},4} = 1.022,4 \text{ g}$) llamada también conversión total ($c_{\text{TTL}} = m_{\text{polímero}} / m_{\text{monómero}} * 100\%$ de 99,46% (% en peso, en base a monómero cargado totalmente)). La composición del polímero se investigó por $^1\text{H-NMR}$, y se encontró que consistía en 48,7% (% en peso, en base al polímero formado) de estireno, o 495,18 g de estireno unido. Así, en estas últimas etapas de adición, se incorporó una cantidad de 20,21 g de estireno (495,18 g menos 474,98 g) en los “49,4 g” de polímero recién formado, correspondiente a 40,9% (% en peso, en base al polímero recién formado durante esta etapa de adición) de estireno en este trozo de cadena del polímero. El peso molecular final del polímero se analizó a $M_{\text{p(PS)}} = 238.637 \text{ g/mol}$.

Los pesos moleculares de la cadena del polímero al final de cada etapa de polimerización se calcularon según $M_{\text{etapai}} = c_{\text{TTL, etapa i}} * M_{\text{p(PS)}}$. El peso molecular de la cadena del polímero al final se calcula como sigue.

- de la primera etapa de polimerización como $M_{\text{etapa0}} = 39,76\%/100\% * 238.637 \text{ g/mol} = 94.891 \text{ g/mol}$,
- de la primera etapa de adición de butadieno se calcula como $M_{\text{etapa1}} = 78,51\%/100\% * 238.637 \text{ g/mol} = 187.356 \text{ g/mol}$,
- de la segunda etapa de adición de butadieno se calcula como $M_{\text{etapa2}} = 94,62\%/100\% * 238.637 \text{ g/mol} = 225.798 \text{ g/mol}$.

La Figura 1 representa la incorporación de estireno diferencial, por etapa, frente al peso molecular $M_{\text{p(PS)}}$ de la cadena del polímero.

La Figura 2 representa la incorporación de estireno diferencial, por etapa, frente a la conversión total c_{TTL} . Los perfiles en las Figuras 1 y 2 se representan gráficamente cada uno a partir de los datos en la Tabla 3, derivada del análisis anterior.

Tabla 3

Etapa	i	Cantidades cargadas					Determinación de la conversión				Valores totales				Cambio diferencial en la etapa i		
		M Ciclohexano (g)	mSt, (g)	mBd,i (g)	M Monómero, cargado (g)	TSCmax en % de la receta	TSC en %, medido	C _{actual} (%)	C _{TTL} en %	M Polímero (g)	C _{Estireno, i} en %	M estireno unido, i (g)	M(PS) en g/mol	m _{polímero,i} (g)	m _{estireno unido, i} (g)		
	0	5.023,79	510,92	245,51	756,43	13,09	7,03	53,74	39,76	406,53	45,3	184,16	94,891	406,53	184,16	45,30	
Adición butadieno 1	1	5.023,79	0	168,83	925,26	15,55	13,49	86,75	78,51	802,67	49,1	394,11	187,356	396,14	209,95	53,00	
Adición butadieno 2	2	5.023,79	0	86,81	1.012,07	16,77	16,03	95,58	94,62	967,37	49,1	474,98	225,798	164,70	80,87	49,10	
Fin de la polimerización	4	5.131,47	0	10,30	1.022,37	16,61	16,52	99,46	99,46	1.016,80	48,7	495,18	238,637	49,43	20,20	40,87	

Formulaciones de muestras

Se prepararon formulaciones de polímeros combinando y componiendo los constituyentes enumerados a continuación, en las Tablas 4 y 5, en un "mezclador 380 cc Banbury". Las formulaciones fueron vulcanizadas a 160°C, 16-22 MPa (160-220 bar), atmósfera ambiente (aire). Para las propiedades de tracción, la formulación fue vulcanizada a 160°C durante t95 minutos (t95 según ASTM D 5289-07 como el tiempo necesitado para curar hasta 95%, "conversión de vulcanización", y t95 oscila de aproximadamente 10 a 22 minutos). Para las otras propiedades, la formulación fue vulcanizada a 160°C durante t95 + 5 minutos. Todas las cantidades estaban basadas en phr de caucho (aquí, caucho = cantidad de copolímero de estireno-butadieno más, si está presente, la cantidad de polibutadieno, ambos componentes = 100 unidades de peso). Como se conoce en la técnica, "phr" se refiere a "partes por cien de caucho".

Tabla 4: Formulación 1 - Formulación cargada con sílice

Composición - Primera fase	Cantidad (phr)
Muestra de polímero elastomérico (copolímero de estireno butadieno)	80
Alto cis-1,4-polibutadieno (Buna cis 132 - Schkopau, Dow Europe)	20
Sílice precipitada (Ultrasil 7000 GR, Degussa-Hüls AG)	80
Silano (silano NXT, General Electric Company)	9,7
Ácido esteárico	1,0
Antiozonante (Dusantox 6 PPD (N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-fenilendiamina) (Duslo)	2,0
Óxido de cinc	2,5
Cera protectora al ozono (Anitlux 654, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,5
Aceite extensor (Tudalen 65, Klaus Dahleke KG)	20
Segunda fase	
Azufre	1,4
CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida; Vulcacit CZ/EG, Lanxess AG)	1,5
DPG (difenilguanidina, Vulcacit D, Lanxess AG)	1,5

Tabla 5: Formulación 2 - Formulación cargada con negro de humo

Composición - Primera fase	Cantidad (phr)
Muestra de polímero elastomérico (copolímero de estireno butadieno)	100
IRB 7 (negro de humo de referencia internacional, Sid Richardson)	50
Ácido esteárico	1,5
Óxido de cinc	3,0
Aceite extensor (Tudalen 65, Klaus Dahleke KG)	5,0
2ª fase	
Azufre	1,75
CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida; Vulcacit CZ/EG, Lanxess AG)	1,0

Las propiedades de las formulaciones cargadas con sílice se muestran en las Tablas 6 y 7 a continuación. Los resultados de las dos comparaciones (UE23-A1 y TG-06-B1) se muestran también.

Las propiedades de las formulaciones cargadas con negro de humo se muestran en las Tablas 8A, 8B y 9 a

continuación. Los resultados de las dos comparaciones (SE SLR-4601 (UE23-A1) y SE SLR-4400 (TG06-B1) se muestran también.

- 5 Como se muestra en las Tablas 6 y 7, las formulaciones inventivas muestran una mejor resistencia al desgarro (ASTM D624-00 (resistencia al desgarro), resistencia a la tracción), mejor rendimiento de agarre en mojado (resiliencia al rebote a 0°C más baja y/o tan delta a 0°C más alto; ensayos usados para indicar un comportamiento de agarre en mojado superior del neumático), mejor resistencia a la abrasión (abrasión DIN), todas las propiedades a una resistencia a la rodadura similar (resiliencia al rebote a 60°C y/o tan delta a 60°C; ensayos usados para indicar la resistencia a la rodadura del neumático), todas las propiedades en comparación con los cauchos de comparación comerciales en un compuesto estándar cargado con sílice.
- 10 Como se muestra en las Tablas 8A, 8B y 9, las formulaciones inventivas muestran un mejor rendimiento de tracción (resistencia a la tracción), rendimiento de agarre en mojado (tan delta a 0°C más alto), y mejor resistencia a la abrasión (abrasión DIN), todas las propiedades a una resistencia a la rodadura similar (rebote a 60°C, tan delta a 60°C, y/o Acumulación de Calor (HBU); ensayos usados para indicar la resistencia a la rodadura del neumático), todas las propiedades en comparación con los cauchos de comparación comerciales en un compuesto estándar cargado con negro de humo.
- 15

Tabla 6: Propiedades de las formulaciones cargadas con sílice (Formulación 1)

Polímero	Dim.	UE23A1	UE23A1	TG-06B1	5	6	7	8
Mooney del compuesto	MU	52,3	47,9	39,4	55,4	66,5	64,2	65,9
Curado a 160°C/; tamaño de pesa Tallado C		23'	21'	18'	18'	18'	18'	14'
Resistencia a la tracción	MPa	16,0	19,8	19,4	21,5	24,0	19,6	24,4
Alargamiento a la rotura	%	473	525	668	665	639	575	606
Módulo 100	MPa	2,5	2,3	2,1	2,3	2,0	2,4	2,1
Módulo 300	MPa	8,5	9,1	7,1	7,6	9,3	8,7	9,5
Mod. 300-Mod. 100	MPa	6,0	6,8	5,0	5,4	7,2	6,3	7,4
Curado a 160°C/; ensayo de Graves								
Resistencia al desgarro con grano	Nmm	28,7	51,4	26,5	84,9	104,8	57,0	107,0
Resistencia al desgarro, grano a través	Nmm	29,0	47,9	29,5	45,8	72,1	58,5	75,5
Resistencia al desgarro media		28,9	49,6	28,0	65,3	88,4	57,8	91,3
Curado a 160°C/; placa de 12,5 mm		28'	26'	23'	23'	23'	23'	19'
Resiliencia al rebote a 0°C	%	21,8	9,8	23,0	7,4	6,0	5,4	5,8
Resiliencia al rebote a 23°C	%	38,0	37,6	46,0	31,8	27,4	27,8	31,8
Resiliencia al rebote a 60°C	%	55,2	57,8	54,4	54,0	52,6	55,4	57,0
Resiliencia al rebote 60°C-0°C	%	33,4	48,0	31,4	46,6	46,6	50,0	51,2
Dureza Shore A a 0°C		69,5	69,3	67,5	67,9	67,9	64,3	63,7
Dureza Shore A a 23°C		65,1	63,7	63,1	64,1	63,9	60,9	59,9
Dureza Shore A a 60°C		62,3	60,1	59,1	61,5	60,0	60,1	58,7
Dureza Shore A dif.0-60C		7,2	9,2	8,4	6,4	7,0	4,2	5,0
Curado a 160°C/; placa de 10 mm		23'	21'	18'	18'	18'	18'	14'
abrasión DIN, carga de 0,5 kg	mm	121	112	94	97	91	93	91

TG01-B1 SSBR SE SLR-4400 comercial de Dow Chemical, 25% Estireno, 35% Vinilo, ML1+4 (100°C): 55, Tg: -50C
 UE23A-1 SSBR SE SLR-4601 comercial de Dow Chemical: 21% Estireno, 63% vinilo, ML1+4 (100°C): 50,

modificado en extremos de cadena para negro de humo como carga

Tabla 7: Propiedades de las formulaciones cargadas con sílice (Formulación 1)

Polímero	Dim.	UE23A1	UE23A1	TG-06B1	5	6	7	8
Curado a 160°C/; cilindro de (25,4 x 17,8) mm								
Muestra HBU	°C	122	112,8	151,2	135,9	112,4	128,3	106,2
Mantenimiento	°C	48,1	43,8	60,0	53,1	43,4	49,3	41,9
Curado a 160°C/; placa de 10 mm; DMTS		23'	21'	18'	18'	18'	18'	14'
E' a 0°C	Pa	22,0657	19,1456	22,0268	23,9628	19,7255	24,6892	17,1294
E' a 60°C	Pa	9,9885	9,1311	10,7374	11,3974	8,1117	10,3124	7,8465
E'' a 0°C	Pa	5,7249	5,1815	4,5731	8,2555	9,5516	10,6785	6,8946
E'' a 60°C	Pa	1,5739	1,3885	1,9918	1,9227	1,1092	1,6655	1,0227
tan δ a -10°C		0,4025	0,4451	0,2498	0,6021	0,8798	0,7873	0,7283
tan δ a 0°C		0,2594	0,2706	0,2076	0,3445	0,4842	0,4325	0,4025
(tan δ a -10°C) (tan δ a 0°C)		0,1431	0,1744	0,0422	0,2576	0,3956	0,3547	0,3258
tan δ a 60°C		0,1576	0,1521	0,1855	0,1687	0,1367	0,1615	0,1303
tan δ max		0,6879	0,7539	0,6116	0,8221	1,0053	0,9132	0,9447
T a tan δ max	°C	-22	-22	-38	-16	-14	-14	-16

(Tabelle GP2-01-01 Zusammenfassung/TH091) TG01-B1 SSBR SE SLR-4400 comercial de The Dow Chemical Company, 25% Estireno, 35% Vinilo, ML1+4 (100°C): 55, Tg: -50°C UE23A-1 SSBR SE SLR-4601 comercial de The Dow Chemical Company: 21% Estireno, 63% vinilo, ML1+4 (100°C): 50, Tg: -25°C, extremo de cadena funcionalizado para negro de humo

ES 2 569 076 T3

Tabla 8A: Propiedades de las formulaciones cargadas con negro de humo (Formulación 2)

Polímero		SE SLR 4601 UE23A1	9A	9B	9C	SE SLR 4400 TG06-B1	9D	9E
Curado a 160°C/20'; tamaño de pesa Tallado C								
Resistencia a la tracción	MPa	22,0	24,3	26,4	26,2	20,9	29,4	28,3
Módulo 100	MPa	2,4	3,2	3,1	3,0	2,5	2,8	2,9
Módulo 300	MPa	14,7	19,6	18,9	19,3	13,0	17,9	18,5
Curado a 160°C/25'; placa de 12,5 mm								
Resiliencia al rebote a 0°C	%	5,4	11,2	10,6	9,0	19,0	8,2	11,0
Resiliencia al rebote a 23°C	%	24,2	18,4	18,4	19,4	51,2	20,8	21,2
Resiliencia al rebote a 60°C	%	61,4	59,8	59,4	59,4	63,4	60,4	60,8
Resiliencia al rebote a 70°C	%							
Dureza Shore A a 0°C		66,3	72,9	73,1	72,1	65,1	70,3	72,5
Dureza Shore A a 23°C		61,5	65,5	65,1	64,9	62,7	64,3	64,5
Dureza Shore A a 60°C		59,1	63,5	63,5	63,3	61,3	61,9	62,7

Tabla 8B: Propiedades de las formulaciones cargadas con negro de humo (Formulación 2)

Polímero		SE SLR 4601 UE23A1	SE SLR 4601 UE23A1	9A	9B	9B	9B	9C	9C	SE SLR 4400 TG06- B1	SE SLR 4400 TG06- B1	9D	9D	9E	9E
Curado a 160°C/25'; placa		10 mm	8 mm	10 mm	8 mm	10 mm	8 mm	10 mm	8 mm	10 mm	8 mm	10 mm	8 mm	10 mm	8 mm
abrasión DIN, carga de 10 N	mm3.	144	131	128	112	120	116	123	119	126	116	124	109	120	112
Curado a 160°C/25'; cilindro de (25,4 x 17,8) mm		Ave	s	Ave	s	Ave	s	Ave	s	Ave	s	Ave	s		s
HBU muestra (°C)		79,1	1,2	78,8	1,1	78,1	1,2	78,3	0,7	92,7	0,6	79,2	1,5	79,4	0,7
mantenimiento HBU	°C	33,8	0,2	34,9	0,6	34,9	0,4	33,8	0,2	40,1	0,2	34,5	0,2	34,6	0,4

Tabla 9: Propiedades de las formulaciones cargadas con negro de humo (Formulación 2)

Polímero	SE SLR 4601 UE23-A1	9A	9B	9C			9D	9E
Curado a 160°C/25'; placa de 10 mm								
E' a -25°C	1.710,75	1.492,2	1.463,86	1.545,29			1.472,89	1.362,02
E' a 0°C	17,78	35,62	35,34	32,10			28,58	27,28
E' a 60°C	5,93	6,84	6,81	6,88			6,80	6,60
E'' a -25°C	75,87	56,16	48,68	67,69			81,75	66,59
E'' a 0°C	13,06	37,43	36,54	30,33			25,29	24,37
E'' a 60°C	0,4882	0,5219	0,52	0,5019			0,48	0,4373
tan δ a -10°C	1,3349	0,6995	0,7392	0,8623			0,9417	0,9339
tan δ a 0°C	0,7347	1,0509	1,0341	0,9448			0,8849	0,8934
(tan δ a -10°C) (tan δ a 0°C)	0,6002	-0,3514	-0,2949	-0,0825			0,0568	0,0406
tan δ a 60°C	0,0823	0,0763	0,0763	0,0730			0,0707	0,0663

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para polimerizar un polímero que comprende unidades monoméricas derivadas de estireno y 1,3-butadieno, comprendiendo dicho procedimiento:
 - 5 A) añadir menos que 60 por ciento en peso de la cantidad total del butadieno usado en la polimerización, a un reactor que comprende la cantidad total de estireno usada en la polimerización, y disolvente;
 - B) añadir al menos un iniciador al reactor, y dejar que la reacción tenga lugar durante un tiempo t ;
 - C) añadir la cantidad restante de butadieno al reactor en dos o más adiciones independientes; y

en donde para cada adición de butadieno, la cantidad de butadieno posterior añadido es menor que, o igual a, la cantidad de butadieno añadida en la adición inmediatamente anterior; y
- 10 en donde para cada adición de butadieno, el butadieno se añade a lo largo de un tiempo, t_{nc} , y después de cada adición, se deja tener lugar la reacción durante un tiempo, t_{nr} , en donde n es el número de la adición de butadieno, y para cada adición, n es independientemente mayor que, o igual a, 1.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, en la Etapa B, el tiempo, t , oscila de 1 minuto a 30 minutos.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde t_{nc} , para cada adición, oscila independientemente de 1 minuto a 45 minutos.
- 15 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde t_{nr} , para cada adición, oscila independientemente de 0 a 45 minutos.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, en la Etapa C), la cantidad restante del butadieno se añade en tres adiciones independientes.
- 20 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se añade un agente de vinilo al procedimiento.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el agente de vinilo es tetrametiletilendiamina (TMEDA).
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde $t_{(n-1)r}$ es mayor que un minuto, y n es mayor que, o igual a, 2, y en donde durante el tiempo $t_{(n-1)r}$, se añade un agente de acoplamiento al reactor.
- 25 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde el agente de acoplamiento se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio y un alcóxido de silicio.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde t_{nr} es mayor que un minuto, y n es mayor que, o igual a, 3, y en donde durante el tiempo t_{nr} , se añade un agente modificador al reactor.
- 30 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el agente modificador se selecciona del grupo que consiste en aminas, amidas, tioglicoles, alcóxidos de silicio, y modificadores de silano-sulfuro.
12. Un polímero formado por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
13. El polímero de la reivindicación 12, en donde el polímero tiene un contenido de estireno polimerizado de 42 a 62 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizados.
14. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en donde el polímero tiene un contenido de 1,2-butadieno polimerizado de 3 a 50 por ciento en peso, en base al peso total del butadieno polimerizado.
- 35 15. Una composición que comprende el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 12-14.
16. Una composición que comprende un polímero, polímero que comprende unidades monoméricas derivadas de estireno y 1,3-butadieno, y comprende cadenas de polímero no acopladas, y en donde cada cadena de polímero no acoplada tiene un contenido de estireno que es más alto en la región central de la cadena del polímero y más bajo en las regiones terminales de la cadena del polímero, y en donde la diferencia en contenido de estireno en la región central de la cadena del polímero y en ambas regiones terminales de la cadena del polímero es mayor que 1 por ciento en moles, preferiblemente mayor que 5 por ciento en moles, y más preferiblemente mayor que 10 por ciento en moles, en base a los moles totales de estireno polimerizado en la cadena del polímero.
- 40 17. La composición de la reivindicación 16, en donde de 10 a 49 por ciento, preferiblemente de 15 a 35 por ciento (en base a la masa del polímero final en tanto por ciento en peso) del polímero está acoplado.
- 45 18. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 15-17.

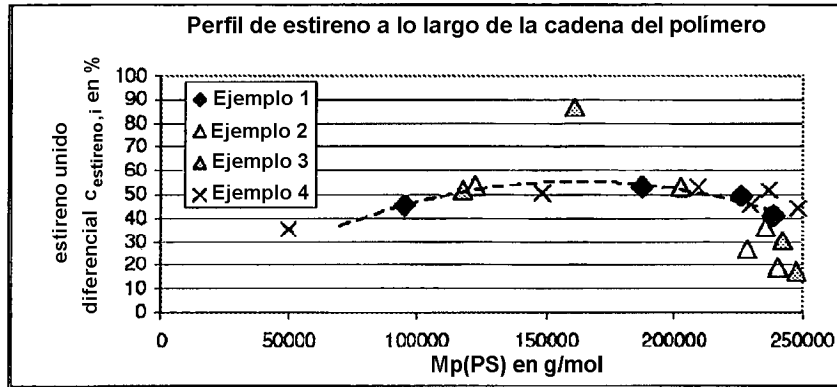


FIGURA 1

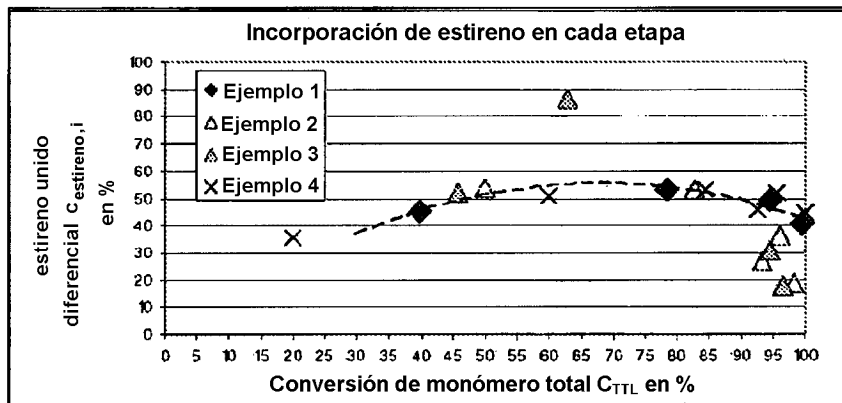


FIGURA 2