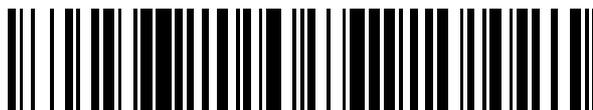


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 368**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/25** (2006.01)

**C08C 19/44** (2006.01)

**C08F 36/06** (2006.01)

**C08F 236/10** (2006.01)

**C08K 5/548** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2012 PCT/EP2012/054919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013 WO13139378**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2012 E 12709641 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2828301**

54 Título: **Composiciones de polímeros modificados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.01.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VALENTI, SILVIA;  
HAMANN, EVMARIE;  
JANTSCH, NORBERT y  
THIELE, SVEN**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 596 368 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

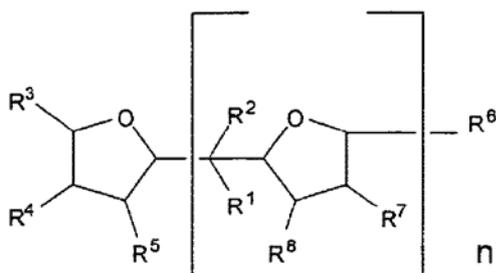
Composiciones de polímeros modificados.

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación continua de polímeros elastoméricos modificados, que comprende las etapas de (i) proporcionar y polimerizar al menos un monómero de dieno conjugado y, opcionalmente, uno o más monómeros de vinilo aromáticos en presencia de un iniciador aniónico y un compuesto de acuerdo con la Fórmula 1, por ejemplo, 2,2-di-(2-oxolanil)propano o un derivado del mismo, para proporcionar un polímero aniónico vivo; y (ii) añadir un compuesto de "sulfanilsilano" al polímero aniónico vivo.
- 10 La presente invención también se refiere a polímeros elastoméricos que se pueden obtener de acuerdo con el proceso que se ha descrito anteriormente. Aún en otra realización, la presente invención se refiere a una composición que comprende el polímero elastomérico y, opcionalmente, constituyentes adicionales, tales como aceite, carga y/o agente vulcanizante. La invención se refiere adicionalmente a un proceso para la preparación de un
- 15 polímero elastomérico reticulado que comprende la etapa de añadir un agente vulcanizante al polímero elastomérico. Además, se describen polímeros elastoméricos reticulados obtenidos de esta manera, así como los artículos y composiciones que comprenden el polímero elastomérico, el polímero elastomérico reticulado o ambos.
- Los polímeros aniónicos vivos, incluyendo polidienos conjugados vivos y copolímeros de dienos conjugados con alfa
- 20 definas aromáticas, en particular polibutadieno vivo, poliisopreno vivo o copolímeros de butadieno y/o isopreno con alfa olefinas aromáticas, incluyendo estireno, pueden modificarse con compuestos de "sulfanilsilano" para proporcionar polímeros elastoméricos modificados con propiedades alteradas. A veces tales polímeros también se denominan como "polímeros modificados" o "polímeros funcionalizados". Como se describe en el documento US 2008/0287601 A1, estos polímeros modificados pueden usarse en la preparación de composiciones de caucho.
- 25 Dichas composiciones de caucho sirven como materia prima para diversas aplicaciones, por ejemplo, para la fabricación de neumáticos. Se descubrió que cuando las composiciones de caucho se reticulan o curan presentan valores reducidos de  $\text{Tan } \delta$  a 60 °C sin influir negativamente sobre los valores de  $\text{Tan } \delta$  a 0 °C. En particular, se descubrió que los neumáticos muestran una resistencia a la rodadura baja si comprenden una composición de caucho que tenga valores reducidos de  $\text{Tan } \delta$  a 60 °C. Dichos neumáticos presentan un ahorro de combustible
- 30 adecuado y, por lo tanto, cumplen con los requisitos actuales, tales como emisiones reducidas de dióxido de carbono. Los valores de  $\text{Tan } \delta$  a 0 °C de la composición de caucho reticulado se corresponden con condiciones de deslizamiento sobre superficies húmedas de artículos, tales como neumáticos, que comprenden dicha composición. A pesar de algunas ventajas, existen, sin embargo, inconvenientes asociados con estos polímeros modificados de la técnica anterior.
- 35 Se descubrió que cuando se procesan y se realizan compuestos de los polímeros elastoméricos de la técnica anterior con, por ejemplo, cargas como sílice o negro de humo, estos polímeros presentan viscosidades de Mooney aumentadas (CMU; en lo sucesivo en el presente documento también denominada como "viscosidad de Mooney en compuesto") de la composición final, es decir, la composición comprende el polímero modificado y compuestos
- 40 adicionales, tales como, por ejemplo, sílice o negro de humo. Los valores aumentados de CMU, sin embargo, reducen las tasas de rendimiento en el proceso de producción de compuestos de polímeros y potencian el consumo de energía cuando se mezclan. En algunos casos, el equipo de mezcla es incluso completamente incapaz de procesar materiales con dicha viscosidad alta.
- 45 La técnica anterior intenta abordar estos problemas por medio de materiales de partida centrados en polímeros modificados que tengan viscosidades de Mooney (MU) reducidas antes de producir los compuestos. Se creía que los valores de MU bajos de los polímeros modificados permitían valores de CMU bajos aceptables en la composición final. Sin embargo, producir compuestos con polímeros modificados con viscosidades bajas resultó difícil. Específicamente, el procesamiento de dichos polímeros en plantas de producción de caucho puede producir
- 50 gránulos poliméricos pegajosos y es probable que el polímero final presente un flujo en frío aumentado. Mientras que los gránulos poliméricos pegajosos tienden a aglomerarse y no pueden secarse de manera eficaz, los polímeros que presentan un flujo en frío aumentado no pueden empaquetarse y transportarse de manera adecuada. Además, si los polímeros no pueden secarse eficazmente, será difícil calcular la cantidad de polímero correcta necesaria de acuerdo con las recetas de formulación de neumáticos de polímeros.
- 55 Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar polímeros elastoméricos que presenten características de procesamiento mejoradas en comparación con los polímeros obtenidos mediante reacciones de modificación convencionales, y permitir la provisión de composiciones poliméricas reticuladas (vulcanizadas) con valores disminuidos de  $\text{Tan } \delta$  a 60 °C mientras que los valores de  $\text{Tan } \delta$  a 0 °C todavía son suficientes. Además, existe la

necesidad de polímeros que faciliten el suministro de artículos, tales como neumáticos, que tengan una resistencia a la rodadura reducida y buenas propiedades de deslizamiento sobre superficies húmedas. Existe la necesidad adicional de composiciones poliméricas que comprendan polímeros modificados con "sulfanilsilano", sílice y/o negro de humo, y que presenten valores de CMU que faciliten las etapas de procesamiento y producción de compuestos de los mismos. En particular, existe la necesidad de producir formulaciones de caucho que tengan valores de viscosidad de Mooney en compuesto (CMU) en su estado no curado durante la mezcla reactiva en combinación con pérdida de histéresis baja, como se representa por una acumulación de calor baja y valores bajos de  $\text{Tan } \delta$  a 60 °C y buena adherencia, como se representa por valores de  $\text{Tan } \delta$  a 0 °C (adherencia en húmedo) altos y  $\text{Tan } \delta$  a -10 °C (adherencia en hielo) altos, de las formulaciones de caucho curado. En general, existe la necesidad de proporcionar un proceso eficaz para la fabricación de los polímeros deseados.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a un proceso para la preparación continua de un polímero elastomérico. Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso de polimerización continua, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

(i) proporcionar y polimerizar al menos un monómero de dieno conjugado y, opcionalmente, uno o más monómeros de vinilo aromático a una temperatura de 110 °C o menor en un disolvente orgánico en presencia de un iniciador activo y en presencia de un compuesto de acuerdo con la Fórmula 1:



(Fórmula 1)

donde O en la Fórmula 1 es oxígeno, R1 y R2 en la Fórmula 1 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4; R3, R4, R5, R6, R7 y R8 se selecciona cada uno independientemente de entre hidrógeno o un grupo alquilo, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6; n es un valor entero que se selecciona de entre 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1;

y donde el iniciador activo es un iniciador aniónico y la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 1/iniciador activo es de 0,15 a 10;

para proporcionar un polímero aniónico vivo; y

(ii) añadir una primera cantidad de un compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 al polímero aniónico vivo en una cantidad de tal forma que la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2/iniciador activo es de 0,21 o más:



donde S en la Fórmula 2 es azufre, Si es silicio, O es oxígeno; los grupos R se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de entre alquilo C1-C10, aralquilo C7-C17 o arilo C6-C16; los grupos R', R'' y R''' se seleccionan entre sí independientemente de entre alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de entre alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; A es un grupo hidrocarbilo divalente, preferiblemente alquileno C1-C20 o aralquileno C7-C25.

La expresión "proceso continuo", "polimerización continua" o expresiones similares, como se usan en el presente documento, se refieren a un proceso de polimerización en el que el disolvente, al menos un monómero de dieno conjugado y, opcionalmente, uno o más monómeros de vinilo aromático, y todos los ingredientes necesarios para realizar la reacción de polimerización, se dosifican en un reactor en proporciones específicas de manera continua.

Típicamente, se utilizan dos o más reactores de polimerización conectados en serie. En una realización preferida, las etapas (i) y (ii), así como la etapa opcional (iii) que se describe en el presente documento a continuación, se realizan en recipientes de reacción conectados en serie. La etapa (i) puede realizarse en más de un recipiente de reactor pero, preferiblemente, la etapa (i) se realiza en un recipiente del reactor. Preferiblemente, el flujo del disolvente, el al menos un monómero de dieno conjugado y, opcionalmente, el uno o más monómeros de vinilo aromático, y todos los ingredientes necesarios para realizar la reacción de polimerización (incluyendo el iniciador aniónico y el compuesto de acuerdo con la Fórmula 1) se ajustan de manera que el tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción durante cada etapa (i), (ii) y, opcionalmente la etapa (iii) está en el intervalo de 30 a 150 minutos. Si las etapas individuales (i), (ii) y, opcionalmente, (iii) se realizan en recipientes de reacción posteriores e individuales, entonces se prefiere que los caudales se ajusten para lograr tiempos de residencia de 30 a 150 minutos en cada recipiente de reacción. En una realización, los tiempos de residencia pueden variar de 30 a 90 minutos. En otra realización, los tiempos de residencia pueden variar de 90 a 150 minutos.

Los monómeros proporcionados en la etapa (i) del proceso de acuerdo con la presente invención incluyen al menos un monómero de dieno conjugado. Los monómeros de dieno conjugado representativos incluyen, pero sin limitación, 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, 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 y combinaciones de los mismos. Los dienos conjugados preferidos incluyen, pero sin limitación, 1,3-butadieno, isopreno y combinaciones de los mismos.

Además del al menos un monómero de dieno conjugado, pueden proporcionarse adicionalmente otros monómeros polimerizables en la etapa (i). Los ejemplos adecuados de monómeros adicionales incluyen, sin limitación, olefinas seleccionadas de entre  $\alpha$ -olefinas, olefinas internas, olefinas cíclicas, olefinas polares o diolefinas no conjugadas. Los monómeros preferidos adicionales son  $\alpha$ -olefinas C<sub>2-20</sub>, incluyendo, pero sin limitación,  $\alpha$ -olefinas macromoleculares de cadena larga y compuestos de vinilo aromáticos.

En una realización preferida, la presente invención se refiere a un proceso donde en la etapa (i) se proporcionan uno o más monómeros de vinilo aromático como monómero adicional. Los ejemplos de monómero de vinilo aromático representativos incluyen, pero sin limitación, estireno y sus derivados, incluyendo, pero sin limitación, estírenos sustituidos con alquilo C<sub>1-4</sub>, tal como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno,  $\alpha$ -metilestireno y estilbena, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinil bencil dimetilamina, (4-vinilbencil)dimetil aminoetil éter, N,N-dimetilaminoetil estireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina y mezclas de los mismos. Los monómeros de vinilo aromático preferidos incluyen estireno, 4-metilestireno y una combinación de los mismos.

Las olefinas polares adecuadas incluyen acrilonitrilo, metacrilatos y metilmetacrilato. Las olefinas no conjugadas adecuadas incluyen diolefinas C<sub>4-20</sub>, especialmente norbornadieno, etilidennorborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno y divinilbenceno, incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno y mezclas de los mismos.

En una realización de la presente invención, el proceso comprende la polimerización de dienos conjugados, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno para dar un homopolímero. En una realización adicional, el proceso implica la polimerización de al menos un dieno conjugado, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno, con al menos un dieno conjugado; y/o con al menos una  $\alpha$ -olefina aromática, preferiblemente con al menos un monómero de vinilo aromático, más preferiblemente con estireno o 4-metilestireno; y/o con al menos una diolefina aromática, preferiblemente divinilbenceno, para dar co- o terpolímeros en bloque o aleatorios.

El disolvente usado de acuerdo con la invención es un disolvente orgánico adecuado para reacciones de polimerización aniónica. Las reacciones de polimerización aniónica avanzan de acuerdo con un mecanismo de polimerización aniónica. A lo largo de la polimerización, el extremo de la cadena polimérica es iónico o "vivo". En una realización, el disolvente de polimerización se selecciona de entre disolventes no polares aromáticos y no aromáticos, incluyendo butano, pentano, ciclohexano, hexano, heptano y octano. En una realización preferida, el disolvente se selecciona de entre uno o más de butano, ciclohexano, hexano y heptano. Preferiblemente, el contenido sólido de los monómeros es del 6 al 24 por ciento en peso, más preferiblemente del 10 al 18 por ciento en peso y más preferiblemente del 12 al 15 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros y disolvente. La expresión "contenido sólido total de monómeros", "contenido sólido de monómeros" o expresiones similares, como se usan en el presente documento, se refieren al porcentaje en masa (o peso) total de monómeros, basado en el peso total del disolvente y monómeros (por ejemplo, butadieno y estireno).

El iniciador utilizado para comenzar la reacción de polimerización de acuerdo con la presente invención es un iniciador aniónico. Los ejemplos adecuados de iniciadores aniónicos incluyen compuestos organometálicos que tienen al menos un átomo de litio, conteniendo los compuestos organometálicos un grupo hidrocarburo C1-C20 no polar. Preferiblemente, el compuesto organometálico es un compuesto de alquil-litio (en lo sucesivo en el presente documento también denominado como alquil-litio), tal como etil-litio, propil-litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio, fenil-litio, hexil-litio y 1,4-dilitio-n-butano, o una mezcla de dos o más de estos compuestos. Mucho más preferiblemente, se utiliza n-butil litio, sec-butil litio o una mezcla de los mismos como iniciador aniónico, de acuerdo con la presente invención.

10 Los iniciadores anteriores pueden usarse en solitario o en combinación como una mezcla de dos o más tipos diferentes. La cantidad de iniciador utilizada varía basándose en los monómeros que serán polimerizados y también depende del peso molecular objetivo del polímero producido; sin embargo, la cantidad está típicamente entre 0,0124 mol de iniciador/kg de monómero (monómero polimerizable total) y 0,00143 mol de iniciador/kg de monómero (monómero polimerizable total) si el peso molecular medio en número objetivo Mn es de 80.000 g/mol a 15 700.000 g/mol.

El término "iniciador activo" (en adelante también denominado como "I\*"), como se usa en el presente documento, se refiere a la cantidad de iniciador que participa en la reacción de polimerización y que no se desactiva por las impurezas contenidas en el medio de reacción. Por ejemplo, en la polimerización del butadieno y estireno en presencia de butil litio como iniciador aniónico, el contenido de butil litio activo (nI\*[mol/min]) se calcula en base al peso molecular medio en número absoluto (Mn) del polímero aniónico vivo obtenido en la etapa (i), la conversión y la cantidad cargada total de monómeros

$$n_{I^*}(\text{mol/min}) = \frac{\left( \dot{m}_{BuLi}(\text{g/min}) + \dot{m}_{n\text{-BuLi}}(\text{g/min}) \right) \times C}{Mn(\text{g/mol})}$$

donde

25

C = conversión monomérica, y

Mn = peso molecular medio en número de polímero aniónico vivo obtenido en la etapa (i) antes de la adición del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2.

30 El compuesto de acuerdo con la Fórmula 1 anterior, preferiblemente 2,2-di-(2-oxolanil)propano o un derivado del mismo, se utiliza de acuerdo con la presente invención como un compuesto polar para ajustar la distribución de la composición del monómero de vinilo aromático como comonómero opcional en el polímero y, por consiguiente, que sirva como un compuesto aleatorizador. El compuesto de acuerdo con la Fórmula 1 anterior, preferiblemente 2,2-di-(2-oxolanil)propano o un derivado del mismo, también se usa de acuerdo con la presente invención como un compuesto polar para ajustar la distribución de la composición y la cantidad de las unidades de polímero 1,2-polibutadieno en el polímero o copolímero opcional y, por consiguiente, que sirva como un compuesto aleatorizador. Además, el compuesto de acuerdo con la Fórmula 1 anterior, preferiblemente 2,2-di-(2-oxolanil)propano o un derivado del mismo, también se usa de acuerdo con la presente invención como un compuesto polar para acelerar la velocidad de polimerización. Sin desear quedar ligado a la teoría, también se espera que el compuesto de acuerdo con la Fórmula 1 interactúe con el catión, en particular con el catión de litio del iniciador aniónico para ajustar la inserción en 1,4 del monómero de dieno conjugado, en particular butadieno. En una realización preferida, R1 y R2 en la Fórmula 1 son cada uno independientemente un grupo alquilo C1-C4; y R3, R4, R5, R6, R7 y R8 en la Fórmula 1 se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6. En algunas realizaciones, R3, R4, R5, R6, R7 y R8 son cada uno hidrógeno. En una realización preferida, n dentro de la fórmula 45 1 es 1. En una realización alternativa, n se selecciona de entre 2, 3 o 4. Si n en la Fórmula 1 no es 1, entonces, preferiblemente, R3 representa el mismo grupo que R6, R4 representa el mismo grupo que R7, y R5 representa el mismo grupo que R8.

En una realización preferida adicional, el compuesto de acuerdo con la Fórmula 1 anterior es 2,2-di-(2-oxolanil)propano (en adelante también abreviado como "DTHFP"), en lo sucesivo en el presente documento también denominado como di(tetrahidrofuril)propano (en adelante también abreviado como "DOP").

El compuesto de acuerdo con la fórmula 1 se añade en una relación molar del compuesto de acuerdo con la fórmula

1 al iniciador activo en un intervalo de 0,15 a 10, preferiblemente en una relación de 0,4 a 5, mucho más preferiblemente de 0,8 a 3. El compuesto de acuerdo con la fórmula 1 puede añadirse directamente a la solución polimérica sin dilución; sin embargo, puede ser beneficioso añadir el modificador en solución utilizando un disolvente inerte, por ejemplo, el disolvente que se ha descrito anteriormente.

5

Se ha descubierto que el uso de un compuesto de acuerdo con la fórmula 1 como modificador polar de acuerdo con la presente invención permite la incorporación aleatoria del monómero de vinilo aromático opcional, por ejemplo, estireno en la cadena polimérica. Por consiguiente, el contenido de bloque del monómero de vinilo aromático, por ejemplo, el contenido de bloque de estireno puede mantenerse bajo, por ejemplo por debajo del 10 por ciento en peso, preferiblemente por debajo del 5 por ciento en peso, más preferiblemente por debajo del 3 por ciento en peso, basado en el peso del monómero de vinilo aromático en el polímero, y dependiendo de la relación molar del compuesto de acuerdo con la fórmula 1 respecto al iniciador activo. Un contenido de bloque bajo del monómero de vinilo aromático, en particular, bajo contenido de bloque de estireno es típicamente necesario en la fabricación de neumáticos. La expresión "fracción de bloque de estireno" o "contenido de bloque de estireno", o expresiones similares, como se usan en el presente documento, se refieren a la fracción en peso de estireno, en base a la cantidad total de estireno polimerizado en el polímero, que se incorpora como secuencias de estireno mayores que seis unidades de estireno.

La etapa (i) de proporcionar y polimerizar los monómeros, es decir, al menos un monómero de dieno conjugado y, opcionalmente, uno o más monómeros de vinilo aromático se realiza preferiblemente por encima de la temperatura ambiente (25 °C). En una realización más preferida, la temperatura en la etapa (i) está en el intervalo de 40 °C a 110 °C, mucho más preferiblemente en el intervalo de 50 a 95 °C. En una realización preferida adicional, la temperatura en ambas etapas (i) y (ii) está en el intervalo de 55 °C a 90 °C.

En la etapa (ii), el compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 anterior se añade al polímero aniónico vivo en una cantidad de tal forma que la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2/iniciador activo es de 0,21 o más, preferiblemente 0,22 o más, más preferiblemente 0,25 o más, incluso más preferiblemente 0,28 o más, y más preferiblemente 0,3 o más.

En una realización preferida, cada grupo R en la Fórmula 2 se selecciona independientemente de entre alquilo C1-C10, aralquilo C7-C17 o arilo C6-C16; los grupos R', R" y R''' en la Fórmula 2 se seleccionan independientemente entre sí de entre alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; y A en la Fórmula 2 es preferiblemente alquileo C1-C20 o aralquileo C7-C25. En una realización más preferida, los grupos R, R', R" y R''' en la Fórmula 2 se seleccionan independientemente de entre metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo y sec-butilo; y el grupo divalente A es un grupo alquileo, mucho más preferiblemente un grupo alquileo C1-C5 lineal o ramificado. Los ejemplos preferidos de compuestos de acuerdo con la fórmula 2 incluyen: (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, ((MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, ((MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (BuO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (BuO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (BuO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (BuO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (BuO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, ((MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu, (BuO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>tBu.

El compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 (en lo sucesivo en el presente documento también denominado como modificador 1) se añade preferiblemente con conversión completa o casi completa del al menos un monómero de dieno conjugado y, cuando se aplicable, el uno o más monómeros de vinilo aromáticos, preferiblemente con una tasa de conversión de la polimerización de entre el 85 y el 100 % en peso basándose en la cantidad de monómeros proporcionados. La frase "cantidad de monómeros proporcionados", "cantidad cargada de monómeros" o

expresiones similares como se usan en el presente documento, se refieren a la cantidad de monómeros proporcionados en el proceso de polimerización continua, por ejemplo, en un reactor dado. En una realización preferida, la tasa de conversión es de entre el 92,0 y el 99,9 % en peso, preferiblemente entre el 94,0 y el 99,9 % en peso, basado en la cantidad de monómeros proporcionados. La expresión "conversión de monómero", como se usa en el presente documento, se refiere a la conversión de monómero (por ejemplo, la conversión de suma final de estireno y butadieno) determinada, por ejemplo, en la salida de un reactor de polimerización determinado. Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de la cadena viva de polímeros no finaliza antes de la reacción con el modificador 1, es decir, los extremos de la cadena viva están presentes y son capaces de reaccionar con este modificador en una reacción de modificación de extremo cadena de polímeros. En el transcurso de la reacción de modificación, una o más de una cadena de polímeros pueden reaccionar con el modificador 1, es decir, con el compuesto de acuerdo con la fórmula 2. Como resultado, una o más de una cadena de polímeros están unidas a la funcionalidad obtenida del compuesto modificador.

Por lo tanto, el uso del compuesto de acuerdo con la fórmula 2 conduce a polímeros modificados con "sulfanilsilano". En una realización, estos polímeros tienen un grado de modificación (% en mol de extremo de cadena modificada con "sulfanilsilano" basado en la cantidad total de macromoléculas producidas) del 20 % o más, preferiblemente del 50 % o más, mucho preferiblemente del 80 % o más.

El compuesto de acuerdo con la fórmula 2 puede añadirse directamente a la solución polimérica sin dilución; sin embargo, puede ser beneficioso añadir el modificador en solución usando un disolvente inerte, por ejemplo, el disolvente que se ha descrito anteriormente.

En las condiciones descritas en el presente documento anteriormente para la etapa (i), es posible obtener un grado elevado de aleatorización y un grado elevado de vida. Se cree que el grado elevado de cadenas de polímeros vivas permite un grado elevado de cadenas de polímeros que se conectan con el compuesto de acuerdo con la fórmula 2 durante la etapa (ii) y, opcionalmente, con el compuesto de la Fórmula 3 en la etapa (iii) descrito en el presente documento a continuación. Sin desear quedar ligado a la teoría, se cree que estas condiciones (incluyendo, por ejemplo, una distribución aleatoria relativa de, por ejemplo, unidades de estireno y vinilo, y un grado elevado de cadenas de polímero modificadas por el compuesto de la Fórmula 2 y, opcionalmente, por el compuesto de la Fórmula 3) permiten una reducción eficaz de pérdida de energía histerética medida como valores de  $\tan \delta$  a 60 °C de composiciones de polímero curado que comprenden polímeros modificados con "sulfanilsilano" y sílice y/o negro de humo. Además, se cree que las características mejoradas de procesamiento de estas composiciones de polímeros, incluyendo CMU, pueden atribuirse a estas condiciones. Se ha descubierto adicionalmente que las condiciones anteriores permiten una distribución de peso molecular relativamente estrecha en el polímero final. Por ejemplo, se ha observado que el polímero final puede tener una distribución de peso molecular (DPM) de 1,7 a 2,5, preferiblemente de 1,9 a 2,1, que puede atribuirse al grado elevado de vida mencionado anteriormente.

Se ha descubierto que realizar el proceso como se ha descrito anteriormente permite proporcionar un polímero elastomérico modificado que presenta un comportamiento de procesamiento mejorado cuando se compara con otros polímeros elastoméricos modificados con "sulfanilsilano". En particular, los polímeros elastoméricos de acuerdo con la presente invención muestran características de procesamiento mejoradas durante la mezcla reactiva, es decir, cuando se combinan con cargas, tal como sílice o negro de humo, para proporcionar formulaciones de caucho de sílice o caucho de negro de humo. Esta mejora puede medirse como una reducción de la viscosidad de Mooney en compuesto (CMU) de las formulaciones no curadas (en lo sucesivo en el presente documento también denominadas como "primera composición") que comprenden polímeros elastoméricos de acuerdo con la presente invención y una carga, en comparación con formulaciones no curadas que comprenden polímeros de la técnica anterior y una carga, con la condición de que la viscosidad de Mooney del polímero elastomérico (sin carga) de acuerdo con la invención y la viscosidad de Mooney del polímero elastomérico de la técnica anterior (sin carga) sea idéntica o al menos similar. Como alternativa, la mejora puede medirse como una reducción de la diferencia entre la viscosidad de Mooney en compuesto de la composición no curada que comprende un polímero y una carga (primera composición) y la viscosidad de Mooney del polímero elastomérico sin relleno (Mejora en el procesamiento =  $\Delta\text{Mooney} = \text{CMU}_{\text{primera composición}} - \text{Mu}_{\text{polímero elastomérico}}$ ). Las viscosidades de Mooney en compuesto específicas de estas formulaciones permiten un rendimiento aumentado durante la mezcla reactiva. Al mismo tiempo, se demostró que los polímeros elastoméricos que pueden obtenerse de acuerdo con el proceso de la presente invención son valiosos al preparar polímeros elastoméricos reticulados como se describe más adelante.

En una realización preferida, se añade 1,2-butadieno durante la etapa (i) anterior como componente adicional. Preferiblemente, la relación molar de 1,2-butadieno/iniciador activo es de 0,05 a 0,4, más preferiblemente de 0,1 a 0,2. Se ha descubierto que el uso de 1,2-butadieno en combinación con un compuesto de acuerdo con la fórmula 1

evita la formación de gel y la contaminación del reactor y, por lo tanto, contribuye a un proceso de polimerización eficaz. La contaminación del reactor de polimerización conduce a la necesidad de realizar limpiezas del reactor más frecuentes.

- 5 En otra realización, el proceso de acuerdo con la presente invención comprende, adicionalmente, la etapa adicional (iii) de:

(iii) añadir posteriormente una segunda cantidad del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 y/o añadir un compuesto de acuerdo con la Fórmula 3 en una cantidad de tal forma que la relación molar del compuesto de  
10 acuerdo con la Fórmula 2 y/o Fórmula 3 como se añadió en la etapa (iii)/iniciador activo es de 0,21 o más:



donde los grupos R en la Fórmula 3 se seleccionan independientemente de entre grupos alquilo, aralquilo o arilo,  
15 preferiblemente de entre alquilo C1-C10, aralquilo C7-C17 o arilo C6-C16; los grupos R', R'' y R''' se seleccionan independientemente de entre grupos alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; el grupo R'''' se selecciona de entre un alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de entre alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; A es un grupo hidrocarbilo divalente, preferiblemente alquileno C1-C20 o aralquileno C7-C25.

20 Preferiblemente, cada grupo R en la fórmula 3 se selecciona independientemente de entre alquilo C1-C10, preferiblemente de alquilo C1-C4; aralquilo C7-C17, preferiblemente aralquilo C7-C10; o arilo C6-C16, preferiblemente arilo C6-C12; los grupos R', R'', R''' y R'''' se seleccionan independientemente entre sí de entre alquilo C1-C10, preferiblemente alquilo C1-C6; arilo C6-C16, preferiblemente arilo C6-C12; o aralquilo C7-C17,  
25 preferiblemente aralquilo C7-C10; y A es alquileno C1-C20 o aralquileno C7-C25. Más preferiblemente, cada uno de R, R', R'', R''' y R'''' en la fórmula 3 anterior se selecciona de entre metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, fenilo y bencilo; y A es -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, donde m es un valor entero seleccionado de entre 1, 2, 3, 4, 5 o 6, preferiblemente de 3, 4, 5 o 6.

30 Añadir una "segunda cantidad" del compuesto de acuerdo con la fórmula 2 se entiende en el contexto de la etapa (ii) anterior que comprende la adición obligatoria del compuesto de acuerdo con la fórmula 2 en la cantidad ("primera cantidad") identificada anteriormente. En una realización preferida, la etapa (iii) comprende la adición del compuesto de acuerdo con la Fórmula 3. Si la etapa (iii) no comprende la adición de una segunda cantidad del compuesto de acuerdo con la fórmula 2 anterior, entonces el compuesto de acuerdo con la fórmula 3 se añade en una cantidad de  
35 tal forma que la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 3/iniciador activo es de 0,21 o más, preferiblemente 0,22 o más, más preferiblemente 0,25 o más, incluso más preferiblemente 0,28 o más, y mucho más preferiblemente 0,3 o más. Sin embargo, si la etapa opcional (iii) comprende la adición de una segunda cantidad del compuesto de acuerdo con la fórmula 2 sin añadir el compuesto de acuerdo con la fórmula 3, entonces esta segunda cantidad representa una cantidad de tal forma que la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula  
40 2/iniciador activo es de 0,21 o más. En este último caso, la cantidad total del compuesto de acuerdo con la fórmula 2 surge entonces de las etapas (ii) y (iii) de tal forma que la relación molar total del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 como se añadió en las etapas (ii) y (iii)/iniciador activo es de 0,42 o más. En una realización preferida, la etapa (iii) de añadir la segunda cantidad del compuesto de acuerdo con la fórmula 2 y/o añadir un compuesto de acuerdo con la fórmula 3 se realiza añadiendo una cantidad en exceso de uno o ambos de estos compuestos con  
45 respecto a la relación molar de las cadenas de polímero que todavía están vivas después de la etapa (ii).

A la salida del reactor de polimerización o de la serie de dos o más reactores de polimerización, se obtiene una solución de un polímero elastomérico, que se mezcla preferiblemente con un antioxidante.

50 El polímero modificado que resulta del proceso de acuerdo con la presente invención puede producirse por un método conocido *per se*. En general, el residuo activo o no activo del compuesto iniciador, del residuo del compuesto de la Fórmula 2 y, opcionalmente, de la Fórmula 3 está desactivado, en algún punto durante el procesamiento del polímero, preferiblemente después de completar el proceso de la etapa (ii) o (iii), en una manera conocida *per se*, por ejemplo, por medio de agua, ácidos orgánicos, ácidos aniónicos o un alcohol. El uso de agua, ácidos orgánicos,  
55 ácidos aniónicos o un alcohol además hace que los residuos organometálicos obtenidos del compuesto iniciador de la polimerización o de extremos de cadenas de polímeros metalados sean menos reactivos y, por consiguiente, menos peligrosos. La eliminación de residuos obtenidos del compuesto iniciador y de compuestos de las Fórmulas 1, 2 y, opcionalmente, 3, puede omitirse a veces, particularmente cuando la cantidad de componentes del iniciador y de los compuestos de acuerdo con las Fórmulas 1, 2 y, opcionalmente, 3 es muy baja. Si se desea, sin embargo, el

nivel de residuos obtenido del iniciador, del compuesto de la Fórmula 1, del compuesto de la Fórmula 2 y/o del compuesto de acuerdo con la Fórmula 3 puede reducirse en el polímero de una manera conocida, por ejemplo, mediante lavado. A la etapa de desactivación le puede seguir un paso de eliminación (eliminación de disolvente o disolventes orgánicos del polímero).

5

Se prefiere eliminar por vapor la solución de polímero antes de secar el polímero elastomérico. Mientras la eliminación por vapor se puede realizar en un tanque de agitación que contiene agua hirviendo, el secado se puede realizar, por ejemplo, por medio de escurrimiento y calentamiento, por ejemplo, en una sección que consiste en dos extrusoras. Como alternativa, el disolvente se puede eliminar a presión reducida.

10

Después del secado, el polímero elastomérico se puede comprimir en cualquier forma deseada, preferiblemente en fardos. Como alternativa o posteriormente, el polímero elastomérico puede mezclarse o formarse en compuesto con, por ejemplo, cargas. La realización de mezclas o compuestos de los polímeros elastoméricos con, por ejemplo, cargas, puede realizarse, como una alternativa adicional, antes de la eliminación del disolvente.

15

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a un polímero elastomérico que se puede obtener de acuerdo con el proceso anterior.

En una realización de la presente invención, puede usarse un suavizante, tal como aceite, en combinación con el polímero elastomérico para reducir los valores de viscosidad o de viscosidad de Mooney, o para mejorar la capacidad de procesamiento y diversas propiedades de rendimiento de las composiciones de polímeros después de la vulcanización.

20

El aceite o aceites pueden añadirse al polímero elastomérico antes del final del proceso de preparación del polímero o como un componente separado después de la polimerización, por ejemplo, después de la eliminación por vapor. Preferiblemente, se puede añadir el aceite en una cantidad de 10 a 50 partes en peso de aceite por 100 partes en peso del polímero. Los ejemplos representativos y clasificaciones de aceites se indican más adelante.

A pesar de que no hay limitaciones específicas respecto del contenido de enlaces 1,2 y/o enlaces 3,4 (en lo sucesivo en el presente documento también denominado como "contenido de vinilo") de la parte de diolefina de conjugación del polímero elastomérico, para la mayoría de las aplicaciones, el contenido de vinilo del polímero elastomérico es preferiblemente del 10 al 90 por ciento en peso. La expresión "contenido de vinilo" como se usa en el presente documento, se refiere al porcentaje en masa (o peso) de, por ejemplo, butadieno e isopreno que se incorpora a la cadena de polímeros en la posición 1,2 y en la posición 1,2 o 3,4, respectivamente, y se basa en la parte de, por ejemplo, butadieno y/o isopreno (cantidad total de butadieno y/o isopreno polimerizada) en el polímero. En una realización más preferida, el contenido de vinilo varía del 20 al 80 por ciento en peso. Si el contenido del enlace de vinilo en un polímero es menor del 10 por ciento en peso, los productos resultantes pueden tener menor resistencia al deslizamiento en superficies húmedas. Si el contenido de vinilo en el polímero elastomérico excede el 90 por ciento en peso de enlaces de vinilo, los productos resultantes pueden presentar una fuerza de tensión comprometida y resistencia a la abrasión, y pérdida de histéresis relativamente grande.

30

En una realización, el proceso de acuerdo con la invención comprende la homopolimerización de 1,3-butadieno o isopreno en ausencia de estireno para dar un homopolímero, es decir, polibutadieno o poliisopreno. En una realización más preferida, sin embargo, el proceso implica la copolimerización de, por ejemplo, 1,3-butadieno y estireno para dar copolímeros de estireno-butadieno. La relación de peso de estireno respecto a 1,3-butadieno es preferiblemente del 0 al 50, más preferiblemente del 5 al 45, mucho más preferiblemente del 10 al 40 por ciento en peso. En una realización, el contenido de estireno del copolímero varía del 5 al 25 por ciento en peso. En otra realización, el contenido de estireno del copolímero varía del 25 al 45 por ciento en peso. La expresión "contenido de estireno", como se usa en el presente documento, se refiere al porcentaje en masa (o en peso) de estireno en el polímero, basado en el peso del polímero.

45

50

En aún otra realización de la invención, el polímero elastomérico tiene una distribución de peso molecular (DPM) de 1,7 a 2,5, preferiblemente de 1,9 a 2,1. Preferiblemente, el polímero elastomérico tiene un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de 80.000 a 700.000 g/mol, más preferiblemente de 110.000 a 300.000 g/mol.

55

A pesar de que dependen del polímero específico y de aplicación final deseada, los polímeros elastoméricos modificados de la presente invención preferiblemente tienen una viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C, como se mide de acuerdo con ASTM D 1646 (2004), en el intervalo de 0 a 150, preferiblemente de 15 a 100 y más preferiblemente en el intervalo de 30 a 90, usando un instrumento Monsanto MV2000. Si la viscosidad de Mooney

(ML 1+4, 100 °C) del polímero es mayor de 150 MU, la capacidad de procesamiento (la incorporación de la carga y la acumulación de calor en el mezclador interno, producción de bandas en el molino de rodillos, velocidad de extrusión, dilatación del troquel de extrudido, uniformidad, etc.) sufre un impacto negativo, debido a que la maquinaria de composición usada por el fabricante de neumáticos no está diseñada para manejar dichos grados elevados de Mooney y aumenta el coste del procesamiento. En algunos casos, una viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C) de menos de 15 o incluso, a veces, de menos de 30, puede no preferirse debido al aumento en la sujeción y flujo en frío del polímero elastomérico no reticulado, que da como resultado la dificultad de manipulación, una resistencia en verde inferior, y una estabilidad dimensional inferior durante el almacenamiento.

10 En un tercer aspecto, la invención se refiere a una composición que comprende el polímero elastomérico antes mencionado. En una realización preferida, la composición comprende aceite y/o una carga. En aún otra realización, la composición comprende aditivos opcionales adicionales. En otras palabras, el polímero elastomérico o la composición que comprende el polímero elastomérico puede mezclarse con una o más cargas, opcionalmente aceite y opcionalmente otros aditivos.

15

En una realización preferida, el polímero elastomérico se combina y se hace reaccionar con una carga o cargas seleccionadas de entre el grupo que consiste en sílice, carga de fase dual de carbono-sílice, negro de humo, carga de nano-tubos de carbono, lignina, carga de vidrio, silicatos estratificados, tal como, por ejemplo, magadiita, comprendiendo en algunas realizaciones preferidas sílice como componente de carga principal y, opcionalmente, constituyentes adicionales, incluyendo, pero sin limitación, auxiliares para el procesamiento, aceites, agentes de vulcanización y agentes de acoplamiento de silano, para formar una primera composición de polímero.

En una realización, la primera composición comprende adicionalmente al menos un polímero elastomérico modificado o no modificado opcional, que comprende opcionalmente un aceite. Los ejemplos preferidos de polímeros elastoméricos no modificados se enumeran en la publicación internacional de patente N° WO 2009/148932 (N° de expediente del mandatario 66798), y el copolímero de estireno-butadieno, cachos naturales, poliisopreno y polibutadieno se prefieren particularmente. Es deseable que los polímeros no modificados tengan una viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C, medida de acuerdo con ASTM D 1646 (2004), como se ha analizado anteriormente) en el intervalo de 20 a 200, y preferiblemente de 25 a 150. La composición objeto incluye preferiblemente cargas, que sirven como agentes de refuerzo.

El aceite o aceites pueden añadirse al polímero antes del final del proceso de preparación del polímero y como un componente separado de la primera composición de polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas. A efectos de ejemplos representativos y de clasificación de aceites, véase la solicitud de patente internacional N° PCT/US09/045553 y la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N° 2005/0159513, cada una de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Los aceites representativos incluyen, pero sin limitación, MES (solvato de extracción leve), TDAE (extracto aromático de destilado tratado), RAE (extracto aromático residual), que incluyen, pero sin limitación, T-RAE y S-RAE, DAE, que incluye T-DAE y NAP (aceites nafténicos ligeros y pesados), que incluyen, pero sin limitación, Nyltex 4700, Nyltex 8450, Nyltex 5450, Nyltex 832, Tufflo 2000 y Tufflo 1200. Además, se pueden usar aceites naturales, incluyendo, pero sin limitación, aceites vegetales como aceites extensores. Los aceites representativos también incluyen variaciones funcionalizadas de los aceites que se han mencionado anteriormente, particularmente aceites epoxidados o hidroxilados. Los aceites que se han mencionado anteriormente comprenden diferentes concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos, y tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. Los tipos de aceite que se han mencionado anteriormente se han caracterizado (*Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 52, páginas 799-805). En algunas realizaciones, MES, RAE y TDAE son aceites extensores para caucho.

Opcionalmente, pueden añadirse auxiliares de procesamiento a las primeras composiciones de polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas. Los auxiliares de procesamiento se añaden normalmente para reducir la viscosidad de la primera composición de polímero. Como resultado, el período de mezcla se disminuye y/o la cantidad de etapas de mezcla se reduce y, en consecuencia, se consume menos energía y/o se logra un mayor rendimiento en el transcurso del proceso de extrusión del compuesto de caucho. Los auxiliares de procesamiento representativos que pueden utilizarse opcionalmente como un componente en las primeras composiciones de polímero de acuerdo con la presente invención se describen en *Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000* y en Werner Kleemann, Kurt Weber, *Elastverarbeitung-Kennwerte und Berechnungsmethoden*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (Leipzig, 1990), cada uno de los cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Los ejemplos de auxiliares de procesamiento representativos que pueden usarse opcionalmente como componente en las primeras composiciones de polímero de acuerdo con la presente invención se pueden clasificar como se indica a continuación:

50

55

(A) ácidos grasos, incluyendo, pero sin limitación, ácido oleico, prioleno, pristireno y ácido esteárico;

(B) sales de ácidos grasos, incluyendo, pero sin limitación, Aktiplast GT, PP, ST, T, T-60, 8, F; Deoflow S; Kettlitz Dispergator FL, FL Plus; Dispergum 18, C, E, K, L, N, T, R; Polyplastol 6, 15, 19, 21, 23; Struktol A50P, A60, EF44, 5 EF66, EM16, EM50, WA48, WB16, WB42, WS180, WS280 y ZEHDL;

(C) agentes de dispersión y auxiliares de procesamiento, incluyendo, pero sin limitación, Aflux 12, 16, 42, 54, 25; Deoflow A, D; Deogum 80; Deosol H; Kettlitz Dispergator DS, KB, OX; Kettlitz-Mediaplast 40, 50, Pertac/GR; Kettlitz-Dispergator SI; Struktol FL y WB 212; y

(D) agentes de dispersión para cargas blancas altamente activas, incluyendo, pero sin limitación, Struktol W33 y 10 WB42.

Los silanos bifuncionalizados y silanos monofuncionales (en el presente documento también denominados "agentes de acoplamiento de silano") también se denominan ocasionalmente como auxiliares de procesamiento pero se describen más adelante por separado.

15

En algunas realizaciones, se añade un agente de acoplamiento de silano (usado para la compatibilidad del polímero y las cargas mencionadas) a la composición que contiene polímeros modificados como se describe en el presente documento y sílice, silicato estratificado, tal como, pero sin limitación, magadiita o carga de fase dual de carbono-sílice, que se usa como componente de carga. La cantidad típica de un agente de acoplamiento de silano añadido

20 es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso y, en algunas realizaciones, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 partes en peso, para 100 partes en peso de la cantidad total de sílice y/o carga de fase dual de carbono-sílice.

Los agentes de acoplamiento de silano pueden clasificarse de acuerdo con *Fritz Röthemeyer, Franz Sommer:*

25 *Kautschuk Technologie*, (Cari Hanser Verlag 2006):

(A) silanos bifuncionalizados, incluyendo, pero sin limitación, Si 230  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ , Si 225  $(\text{EtO})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ , A189  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ , Si 69  $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ , Si 264  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCN}$  y Si 363  $(\text{EtO})\text{Si}((\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_5(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  (Evonic Industries AG); y

30 (B) silanos monofuncionales, incluyendo, pero sin limitación, Si 203  $(\text{EtO})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_7$ , y Si 208  $(\text{EtO})_3\text{-Si-C}_8\text{H}_{17}$ .

Se proporcionan ejemplos adicionales de agente de acoplamiento de silano en la solicitud internacional de patente N° PCT/US2009/045553, e incluyen, pero sin limitación, bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propil)tetrasulfuro, bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propil)-disulfuro, bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etil)tetrasulfuro, bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etil)disulfuro, 3-hidroxi-dimetilsilil-propil-N,N-dimetiltiocarbamoiltetrasulfuro y tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propilbenzotiazol.

35

El polímero elastomérico de acuerdo con la presente invención puede mezclarse con una o más cargas para dar una primera composición. Las cargas sirven como agentes de refuerzo. Negro de humo, sílice, carga de fase dual de carbono-sílice, arcilla (silicatos estratificados), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina, nanotubos de carbono, cargas amorfas, tales como cargas a base de partículas de vidrio, cargas a base de almidón, y similares, y combinaciones de los mismos son ejemplos de cargas adecuadas. Los ejemplos de cargas se describen en la Solicitud internacional N° PCT/US2009/045553, incorporada en su totalidad en el presente documento por referencia. En algunas realizaciones, se emplean el uso combinado de negro de humo y sílice, el uso de cargas de fase dual de carbono-sílice solos, o el uso combinado de carga de fase dual de carbono-sílice y negro de humo y/o sílice. El negro de humo se fabrica mediante un método de horno y, en algunas realizaciones, tiene un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno de 50-200 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite DBP de 80-200 ml/100 gramos, por ejemplo, FEF; se utiliza negro de humo de clase HAF, ISAF o SAF. En algunas realizaciones, se usa negro de humo de aglomeración elevada. El negro de humo se añade típicamente en una cantidad de 2 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 5 a 100 partes en peso, en algunas realizaciones de 10 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones de 10 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero elastomérico total.

40

45

50

Los ejemplos de cargas de sílice incluyen, pero sin limitación, sílice de proceso húmedo, sílice de proceso seco, sílice de silicato sintético y combinaciones de los mismos. La sílice con un diámetro de partícula pequeño y un área de superficie alta presenta un efecto de refuerzo alto. La sílice de aglomeración elevada de diámetro pequeño (es decir, que tiene un área superficial elevada y alta capacidad de absorción de aceite) muestra una excelente capacidad de dispersión en la composición de polímero elastomérico, que representa propiedades deseadas y superior capacidad de procesamiento. Un diámetro de partícula medio de sílice, en cuando a un diámetro de partícula principal es, en algunas realizaciones, de 5 a 60 nm y, en algunas realizaciones, de 10 a 35 nm. Además, el área superficial específica de las partículas de sílice (medida por el método BET) es, en algunas realizaciones, de 35

55

a 300 m<sup>2</sup>/g. Para ejemplos de diámetros de carga de sílice, tamaños de partículas y superficies BET, véase la solicitud internacional de patente N° PCT/US2009/045553. Se añade sílice en una cantidad de 10 a 100 partes en peso, en algunas realizaciones, de 30 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 30 a 95 partes en peso, para 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Las cargas de sílice pueden usarse en combinaciones con otras cargas incluyendo, pero sin limitación, negro de humo, carga de fase dual de carbono-sílice, arcilla, carbonato de calcio, nanotubos de carbono, carbonato de magnesio, y combinaciones de los mismos.

El negro de humo y la sílice se pueden añadir juntos; en cuyo caso, la cantidad total de negro de humo y sílice añadida es de 30 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 30 a 95 partes en peso para 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Siempre que dichas cargas se dispersen homogéneamente en la composición elastomérica, las cantidades elevadas (dentro de los intervalos mencionados anteriormente) dan como resultado composiciones que presentan una excelente capacidad de procesamiento de extrusión y rodadura, y productos vulcanizados que presentan propiedades de pérdida de histéresis favorables, resistencia a la rodadura, resistencia al deslizamiento en superficies húmedas mejorada, resistencia a la abrasión y fuerza de tensión.

Se puede usar carga de fase dual de carbono-sílice, independientemente o junto con negro de humo y/o sílice, de acuerdo con las presentes enseñanzas. La carga de fase dual de carbono-sílice puede mostrar los mismos efectos que los obtenidos mediante el uso combinado de negro de humo y sílice, incluso en los casos en que se añade solo. La carga de fase dual de carbono-sílice se denomina como negro de humo recubierto con sílice que se obtiene mediante el recubrimiento de sílice sobre la superficie del negro de humo, y se encuentra disponible en el mercado con la marca comercial CRX2000, CRX2002 o CRX2006 (productos de Cabot Co.). Se añade carga de fase dual de carbono-sílice en las mismas cantidades como se ha descrito anteriormente con respecto a la sílice. La carga de fase dual de carbono-sílice puede usarse junto con otras cargas que incluyen, pero sin limitación, negro de humo, sílice, arcilla, carbonato de calcio, nanotubos de carbono, carbonato de magnesio, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se utilizan negro de humo y sílice, ya sea individualmente o combinados.

Se pueden usar sílice, negro de humo o cargas de fase dual de negro de carbono-sílice, o combinaciones de los mismos, junto con cargas naturales, incluyendo, pero sin limitación, almidón o lignina.

Se describen ejemplos de cargas en la solicitud de patente internacional N° PCT/US2009/045553, que se incorpora en su totalidad en el presente documento por referencia.

En algunas realizaciones, la sílice incorporada en el compuesto de caucho tiene un área superficial determinada por la absorción de nitrógeno (en lo sucesivo en el presente documento denominada como "N2A") de 150 a 300 m<sup>2</sup>/g. Una sílice que tiene N2A de menos de 150 m<sup>2</sup>/g produce un efecto de refuerzo desfavorablemente bajo. Una sílice con N2A mayor de 300 m<sup>2</sup>/g proporciona un compuesto de caucho con viscosidad aumentada y capacidad de procesamiento deteriorada. En el caso del negro de humo incorporado en el compuesto de caucho, es adecuada una N2A de 60 a 150 m<sup>2</sup>/g. Un negro de humo que tiene N2A de menos de 60 m<sup>2</sup>/g conduce a un efecto de refuerzo bajo. Un negro de humo que tiene N2A de más de 150 m<sup>2</sup>/g proporciona un compuesto de caucho con pérdida de histéresis aumentada y capacidad de procesamiento deteriorada.

En una realización, se añade sílice en una cantidad de 10 a 100 partes en peso, en algunas realizaciones, de 30 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 30 a 95 partes en peso, para 100 partes en peso del polímero total.

En otra realización, se añade negro de humo en una cantidad de 2 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 5 a 100 partes en peso, en algunas realizaciones de 10 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 10 a 95 partes en peso, para 100 partes en peso del polímero total.

En aún otra realización, el negro de humo y la sílice se pueden añadir juntos, en cuyo caso la cantidad total de negro de humo y sílice añadida es de 30 a 100 partes en peso, y preferiblemente de 30 a 95 partes en peso para 100 partes en peso del polímero total.

En una realización adicional, la composición que comprende el polímero elastomérico de acuerdo con la presente invención comprende adicionalmente un agente vulcanizante. Los agentes vulcanizantes más comunes son azufre, compuestos que contienen azufre, que actúan como donadores de azufre, sistemas aceleradores de azufre y peróxidos. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre, que actúan como donadores de azufre, incluyen, pero sin limitación, ditiodimorfolina (DTDM), tetrametiltiuramdisulfuro (TMTD), tetraetiltiuramdisulfuro (TETD) y dipentametiltiuramtetrasulfuro (DPTT). Los ejemplos de aceleradores de azufre incluyen, pero sin limitación,

derivados de amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehídoamina, tiazoles, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Los ejemplos de peróxidos utilizados como agentes vulcanizantes incluyen, pero sin limitación, di-terc-butil-peróxidos, di-(terc-butil-peroxi-trimetil-ciclohexano), di-(terc-butil-peroxi-isopropil)benzeno, dicloro-benzoilperóxido, dicumilperóxidos, terc-butil-cumil-peróxido, dimetil-di(terc-butil-peroxi)hexano y dimetil-di(terc-butil-peroxi)hexano y di(terc-butil-peroxi)valerato de butilo (*Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000*). Se pueden encontrar ejemplos adicionales e información adicional con respecto a los agentes vulcanizantes en Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical technology 3ª Ed.*, (Wiley Interscience, N.Y. 1982), volumen 20, pág. 365-468, (específicamente "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" págs. 390-402).

10

Se puede usar un acelerador vulcanizante de tipo sulfonamida, tipo guanidina o tipo tiuram junto con un agente vulcanizante, según sea necesario. Se pueden añadir opcionalmente otros aditivos, tales como blanco de cinc, aditivos de vulcanización, agentes antienviejimiento, adyuvantes de procesamiento y similares. Un agente vulcanizante se añade típicamente a la composición de polímero en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso y, en algunas realizaciones preferidas, de 1 a 6 partes en peso, para 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Los ejemplos de aceleradores vulcanizantes, y la cantidad de acelerador añadida con respecto al polímero total, se dan en la publicación de patente internacional N° WO 2009/148932. Los sistemas de acelerador de azufre pueden o no comprender óxido de cinc. Se aplica preferiblemente óxido de cinc como componente del sistema acelerador de azufre.

20

En aún otro aspecto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a un proceso para la preparación de un polímero elastomérico reticulado, que comprende la etapa (iv) de:

(iv) añadir un agente vulcanizante al polímero elastomérico o a una composición que comprende el polímero elastomérico; y reticular el polímero elastomérico.

25

La etapa (iv) de vulcanizar el polímero elastomérico, o la composición que comprende el polímero elastomérico, puede realizarse usando un equipo convencional de vulcanización y agentes de vulcanización convencionales que se han mencionados anteriormente.

30

La invención se refiere adicionalmente a polímeros elastoméricos reticulados que pueden obtenerse de acuerdo con el proceso que se ha mencionado anteriormente que comprende la etapa (iv), así como a composiciones que comprenden dicho polímero elastomérico reticulado.

Además, la presente invención se refiere a artículos que comprenden una de las composiciones de la presente invención. En otras palabras, por lo tanto, la invención se refiere a artículos que comprenden las composiciones que comprenden el polímero elastomérico o el polímero elastomérico reticulado que se ha mencionado anteriormente. En una realización preferida, el artículo de acuerdo con la presente invención es una banda de rodadura, una pared lateral del neumático, una cinta transportadora, una junta o una manguera.

40

Se ha descubierto que las composiciones de polímero elastomérico vulcanizado de la presente invención muestran una resistencia a la rodadura baja, acumulación de calor dinámica baja y un mejor comportamiento de deslizamiento sobre superficies húmedas. Por lo tanto, las composiciones de polímero de la presente invención, preferiblemente composiciones que contienen polímeros modificados como se describe en el presente documento y cargas, así como un agente vulcanizante, y las composiciones de polímero elastomérico vulcanizado, son adecuadas para su uso en la preparación de neumáticos, superficies de rodadura de neumáticos, paredes laterales y carcasas de neumáticos, así como otros productos industriales, tales como correas, mangueras, amortiguadores de vibración y componentes de calzado. Además, los polímeros de acuerdo con la presente invención muestran una capacidad de procesamiento mejorada (incluyendo incorporación mejorada y acumulación de calor reducida en el equipamiento de mezcla, producción reducida de bandas en el molino de rodillos, comportamiento de extrusión mejorado, reducción de la dilatación del troquel de extrudido, uniformidad, etc.) cuando se compara con la capacidad de procesamiento de composiciones de la técnica anterior que comprenden polímeros modificados tradicionales.

45

Más allá de lo anterior, se observa que los polímeros elastoméricos modificados de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la modificación de plásticos, particularmente en poliestireno en la preparación de HIPS (poliestireno de alto impacto), en copolímeros de estireno-acrilonitrilo en la preparación de ABS (copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliuretano o en policarbonato.

50

La invención se describirá ahora en mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos.

**MÉTODOS DE PRUEBA***Cromatografía de exclusión por tamaño*

5

Se midió el peso molecular y la distribución del peso molecular del polímero usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), en base a los estándares de poliestireno. Cada muestra de polímero (9-11 mg) se disolvió en tetrahidrofurano (10 ml) para formar una solución. La solución se filtró usando un filtro de 0,45 µm. Una muestra de 100 µl se suministró a una columna GPC (Hewlett Packard System 1100 con 3 columnas MIXED-B de 10 µm PLgel).

10 Se utilizó la detección de índice de refracción como detector para analizar el peso molecular. El peso molecular se calculó como poliestireno, en base a la calibración con estándares de poliestireno EasiCal PS1 (Easy A y B) de Polymer Laboratories. Las cifras de peso molecular medio en número (Mn) y las cifras de peso molecular medio en peso (Pm) se proporcionan basándose en los estándares de poliestireno. La distribución del peso molecular se expresa como la dispersidad  $D = Pm/Mn$ .

15

*Análisis de GC para medir la conversión monomérica*

La conversión monomérica se determinó midiendo la concentración de monómero residual en la solución de polímero al final de la polimerización mediante cromatografía de gases.

20

Se recogieron aproximadamente 0,5 g de la solución de polímero en un vial de 20 ml y se diluyó 1:10 usando disolvente de ciclohexano. Se pesaron aproximadamente 30 mg de la muestra diluida mediante el uso de una jeringa en un vial con espacio libre sellado. La muestra se calentó a 140 °C durante 10 minutos. El espacio de libre se analizó mediante GC usando las siguientes condiciones que se muestran en la Tabla A:

25

Tabla A

Dispositivo:	HP 5890 con HP 7694
Columna:	PE-1 60 m x 0,32 mm x 1,0 µm
Detector:	FID
Programa de temperatura:	De 40 °C a 150 °C, 8 °C/min; mantenimiento 0,5 min
Presión de descarga	110 kPa

La cuantificación se realizó mediante una técnica estándar externa.

30 El contenido sólido máximo se calcula en base a la cantidad total de los ingredientes suministrados.

$$TSC \text{ máx} = (g/minBde + g/minSty)/(TF) \times 100 \%$$

$$TF \text{ (Flujo Total, g/min)} = (Bde \text{ (g/min)} + Sty \text{ (g/min)} + DOP \text{ (g/min)} + BuLi \text{ (g/min)} + 1,2\text{-Butadieno (g/min)} + \text{Ciclohexano (g/min)}).$$

35 Bde = 1,3-Butadieno

Sty = Estireno

BuLi = Butil litio

40 El resultado del análisis de GC se proporciona normalmente en ppm de monómeros residuales contenidos en la solución de polímero original.

La cantidad de monómeros residuales (RM) en "g/min" se puede calcular mediante la siguiente fórmula:

$$RM \text{ (g/min)} = (((g/minBde + g/minSty)/TSC \text{ máx}) \times 100)/1000000 \times (ppmBde + ppmSty)$$

45

o, como alternativa,

$$RM \text{ (g/min)} = (TF/1000000) \times (ppmBde + ppmSty)$$

50 La conversión monomérica se calculó como:

$$C \text{ (\%)} = 100 - (RM/(g/minBd + g/minSt) \times 100)$$

*1H RMN*

El contenido de estireno total y vinilo se midió usando 1H RMN, según la Norma ISO 21561-2005, usando un espectrómetro RMN BRUKER Avance 400 MHz y una sonda dual de 5 mm. Se usó CDCl<sub>3</sub>/TMS como disolvente en una relación de peso del 0,05 %: 99,95 %. El contenido de estireno en bloque que consistía en más de 6 unidades de estireno consecutivas se determinó de acuerdo con el método indicado por Y. Tanaka y col. en Rubber Chemistry and Technology, 1981, 54, N° 4, 685-691 usando la intensidad relativa de señales de protones Ph orto que resonaban por encima de 6,7 ppm.

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

La viscosidad de Mooney se midió de acuerdo con la Norma ASTM D1646 (2004), con un tiempo de precalentamiento de un minuto y un tiempo operativo de rotor de cuatro minutos, a una temperatura de 100 °C [ML1+4 (100 °C)], en un MV2000 E de Alpha Technologies.

15

*Análisis por GC para medir la concentración del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 y 3*

La concentración del Compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 y 3 en la solución de polímero se midió por medio de cromatografía de gases en las condiciones expuestas en la tabla B.

20

Se recogieron 0,4-0,6 g de solución de polímero en un vial de 10 ml y se diluyó con aproximadamente 5 g de ciclohexano. El análisis se realizó con un automuestreador. En cada vial se añadió 1 ml de muestra de polímero. Se realizó una calibración con 3 soluciones diferentes de concentración conocida del Modificador 1.

25 *Tabla B*

Dispositivo:	Agilent-GC6890
Columna:	Columna Capilar Número de modelo: Restek 13423
Programa de temperatura:	De 50 °C a 200 °C, 15 °C/min, mantenimiento 15 min Modo: Spli
Entrada	Temp. inicial: 230 °C (Encendido) Presión: 130,0 kPa (Encendido) Relación de separación: 10:1 Flujo de separación: 18,2 ml/min Flujo total: 22,8 ml/min Ahorrador de gas: Apagado Tipo de gas: Helio
Detector:	Temperatura: 250 °C (Encendido) Flujo de hidrógeno: 30,0 ml/min (Encendido) Flujo de aire: 400,0 ml/min (Encendido) Flujo combinado: 30,0 ml/min

***Propiedades del compuesto vulcanizado***

*Resistencia a la rodadura*

30

Se midió Tan  $\delta$  (60 °C) usando el espectrómetro dinámico Eplexor 150N fabricado por Gabo Qualimeter Testanlage

GmbH (Alemania) aplicando una tensión dinámica de compresión del 0,2 %, a una frecuencia de 2 Hz a 60 °C. Cuanto menor sea el índice, menor será la resistencia a la rodadura.

*Adherencia*

5

Se midió  $\tan \delta$  (0 °C) a 0 °C usando el mismo equipo y condiciones de carga que se han descrito anteriormente con respecto a la resistencia a la rodadura. Cuanto mayor sea el índice, mejor será la resistencia al deslizamiento sobre superficies húmedas.

10 *Abrasión*

Se midió la abrasión Din de acuerdo con la Norma DIN 53516. Cuanto mayor sea el índice, menor será la resistencia al desgaste.

15 **Ejemplos**

*Condiciones del reactor*

Los siguientes ejemplos se realizaron por medio de dos o tres reactores de tanque agitado continuo (CSTR) 20 conectados en serie. Cada reactor tenía un volumen de 5,8 litros, y estaba equipado con un agitador helicoidal, adecuado para mezclar soluciones de alta viscosidad, la velocidad del agitador durante todas las pruebas fue de 200 rpm. La circulación de agua externa en las paredes del reactor reguló la temperatura deseada. Los reactivos requeridos para la polimerización (estireno, 1,3-butadieno, ciclohexano, DOP (ditetrahidrofurilpropano), n-butil litio y 1,2-butadieno) se suministraron en el cabezal del primer reactor con medidores de flujo de masa. Cada medidor de 25 flujo reguló el suministro deseado, y garantizó un flujo constante del reactivo. El ciclohexano se purificó pasándolo a través de una columna de alúmina.

En la descripción de los experimentos, la expresión "iniciador activo" (nBL.pm) se refiere a la cantidad de iniciador (n-butil litio) que participa en la reacción de polimerización y que no se desactiva por impurezas contenidas en el 30 medio de reacción. La expresión "iniciador en exceso" (nBL.exc) se refiere a la cantidad de iniciador que se carga para desactivar las impurezas presentes en el sistema.

Todas las soluciones de polímero resultantes se sometieron a eliminación con vapor durante una hora para retirar el disolvente y otros volátiles y se secaron en un horno a 70 °C durante 30 minutos y uno a tres días más a 35 temperatura ambiente.

*Reactivos*

Se usó ciclohexano (destilado) como disolvente. Se usaron 1,3-butadieno (Bde) (destilado) y estireno (Sty) (secado a 40 través de CaH<sub>2</sub>) como monómeros. Se diluyeron ditetrahidrofuril propano (DTHFP; DOP) y 1,2-butadieno (1,2-Bde) en ciclohexano. Se usó n-butil litio (nBL) como iniciador aniónico. A menos que se indique expresamente lo contrario, se usó (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) como el compuesto de acuerdo con la fórmula 2 (en lo sucesivo en el presente documento también denominado Modificador 1) y se usó (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 45 como el compuesto de acuerdo con la fórmula 3 (en lo sucesivo en el presente documento también denominado Modificador 2).

**EJEMPLO 1**

Se realizó una copolimerización de estireno/butadieno usando dos reactores conectados en serie. El primer reactor 50 se usó para la polimerización, se añadió el Modificador 1 al segundo reactor, la relación molar de Modificador 1/nBL.pm fue de 0,28.

En este ensayo se usó una relación molar de DOP/iniciador activo de 1,609. La temperatura del primer reactor fue de 68 °C y la temperatura del segundo reactor fue de 70 °C. El flujo de la cantidad total de ingredientes y disolvente 55 se reguló para obtener un tiempo de residencia de 100 minutos en cada reactor. Los caudales de los ingredientes añadidos al primer reactor fueron los siguientes: Sty = 1,39 g/min, Bde = 4,16 g/min, ciclohexano = 40,76 g/min, nBL.pm = 0,03848 mmol/min, nBL.exc = 0,003109, DOP = 0,0619 mmol/min. El Modificador 1 se añadió al segundo reactor de polimerización con un caudal de 0,01061 mmol/min (conc. de solución de Modificador 1 0,00274 mol/l). Se obtuvo una conversión de monómero del 98,62 % del primer reactor, y se obtuvo una conversión del 99,97 % del

segundo reactor.

Se añadieron metanol, como agente de terminación, e IRGANOX 1520 (0,15 phr), como antioxidante, a la solución polimérica en la línea fuera del segundo reactor. Los polímeros procedentes del primer y segundo reactores se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno). Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el primer reactor de polimerización:  $M_n = 217929$  g/mol,  $P_m = 461253$  g/mol,  $D = 2,116$ . Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el segundo reactor de polimerización:  $M_n = 305554$  g/mol,  $P_m = 623149$  g/mol,  $D = 2,039$ . Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el primer reactor de polimerización: estireno = 25,7 %, vinilo 62,7 % (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: estireno = 25,8 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 62,9 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

La viscosidad de Mooney ML1+4 de este producto fue de 94,2.

15

### EJEMPLO 2

Se realizó una copolimerización de estireno/butadieno usando dos reactores conectados en serie. El primer reactor se usó para la polimerización. El Modificador 1 se añadió al segundo reactor. La relación molar de Modificador 1/nBL.pm disminuyó a 0,252.

20

En este ensayo se usó una relación molar de DOP/iniciador aniónico de 1,464. La temperatura del primer reactor fue de 68 °C y temperatura del segundo reactor fue de 70 °C. Se añadieron las siguientes cantidades al primer reactor de polimerización: Sty = 1,39 g/min, Bde = 4,16 g/min, ciclohexano = 40,76 g/min, nBL.pm = 0,01967 mmol/min; DOP = 0,0288 mmol/min. El Modificador 1 se añadió al segundo reactor de polimerización con un caudal de 0,00495 mmol/min (conc. de solución de Modificador 1 0,00274 mol/l). Se reguló el flujo de la cantidad total de ingredientes y disolvente para lograr un tiempo de residencia de 100 minutos en cada reactor.

25

Se obtuvo una conversión total del 88,2 % del primer reactor, y se obtuvo una conversión de monómero del 92,02 % del segundo reactor. Se añadieron metanol, como agente de terminación, e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante, a la solución polimérica en la línea fuera del segundo reactor. Los polímeros procedentes del primer y segundo reactores se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno). Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el primer reactor de polimerización:  $M_n = 380968$  g/mol,  $P_m = 799801$  g/mol,  $D = 2,099$ . Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el segundo reactor de polimerización:  $M_n = 428465$  g/mol,  $P_m = 896831$  g/mol,  $D = 2,093$ . Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el primer reactor de polimerización: estireno = 25,4 %, vinilo 60,8 % (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno), estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

35

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: estireno = 25,2 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 60,9 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %. La viscosidad de Mooney ML 1+4 de este producto fue de 115,4.

40

### EJEMPLO 3

Se realizó una copolimerización de estireno/butadieno usando tres reactores conectados en serie. El primer reactor se usó para la polimerización. El Modificador 1 se añadió al segundo reactor y el Modificador 2 se añadió al tercer reactor. La relación molar de Modificador 1/nBL.pm fue de 0,388. La relación molar de Modificador 2/nBL.pm fue de 1,163.

45

Además, en este ejemplo se usó 1,2-butadieno. Se usó una relación molar de DOP/nBL.pm de 1,697 y se usó una relación molar de 1,2-butadieno/nBL.pm de 0,2114. La temperatura del primer reactor fue de 68 °C. Se añadieron las siguientes cantidades al primer reactor de polimerización: Sty = 1,39 g/min, Bde = 4,17 g/min, ciclohexano = 40,76 g/min, nBL.pm = 0,01892 mmol/min; DOP = 0,0321 mmol/min, 1,2-butadieno = 0,004 mmol/min.

50

El Modificador 1 se añadió al segundo reactor de polimerización con un caudal de 0,00734 mmol/min (conc. de solución de Modificador 1 0,00273 mol/l). El Modificador 2 se añadió al tercer reactor de polimerización con un caudal de 0,02201 mmol/min (conc. de solución de Modificador 2 0,0545 mol/l). La temperatura del segundo y tercer reactor fue de 70 °C. El tiempo de residencia fue de 100 minutos en cada reactor.

55

Se obtuvo una conversión de monómero del 91,97 % del primer reactor, se obtuvo una conversión del 96,7 % del segundo reactor y se obtuvo una conversión del 96,73 % del tercer reactor.

Se añadieron metanol, como agente de terminación, e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante, a la solución polimérica en la línea fuera del tercer reactor. Los polímeros procedentes del primer y segundo reactores se analizaron mediante GPC (con calibración de poliestireno). Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero  
 5 obtenido en el primer reactor de polimerización:  $M_n = 413244$  g/mol,  $P_m = 846182$  g/mol,  $D = 2,048$ . Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el segundo reactor de polimerización:  $M_n = 447261$  g/mol,  $P_m = 900845$  g/mol,  $D = 2,014$ . Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el tercer reactor de polimerización:  $M_n = 470670$  g/mol,  $P_m = 934077$  g/mol,  $D = 1,985$ .

10 Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el primer reactor de polimerización: estireno = 24,9 %, vinilo 60,8 % (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno), estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: estireno = 24,5 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 61,2 %, estireno en bloque (> 6 unidades de  
 15 estireno): 1 %.

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el tercer reactor de polimerización: estireno = 24,2 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 61,5 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

La viscosidad de Mooney ML 1+4 de este producto fue de 112,6.

20

#### EJEMPLO 4

La reacción se realizó en 2 reactores conectados en serie. El primer reactor se usó para la polimerización, se añadió el Modificador 1 al segundo reactor. La relación molar de Modificador 1/nBL.pm fue de 0,644. En este ensayo se usó  
 25 una relación molar de DOP/iniciador activo de 1,608. La temperatura del primer reactor fue de 68 °C y temperatura del segundo reactor fue de 70 °C.

Se añadieron las siguientes cantidades al primer reactor de polimerización: Sty = 1,041 g/min, Bde = 3,335 g/min, ciclohexano = 40,76 g/min, nBL.pm = 0,03849, mmol/min; DOP = 0,0619 mmol/min. El Modificador 1 se añadió al  
 30 segundo reactor de polimerización con un caudal de 0,0248 mmol/min (conc. de solución de Modificador 1 0,002739 mol/l). El tiempo de residencia fue 100 minutos en cada reactor. Se obtuvo una conversión de monómero del 97,89 % del primer reactor, y se obtuvo una conversión del 99,96 % del segundo reactor.

Se añadieron metanol, como agente de terminación, e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante, a la solución  
 35 polimérica en la línea fuera del segundo reactor. Los polímeros procedentes del primer y segundo reactores se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno).

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el primer reactor de polimerización:  $M_n = 215666$  g/mol,  $P_m = 455748$  g/mol,  $D = 2,113$ . Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en  
 40 el segundo reactor de polimerización:  $M_n = 265780$  g/mol,  $P_m = 538284$  g/mol,  $D = 2,025$ .

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el primer reactor de polimerización: estireno = 25,2 %, vinilo 62,7 % (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno), estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización:  
 45 estireno = 25,2 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 62,7 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

La viscosidad de Mooney ML 1+4 de este producto fue de 67,6.

#### EJEMPLO 5

50

Se realizó una copolimerización de estireno/butadieno usando tres reactores conectados en serie. Los primeros 2 reactores se usaron para la polimerización. El Modificador 1 se añadió al tercer reactor. La relación molar de Modificador 1/nBL.pm fue de 0,296. Además, en este ejemplo se usó 1,2-butadieno. Se usó una relación molar de DOP/nBL.pm de 1,925 y se usó una relación molar de 1,2-butadieno/nBL.pm de 0,148. Se añadieron las siguientes  
 55 cantidades al primer reactor de polimerización: Sty = 4,724 g/min, Bde = 13,8 g/min, ciclohexano = 132,33 g/min, nBL.pm = 0,1256 mmol/min; DOP = 0,2418 mmol/min, 1,2-butadieno = 0,01860 mmol/min.

El Modificador 1 se añadió al tercer reactor de polimerización con un caudal de 0,03720 mmol/min (conc. de solución de Modificador 1 0,005446 mol/l). La temperatura de todos los reactores fue de 70 °C. El tiempo de residencia fue de

35 minutos en cada reactor.

Se obtuvo una conversión de monómero del 91,04 % del primer reactor, se obtuvo una conversión del 99,73 % del segundo reactor y se obtuvo una conversión del 99,94 % del tercer reactor.

5

Se añadieron metanol, como agente de terminación, e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante, a la solución polimérica en la línea fuera del tercer reactor. Los polímeros procedentes del primer y segundo reactores se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno). Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el primer reactor de polimerización: Mn = 205392 g/mol, Pm = 397187 g/mol, D = 1,934. Se

10 obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el segundo reactor de polimerización: Mn = 215441 g/mol, Pm = 403586 g/mol, D = 1,873. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el tercer reactor de polimerización: Mn = 267466 g/mol, Pm = 499838 g/mol, D = 1,869.

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el primer reactor de polimerización: estireno = 25,7 %, 15 vinilo 63,5 % (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno), estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: estireno = 25,7 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 63,8 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

20 Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el tercer reactor de polimerización: estireno = 25,8 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 63,9 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

La viscosidad de Mooney ML 1+4 de este producto fue de 63,1.

## 25 EJEMPLO 6

Se realizó una copolimerización de estireno/butadieno usando tres reactores conectados en serie. Los primeros 2 reactores se usaron para la polimerización. El Modificador 1 se añadió al tercer reactor. La relación molar de Modificador 1/nBL.pm fue de 0,259. Además, en este ejemplo se usó 1,2-butadieno. Se usó una relación molar de 30 DOP/nBL.pm de 2,018 y se usó una relación molar de 1,2-butadieno/nBL.pm de 0,155. Se añadieron las siguientes cantidades al primer reactor de polimerización: Sty = 4,724 g/min, Bde = 13,8 g/min, ciclohexano = 132,33 g/min, nBL.pm = 0,1198 mmol/min; DOP = 0,2418 mmol/min, 1,2-butadieno = 0,01860 mmol/min.

El Modificador 1 se añadió al tercer reactor de polimerización con un caudal de 0,031 mmol/min (conc. de solución 35 de Modificador 1 0,0310 mol/l). La temperatura de todos los reactores fue de 70 °C. El tiempo de residencia fue de 35 minutos en cada reactor.

Se obtuvo una conversión de monómero del 88,87 % del primer reactor, se obtuvo una conversión del 99,43 % del 40 segundo reactor y se obtuvo una conversión del 99,71 % del tercer reactor.

Se añadieron metanol, como agente de terminación, e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante, a la solución polimérica en la línea fuera del segundo reactor. Los polímeros procedentes del primer y segundo reactores se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno). Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el primer reactor de polimerización: Mn = 121664 g/mol, Pm = 409029 g/mol, D = 1,923. Se

45 obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el segundo reactor de polimerización: Mn = 222630 g/mol, Pm = 408364 g/mol, D = 1,834. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el tercer reactor de polimerización: Mn = 253857 g/mol, Pm = 485285 g/mol, D = 1,912.

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el primer reactor de polimerización: estireno = 25,9 %, 50 vinilo 64,4 % (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno), estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: estireno = 26,2 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 64,4 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

55 Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el tercer reactor de polimerización: estireno = 25,9 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 64,5 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

La viscosidad de Mooney ML 1+4 de este producto fue de 71,6.

Tabla 1. Peso Molecular y Distribución del Peso Molecular después de la polimerización (etapa (i)) y al final del proceso (después de la etapa (ii) o (iii)), así como valores de viscosidad de Mooney

E J E M P L O	C	Mn, Pm y D de polímeros obtenidos antes de la adición de modificador 1			Mn, Pm, D y viscosidad de Mooney (MU) de polímeros obtenidos al final de los ejemplos			
		Mn (g/mol)	Pm (g/mol)	D	Mn (g/mol)	Pm (g/mol)	D	MU
		1	0,28	217929	461253	2,116	305554	623149
2	0,25	380968	799801	2,099	428465	896831	2,093	115,4
3	0,388 <sup>A</sup>	413244	846182	2,048	470670	934077	1,985	112,6
4	0,642	215666	455748	2,113	265780	538284	2,025	67,6
5	0,296	215441	403586	1,873	267466	499838	1,869	63,1
6	0,259	222630	408364	1,834	253857	485285	1,912	71,6

A: El Modificador 2 se añadió al tercer reactor como se ha descrito anteriormente con respecto al ejemplo 3;

5 C: relación molar (mol/mol) del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2/iniciador activo

### EJEMPLO 7

#### Determinación de % de cantidad molar de cadenas vivas

10

En el siguiente ejemplo se evalúa el % de cantidad molar de cadenas vivas. Se realizó un experimento de polimerización continua como se ha descrito en los ejemplos previos. Se añadió un exceso molar del Modificador 1 con respecto a los moles de iniciador activo al segundo reactor. En estas condiciones, cada cadena viva debe reaccionar con una molécula del Modificador 1. La cantidad residual del Modificador 1 en la solución de polímero se analizó mediante GC. La cantidad molar de extremos de cadena viva corresponde a la diferencia de la cantidad molar del Modificador 1 cargada y la cantidad molar del Modificador 1 detectada en la solución de polímero.

15

La reacción se realizó en 2 reactores conectados en serie. El primer reactor se usó para la polimerización. El Modificador 1 se añadió al segundo reactor. Un exceso molar de Modificador 1 se añadió al segundo reactor: La relación molar de Modificador 1/nBL.pm fue de 1,19.

20

En este ensayo se usó una relación molar de DOP/iniciador aniónico de 1,605. La temperatura del primer reactor fue de 68 °C y temperatura del segundo reactor fue de 70 °C.

25 Se añadieron las siguientes cantidades al primer reactor de polimerización: Sty = 1,369 g/min, Bde = 4,19 g/min, ciclohexano = 40,77 g/min, nBL.pm = 0,018 mmol/min; DOP = 0,0289 mmol/min. El Modificador 1 se añadió al segundo reactor de polimerización con un caudal de 0,02146 mmol/min (conc. de solución de Modificador 1 0,00275 mol/l). El tiempo de residencia en cada reactor fue de 100 minutos. La concentración de suministro del Modificador 1 en la solución de polímero fue de 127 ppm.

30

Se obtuvo una conversión de monómero del 88,7 % del primer reactor, y se obtuvo una conversión del 90,66 % del segundo reactor. Se añadieron metanol, como agente de terminación, e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante, a la solución polimérica en la línea fuera del segundo reactor. Los polímeros procedentes del primer y segundo reactores se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno). Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el primer reactor de polimerización: Mn = 418924 g/mol, Pm = 873412 g/mol, D = 2,085. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el segundo reactor de polimerización: Mn = 435858 g/mol, Pm = 869482 g/mol, D = 1,995.

35

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: estireno = 25 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 61,0 %, estireno en bloque (> 6 unidades de

40

estireno): 1 %. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el tercer reactor de polimerización: estireno = 24,9 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 61,3 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

5 La cantidad de Modificador 1 en la solución de polímero del segundo reactor se analizó con GC y resultó ser de 26 ppm, que corresponde a 0,003885 mmol/min de Modificador 1 detectado en la solución de polímero del segundo reactor. Esto significa que 0,01757 mmol/min del Modificador 1 reaccionaron con las cadenas vivas y este número también corresponde al número de cadenas que están todavía vivas en el segundo reactor. Se calcula un grado de vida del 97,6 % en este experimento.

10

Los datos obtenidos en este experimento confirman que se puede obtener un muy elevado grado de vida en las condiciones de reacción desveladas en la presente invención.

### EJEMPLO 8 (comparativo)

15

(Polimerización continua, lineal)

La reacción se realizó en 2 reactores conectados en serie. Ambos reactores se usaron para la polimerización. En este ensayo se usó una relación molar de DOP/iniciador activo de 2,048 y una relación molar de 1,2-butadieno/nBL.pm de 0,162. La temperatura del primer reactor fue de 65 °C y la temperatura del segundo reactor fue de 70 °C. Se añadieron las siguientes cantidades al primer reactor de polimerización: Sty = 3,58 g/min, Bde = 11,04 g/min, ciclohexano = 107,25 g/min, nBL.pm = 0,07631 mmol/min, nBL.exc = 0,0151 mmol/min; DOP = 0,1563 mmol/min, 1,2-butadieno = 0,01234 mmol/min. El tiempo de residencia fue de 38 minutos en cada reactor.

25 Se obtuvo una conversión de monómero del 84,12 % del primer reactor, y se obtuvo una conversión del 99,01 % del segundo reactor.

Se añadieron metanol, como agente de terminación, e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante, a la solución polimérica en la línea fuera del segundo reactor. Los polímeros procedentes del primer y segundo reactores se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno). Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el primer reactor de polimerización: Mn = 246650 g/mol, Pm = 489634 g/mol, D = 1,985. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el segundo reactor de polimerización: Mn = 269100 g/mol, Pm = 504031 g/mol, D = 1,873.

35 Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el primer reactor de polimerización: estireno = 26,5 %, vinilo = 63,4 % (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno), estireno en bloque (>6 unidades de estireno): 1 %. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: estireno = 26,9 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 63,8 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

40 La viscosidad de Mooney ML 1+4 del producto fue 66,5.

### Ejemplo 9 (comparativo)

Se realizó una copolimerización de estireno/butadieno usando dos reactores conectados en serie. El primer reactor se usó para la polimerización, se añadió el Modificador 1 al segundo reactor, la relación molar de Modificador 1/nBL.pm fue de 0,202.

En este ensayo se usó una relación molar de DOP/iniciador activo de 1,764. La temperatura del primer reactor fue de 68 °C y la temperatura del segundo reactor fue de 70 °C. El flujo de la cantidad total de ingredientes y disolvente se reguló para obtener un tiempo de residencia de 100 minutos en cada reactor. Los caudales de los ingredientes añadidos al primer reactor fueron los siguientes: Sty = 1,39 g/min, Bde = 4,16 g/min, ciclohexano = 40,76 g/min, nBL.pm = 0,03509 mmol/min, nBL.exc = 0,003109 mmol/min, DOP = 0,0619 mmol/min. El Modificador 1 se añadió al segundo reactor de polimerización con un caudal de 0,00707 mmol/min (conc. de solución de Modificador 1 0,00274 mol/l). Se obtuvo una conversión de monómero del 97,40 % del primer reactor, y se obtuvo una conversión del 99,97 % del segundo reactor.

Se añadieron metanol, como agente de terminación, e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante, a la solución polimérica en la línea fuera del segundo reactor. Los polímeros procedentes del primer y segundo reactores se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno). Se obtuvieron los siguientes resultados para el

polímero obtenido en el primer reactor de polimerización: Mn = 291033 g/mol, Pm = 643178 g/mol, D = 2,21. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el segundo reactor de polimerización: Mn = 299626 g/mol, Pm = 671626 g/mol, D = 2,242. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el primer reactor de polimerización: estireno = 25,7 %, vinilo 63 % (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 5 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: estireno = 25,7 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 63 %, estireno en bloque (> 6 unidades de estireno): 1 %.

La viscosidad de Mooney ML 1 +4 del producto fue de 88,7.

10

### Ejemplo 10 (comparativo)

La copolimerización se realizó en un reactor de acero de 20 litros de pared doble, que se purgó en primer lugar con nitrógeno, antes de la adición de disolvente orgánico, monómeros, compuesto de coordinador polar, compuesto iniciador u otros componentes. El reactor de polimerización se templó a 40 °C. Después se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (9000 g); monómero de 1,3-butadieno (1514,35 g) y monómero de estireno (414,52 g) y tetrametiletilendiamina (TMEDA) como coordinador polar 20,5 mmol, TMEDA/nBL.pm = 1,720. La mezcla se agitó durante una hora. Se añadió N-butil litio (11,92 mmol) para comenzar la polimerización. La polimerización se realizó durante 80 minutos, sin permitir que la temperatura de polimerización excediera 60 °C. Después, se añadieron 7,75 g de monómero de 1,3-butadieno seguido de la adición de tetracloruro de estaño (0,903 mmol). La mezcla se agitó durante 20 minutos. Posteriormente, se añadieron 27,9 g más de monómero de 1,3-butadieno seguido de la adición de (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como el compuesto de acuerdo con la fórmula 2 (10,16 mmol, Compuesto de acuerdo con la Fórmula 2/nBL.pm = 0,852). Para finalizar el proceso de polimerización, la solución de polímero se transfirió, después de 45 minutos a un reactor de acero de doble pared separado que contenía 100 ml de etanol y 1,4 ml de HCl concentrado (concentración de 36 %) y 5 g de irganox 1520 como estabilizante.

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero sintetizado: Mn = 342581 g/mol, Pm = 496873 g/mol, D = 1,263, estireno = 21 %, vinilo = 62,4 %, viscosidad de Mooney = 62,4.

### 30 Ejemplo 11 (comparativo)

La copolimerización se realizó en un reactor de acero de 10 litros de pared doble, que se purgó en primer lugar con nitrógeno, antes de la adición de disolvente orgánico, monómeros, compuesto de coordinador polar, compuesto iniciador u otros componentes. El reactor de polimerización se templó a 40 °C. Después, se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: ciclohexano (5544 g); monómero de 1,3-butadieno (773,82 g); monómero de estireno (210 g); tetrametiletilendiamina como coordinador polar (10,385 mmol), TMEDA/nBL.pm = 1,700. La mezcla se agitó durante una hora. Se añadió N-butil litio (6,109 mmol) para comenzar la polimerización. La polimerización se realizó durante 80 minutos, sin permitir que la temperatura de polimerización excediera 60 °C. Después, se añadieron 14,18 g más de monómero de 1,3-butadieno seguido de la adición de (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como el compuesto de acuerdo con la fórmula 2 (7,262 mmol, compuesto de acuerdo con la fórmula 2/relación nBL.pm = 1,190). Para finalizar el proceso de polimerización, la solución de polímero se transfirió, después de 45 minutos a un reactor de acero de doble pared separado que contenía 100 ml de etanol y 1,4 ml de HCl concentrado (concentración al 36 %) y 5 g de Irganox 1520 como estabilizante. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero sintetizado: Mn = 274259 g/mol, Pm = 346417 g/mol, D = 1,263, estireno = 20,51 %, vinilo = 64,45 %. Viscosidad de Mooney = 65.

Las siguientes tablas proporcionan un resumen de las relaciones moleculares empleadas en los ejemplos anteriores (tabla 2) y resumen las características de los polímeros (tabla 3).

50

Tabla 2. Resumen de los detalles de receta de todos los ejemplos

EJEMPLO	A	B	C	D	SnC14/nBL.pm
1	1,609	-	0,280	-	-
2	1,464	-	0,252	-	-
3	1,697	0,211	0,388	1,163	-
4	1,608	-	0,644	-	-
5	1,925	0,148	0,296	-	-
6	2,018	0,155	0,259	-	-
8	2,048	0,162	-	-	-

9	1,764	-	0,202	-	-
10 <sup>E</sup>	1,720 <sup>E</sup>	-	0,852	-	0,0780
11 <sup>E</sup>	1,700 <sup>E</sup>	-	1,190	-	-

A: relación molar (mol/mol) del compuesto de acuerdo con la fórmula 1/iniciador activo;

B: relación molar (mol/mol) de 1,2-butadieno/iniciador activo;

C: relación molar (mol/mol) del compuesto de acuerdo con la fórmula 2/iniciador activo;

5 D: relación molar (mol/mol) del compuesto de acuerdo con la fórmula 3/iniciador activo

E: en los Ejemplos 10 y 11, se usó TMEDA como el compuesto de coordinador polar en lugar del compuesto de acuerdo con la fórmula 1; por lo tanto, los valores indicados en la columna A se refieren a la relación molar de TMEDA/iniciador activo;

10 Tabla 3. Características del polímero

Polímero	Contenido de estire-no	Contenido de vinilo	Contenido de bloque de estireno	Mn	Pm	D	Viscosidad de Mooney
	(%)	(%)	(%)	(kg/mol)	(kg/mol)		
Ejemplo 1	25,8	62,9	1	305	623	2,039	94,2
Ejemplo 2	25,2	60,9	1	428	897	2,093	115,4
Ejemplo 3	24,2	61,5	1	471	934	1,985	112,6
Ejemplo 4	25,2	62,7	1	266	538	2,025	67,6
Ejemplo 5	25,8	63,9	1	267	500	1,869	63,1
Ejemplo 6	25,9	64,5	1	254	485	1,912	71,6
Ejemplo 8	26,9	63,8	1	269	504	1,873	66,5
Ejemplo 9	25,7	63	1	299	271	2,21	88,7
Ejemplo 10	21,0	62,4	1	343	497	1,263	62,4
Ejemplo 11	20,5	64,5	1	274	346	1,263	65

### Preparación de Composiciones que comprenden una carga

15 Las composiciones se prepararon usando los materiales de solución de caucho de estireno-butadieno (SSBR) que se han descrito en los ejemplos anteriores, excepto el ejemplo 7.

#### Composiciones de caucho basadas en sílice

20 Las composiciones de polímeros se prepararon mediante la combinación y composición de 80 partes en peso de cada uno de los polímeros elastoméricos obtenidos en los ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10 y 11 con 20 partes en peso de polibutadieno de alto-cis disponible en el mercado y los constituyentes enumerados a continuación en la Tabla 4, en una mezcladora Banbury de 350 cc (Labstation 350S de Brabender GmbH&Co KG), siguiendo un proceso de mezclado de dos fases. Fase 1: todos los componentes como se indican en la tabla 4 se mezclaron juntos durante 5 a 7 minutos a 60 a 80 rpm, salvo por los componentes del agente vulcanizante (es decir, azufre, 25 TBBS y DPG) para formar una formulación de fase 1. Fase 2: Posteriormente, se añadió el agente vulcanizante y la mezcla se mezcló durante 2 a 3 minutos adicionales a 30 a 50 rpm para proporcionar formulaciones de fase 2. Se determinaron los valores de Mooney para cada una de estas composiciones ("formulación de fase 2") y se indican en la tabla 5 a continuación como valores de "Compuesto de Mooney". Después de la preparación de formulaciones de fase 2, se inició la vulcanización calentando las formulaciones de fase 2 a 160 °C durante 20 minutos. Después de la 30 vulcanización, se dejó que las composiciones alcanzaran la temperatura ambiente para dar las composiciones "1A" a "11A". Las propiedades físicas para cada composición obtenida de esta forma se proporcionan en la Tabla 5. En

esta tabla, las muestras "1A" a "11 A" designan composiciones obtenidas a partir de polímeros que se han descrito anteriormente en el presente documento en los ejemplo 1 a 11, excepto el ejemplo 7.

Tabla 4. Receta usada para la preparación de las composiciones 1A a 11 A.

Componentes		Cantidad phr) <sup>n</sup>
Polímero de acuerdo con el Ejemplo 1 a 6, 8 a 10 u 11		80,0
(polibutadieno de alto-cis)	Buna cis 132-Schkopau <sup>m</sup>	20,0
Sílice precipitado	Ultrasil 7000GR <sup>t</sup>	80,0
Silano	NXT <sup>t,i</sup>	9,7
Acido esteárico <sup>l</sup>		1,0
Sistema estabilizante:		
Cera de protección contra el ozono	Antilux 654 <sup>h</sup>	1,5
Antiozonante	Dusantox <sup>g</sup> 6PPD	2,0
Óxido de cinc <sup>k</sup>		2,5
Suavizante (aceite)	TDAE <sup>e</sup>	20,0
Azufre <sup>d,i</sup>		1,4
TBBS <sup>b,d</sup>		1,5
DPG <sup>c,d</sup>		1,5

5

a mezclado de 2 fases, Brabender 350S, mezcladora Internal Banbury

b N-t-butil-2-benzotiazolsulfenamida, Santocure-TBBS, Flexsys Inc.

c Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG

d Segunda fase (sistema de curación)

10 e VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG

f Evonic AG

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

h Cera de protección contra la luz y el ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

i ...Momentive

15 j Cognis GmbH

k Grillo-Zinkoxid GmbH

l Solvay AG

m Styron Deutschland GmbH

n En base al peso total del copolímero de estireno-butadieno y el polímero de dieno elastomérico

20

Tabla 5. Datos del compuesto. Datos de viscosidades de Mooney y propiedades del compuesto vulcanizado

	Polímero Mooney	Compuesto Mooney	$\Delta$ Mooney	Abrasión DIN	Adherencia	Resistencia a la rodadura
	MU	MU	MU	[mm <sup>3</sup> ]	(tan d a 0 °C)	(tan d a 60 °C)
1A	94,2	58,8	-35,4	104	0,31	0,124
2A	115,4	80,7	-34,7	109	0,271	0,122
3A	112,6	79,7	-32,9	92	0,259	0,114
4A	67,6	62,5	-5,1	92	0,321	0,121
5A	63,1	57	-6,1	107	0,321	0,128
6A	71,6	62,6	-9	109	0,335	0,125

8A	66,5	57,3	-9,2	114	0,3208	0,13
9A	88,7	52,7	-36	119	0,33	0,158
10A*	62,4	78,2	15,8	122	0,2428	0,0951
11A*	65	74,2	9,2	93	0,2639	0,0966

\* En estos compuestos se usó el aceite aromático Enerdex 65 como suavizante en lugar de aceite TDAE VivaTec 500

El valor " $\Delta$ Mooney" es la diferencia en los valores de viscosidad de Mooney del polímero sin disolvente ("polímero Mooney") y las composiciones que comprenden una carga ("Compuesto Mooney"). Los valores inferiores de delta Mooney están asociados a un mejor comportamiento de procesamiento.

Los datos indicados en la Tabla 5 muestran que las composiciones 1A, 2A, 3A, 4A, 5A y 6A que se basan en polímeros de acuerdo con la invención tienen características de procesamiento mejoradas en comparación con las composiciones 10A y 11A que se basan en polímeros preparados en un proceso de polimerización por lotes. Al mismo tiempo, las propiedades de abrasión, adherencia y resistencia a la rodadura se mejoran en comparación con los ejemplos comparativos 8A y 9A que se basan en los polímeros 8 y 9, respectivamente.

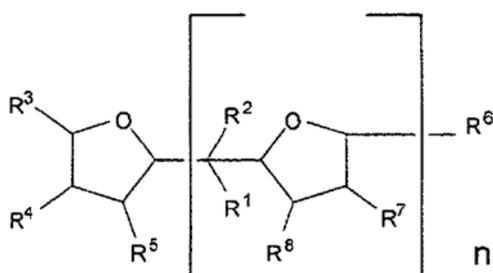
Por lo tanto, las composiciones de acuerdo con la presente invención combinan el comportamiento de procesamiento positivo (como se observó con polímeros que se pueden obtener en procesos de polimerización continua) con propiedades de producto favorables tales como abrasión, adherencia y resistencia a la rodadura. Las composiciones 1A, 2A, 3A, 4A, 5A y 6A muestran en general el mejor equilibrio en cuanto al comportamiento de procesamiento de las formulaciones de sílice no curadas y la resistencia a la rodadura de las formulaciones curadas.

Por lo tanto, el proceso de la invención produce polímeros elastoméricos modificados con propiedades de procesamiento mejoradas durante el mezclado reactivo de los polímeros elastoméricos modificados con componentes de la composición como se representa en la Tabla 5. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los inventores creen que el comportamiento de procesamiento mejorado es el resultado de la combinación de una amplia distribución de peso molecular de los polímeros (con respecto a polímeros producidos en procesos de polimerización en lotes) y una modificación de polímero eficaz realizada usando los modificadores 1 y/o 2.

Las realizaciones (R) particularmente preferidas de la presente invención se enumeran en el presente documento a continuación:

1. Un proceso para la preparación continua de un polímero elastomérico, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

(i) proporcionar y polimerizar al menos un monómero de dieno conjugado y, opcionalmente, uno o más monómeros de vinilo aromático a una temperatura de 110 °C o menor en un disolvente orgánico en presencia de un iniciador activo y un compuesto de acuerdo con la Fórmula 1:



(Fórmula 1)

donde O en la Fórmula 1 es oxígeno, R1 y R2 en la Fórmula 1 son cada uno independientemente hidrógeno o un

grupo alquilo, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4; R3, R4, R5, R6, R7 y R8 se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno o un grupo alquilo, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6; n es un valor entero que se selecciona de entre 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1;

5 y donde el iniciador activo es un iniciador aniónico y la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 1/iniciador activo es de 0,15 a 10;

para proporcionar un polímero aniónico vivo; y

10 (ii) añadir una primera cantidad de un compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 al polímero aniónico vivo en una cantidad de tal forma que la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2/iniciador activo es de 0,21 o más:



15

donde S en la Fórmula 2 es azufre, Si es silicio, O es oxígeno; los grupos R se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de alquilo C1-C10, aralquilo C7-C17 o arilo C6-C16; los grupos R', R'' y R''' se seleccionan independientemente entre sí de entre alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de entre alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; A es un grupo hidrocarbilo divalente, preferiblemente alquileno C1-C20 o aralquileno C7-C25.

20

2. El proceso de acuerdo con la R 1, donde la etapa (ii) de la adición del compuesto de Fórmula 2 al polímero aniónico vivo se inicia en una conversión de monómero de entre el 85 y el 100 por ciento en peso en base a la cantidad de monómeros proporcionados.

25

3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R 1 o 2, donde la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 1/iniciador activo es de 0,4 a 5.

30

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde el proceso comprende la etapa adicional (iii) de:

(iii) añadir posteriormente una segunda cantidad del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 y/o añadir un compuesto de acuerdo con la Fórmula 3 en una cantidad de tal forma que la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 y/o Fórmula 3 como se añadió en la etapa (iii)/iniciador activo es de 0,21 o más:

35  $(RO)_2R''''Si-A-S-SiR'R''R'''$  (Fórmula 3)

donde los grupos R en la Fórmula 3 se seleccionan independientemente de entre grupos alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de alquilo C1-C10, aralquilo C7-C17 o arilo C6-C16; los grupos R', R'' y R''' se seleccionan independientemente de entre grupos alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; el grupo R'''' se selecciona de entre un alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de entre alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; A es un grupo hidrocarbilo divalente, preferiblemente alquileno C1-C20 o aralquileno C7-C25.

40

5. El proceso de acuerdo con la R 1, donde R1 y R2 en la Fórmula 1 se seleccionan independientemente de entre hidrógeno o alquilo C1-C4; cada uno de R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8 se selecciona independientemente de entre hidrógeno o alquilo C1-C6; n es 1; donde en la Fórmula 2, cada grupo R se selecciona independientemente de entre alquilo C1-C10, aralquilo C7-C17 o arilo C6-C16; los grupos R', R'' y R''' se seleccionan entre sí independientemente de entre alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; y A es alquileno C1-C20 o aralquileno C7-C25; y donde en la Fórmula 3, cada grupo R se selecciona independientemente de entre alquilo C1-C10, aralquilo C7-C17 o arilo C6-C16; los grupos R', R'', R''' y R'''' se seleccionan entre sí independientemente de entre alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; y A es alquileno C1-C20 o aralquileno C7-C25.

50

6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde al menos un monómero de dieno conjugado se selecciona de entre 1,3-butadieno, 2-alquil-1,3-butadieno, 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 y/o 1,3-ciclooctadieno.

55

7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde el disolvente orgánico se selecciona de entre uno o más de buteno, butano, pentano, ciclohexano, hexano, heptano, octano, benceno y tolueno, preferiblemente

de entre uno o más de butano, pentano, ciclohexano, hexano y heptano.

8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde el iniciador aniónico comprende un compuesto organometálico que tiene al menos un átomo de litio y comprende un grupo hidrocarburo C1-C20 no polar o una mezcla de los mismos.
9. El proceso de acuerdo con la R 8, donde el iniciador aniónico es un alquil-litio, preferiblemente n-butil litio, sec-butil litio o una mezcla de los mismos.
- 10 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde el compuesto de acuerdo con la Fórmula 1 es di(tetrahirofuril)propano.
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde la temperatura en la etapa (i) se encuentra en el intervalo de 40 °C a 110 °C.
- 15 12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde la temperatura en la etapa (i), la etapa (ii) y la etapa opcional (iii) se encuentra en el intervalo de 55 °C a 90 °C.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde la etapa (i), la etapa (ii) y la etapa opcional (iii) se realizan en recipientes de reacción conectados en serie.
- 20 14. El proceso de acuerdo con la R 13, donde el al menos un monómero de dieno conjugado, el monómero de vinilo aromático opcional, el iniciador aniónico y el compuesto de acuerdo con la Fórmula 1 se añaden a un primer recipiente de reacción con un caudal tal que el tiempo de residencia medio en cada etapa (i) y (ii), así como en la etapa opcional (iii) es de 30 a 150 minutos.
- 25 15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde se añade 1,2-butadieno durante la etapa (i) como componente adicional.
- 30 16. El proceso de acuerdo con la R 15, donde la relación molar de 1,2-butadieno/iniciador activo es de 0,05 a 0,4.
17. El proceso de acuerdo con cualquiera de las R anteriores, donde el al menos un monómero de dieno conjugado y, opcionalmente, el uno o más monómeros de vinilo aromático se proporcionan en una cantidad de tal forma que el contenido de sólidos total de monómeros es de 6 a 24 por ciento en peso en base al peso total de los monómeros y el disolvente.
- 35 18. Un polímero elastomérico que se puede obtener de acuerdo con cualquiera de las R anteriores.
19. El polímero elastomérico de acuerdo con la R 18, que tiene un contenido de vinilo del 20 al 80 por ciento en peso y un contenido de estireno del 0 al 50, preferiblemente del 10 al 40 por ciento en peso.
- 40 20. El polímero elastomérico de acuerdo con la R 18 y 19, que tiene una distribución de peso molecular (DPM) de 1,7 a 2,5.
- 45 21. El polímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las R 18 a 20, donde el polímero tiene un peso molecular medio en número (Mn) de 80.000 a 700.000.
22. El polímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las R 18 a 21, donde el polímero tiene una viscosidad de Mooney ML 1+4 (100 °C) de 15 a 100.
- 50 23. Una composición que comprende el polímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las R 18 a 22.
24. La composición de acuerdo con la R 23, que comprende adicionalmente aceite y/o una carga.
- 55 25. La composición de acuerdo con la R 23 o 24, que comprende adicionalmente un agente vulcanizante.
26. La composición de acuerdo con cualquiera de las R 23 a 25, donde la carga se selecciona de entre uno o más de sílice y negro de humo.

27. Un proceso para la preparación de un polímero elastomérico reticulado, que comprende la etapa (iv) de:

(iv) añadir un agente vulcanizante al polímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las R 18 a 22 o a la composición de acuerdo con cualquiera de las R 23 a 26; y reticular el polímero elastomérico.

5

28. Un polímero elastomérico reticulado que se puede obtener de acuerdo con la R 27.

29. Una composición que comprende el polímero elastomérico reticulado de acuerdo con la R 28.

10 30. Un artículo que comprende la composición de acuerdo con cualquiera de las R 23 a 26 o 29.

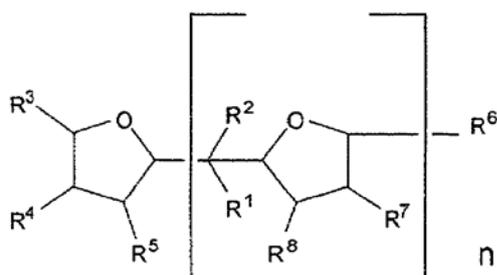
31. El artículo de acuerdo con la R 30, donde el artículo es una banda de rodadura, una pared lateral del neumático, una cinta transportadora, una junta o una manguera.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación continua de un polímero elastomérico, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

5

(i) proporcionar y polymerizar al menos un monómero de dieno conjugado y, opcionalmente, uno o más monómeros de vinilo aromático a una temperatura de 110 °C o menor en un disolvente orgánico en presencia de un iniciador activo y un compuesto de acuerdo con la Fórmula 1:



10

(Fórmula 1)

15 donde O en la Fórmula 1 es oxígeno, R1 y R2 en la Fórmula 1 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4; R3, R4, R5, R6, R7 y R8 se selecciona cada uno independientemente de entre hidrógeno o un grupo alquilo, preferiblemente de entre hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6; n es un valor entero que se selecciona de entre 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1;

20 y donde el iniciador activo es un iniciador aniónico y la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 1/iniciador activo es de 0,15 a 10;

para proporcionar un polímero aniónico vivo; y

25 (ii) añadir una primera cantidad del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 al polímero aniónico vivo en una cantidad de tal forma que la relación molar del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2/iniciador activo es de 0,21 o más:



30 donde S en la Fórmula 2 es azufre, Si es silicio, O es oxígeno; los grupos R se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de entre alquilo C1-C10, aralquilo C7-C17 o arilo C6-C16; los grupos R', R'' y R''' se seleccionan independientemente entre sí de entre alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de entre alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; A es un grupo hidrocarbilo divalente, preferiblemente alquileno C1-C20 o aralquileno C7-C25.

35

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la etapa (ii) de la adición del compuesto de Fórmula 2 al polímero aniónico vivo se inicia a una conversión de monómero de entre el 85 y el 100 por ciento en peso en base a la cantidad de monómeros proporcionados.

40 3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el proceso comprende la etapa adicional (iii) de:

(iii) añadir posteriormente una segunda cantidad del compuesto de acuerdo con la Fórmula 2 y/o añadir un compuesto de acuerdo con la Fórmula 3 en una cantidad de tal forma que la relación molar del compuesto de 45 acuerdo con la Fórmula 2 y/o Fórmula 3 como se añadió en la etapa (iii)/iniciador activo es de 0,21 o más:



- donde los grupos R en la Fórmula 3 se seleccionan independientemente de entre grupos alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de entre alquilo C1-C10, aralquilo C7-C17 o arilo C6-C16; los grupos R', R" y R''' se seleccionan independientemente de entre grupos alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; el grupo R'''' se selecciona de entre un alquilo, aralquilo o arilo, preferiblemente de entre alquilo C1-C10, arilo C6-C16 o aralquilo C7-C17; A es un grupo hidrocarbilo divalente, preferiblemente alquileno C1-C20 o aralquileno C7-C25.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos un monómero de dieno conjugado se selecciona de entre 1,3-butadieno, 2-alquil-1,3-butadieno, 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 y/o 1,3-ciclooctadieno.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el disolvente orgánico se selecciona de entre uno o más de buteno, butano, pentano, ciclohexano, hexano, heptano, octano, benceno y tolueno, preferiblemente de entre uno o más de butano, pentano, ciclohexano, hexano y heptano.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el iniciador aniónico comprende un compuesto organometálico que tiene al menos un átomo de litio y comprende un grupo hidrocarburo C1-C20 no polar o una mezcla de los mismos.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto de acuerdo con la Fórmula 1 es di(tetrahirofuril)propano.
8. Un polímero elastomérico que se puede obtener de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
9. Una composición que comprende el polímero elastomérico de acuerdo con la reivindicación 8.
10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende adicionalmente aceite y/o una carga.
11. La composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, que comprende adicionalmente un agente vulcanizante.
12. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde la carga se selecciona de entre uno o más de sílice y negro de humo.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3 además comprende la etapa (iv) de:  
(iv) añadir un agente vulcanizante al polímero elastomérico de acuerdo con la reivindicación 8 o a la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12; y reticular el polímero elastomérico.
14. Un polímero elastomérico reticulado que se puede obtener de acuerdo con la reivindicación 13.
15. Una composición que comprende el polímero elastomérico reticulado de acuerdo con la reivindicación 14.
16. Un artículo que comprende la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 o 15.
17. El artículo de acuerdo con la reivindicación 16, donde el artículo es una banda de rodadura, una pared lateral del neumático, una cinta transportadora, una junta o una manguera.