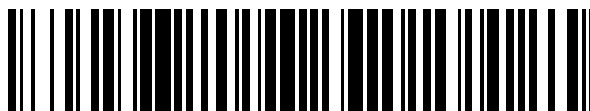


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 309**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2009 PCT/US2009/045553**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2009 WO09148932**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2009 E 09759093 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2283046**

54 Título: **Polímeros elastoméricos modificados**

30 Prioridad:

06.06.2008 US 59278

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

01.02.2017

73 Titular/es:

TRINSEO EUROPE GMBH (100.0%)

Zugerstrasse 231

8810 Horgen, CH

72 Inventor/es:

THIELE, SVEN;

HAMANN, EVEMARIE y

KIESEKAMP, JOACHIM

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 599 309 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros elastoméricos modificados

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere en general a polímeros elastoméricos "modificados en el extremo de cadena" y a polímeros elastoméricos "modificados ramificados", a su uso en la preparación de composiciones elastoméricas y a artículos preparados a partir de los mismos. La invención se refiere específicamente al uso de al menos un tipo de los
 10 llamados "silanos" para la modificación de polímeros elastoméricos aniónicos "vivos", para formar una fracción polimérica elastomérica ramificada modificada, y al uso de al menos un segundo tipo de compuesto modificador para la modificación de polímeros elastoméricos aniónicos "vivos", para formar una fracción polimérica elastomérica modificada lineal. La invención se refiere también a una composición polimérica modificada que contiene polímeros elastoméricos "modificados en el extremo de cadena" y polímeros elastoméricos "modificados ramificados". Las
 15 posiciones modificadas del polímero se llaman también "bloqueos terminales" en los polímeros modificados en el extremo de cadena y "bloqueos centrales" en los polímeros modificados ramificados. Los polímeros elastoméricos "modificados en el extremo de cadena" y "modificados ramificados" son cada uno reactivos con porciones insaturadas de un esqueleto polimérico elastomérico (el esqueleto del polímero elastomérico modificado u otro esqueleto polimérico presente en una composición elastomérica) y/o con cargas u otros componentes presentes en
 20 una composición elastomérica. Estas composiciones elastoméricas modificadas son útiles en la preparación de composiciones elastoméricas vulcanizadas, y por tanto reticuladas, que tienen una pérdida por histéresis relativamente baja. Dichas composiciones son útiles en muchos artículos, incluyendo bandas de rodadura de neumáticos que tienen una baja resistencia a la rodadura en combinación con un buen equilibrio de otras propiedades físicas y químicas deseables, por ejemplo propiedades de deslizamiento en mojado, resistencia a la
 25 abrasión, resistencia a la tracción y procesabilidad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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

Un enfoque generalmente aceptado para reducir la pérdida por histéresis es reducir el número de extremos de
 50 cadena libre de los polímeros elastoméricos. Se describen diversas técnicas en la bibliografía pública, incluyendo el uso de "agentes de acoplamiento" tales como tetracloruro de estaño, que pueden funcionalizar el extremo de la cadena polimérica y reaccionar con componentes de una composición elastomérica, tales como por ejemplo con una carga o con porciones insaturadas de un polímero. Se describen ejemplos de dichas técnicas, junto con otros documentos de interés, en las siguientes patentes: U.S. 3.281.383, 3.244.664 y 3.692.874 (por ejemplo tetraclorosilano), U.S. 3.978.103, U.S. 4.048.206, 4.474.908, U.S. 6.777.569 (mercaptosilanos bloqueados) y U.S. 3.078.254 (un hidrocarburo multisustituido con halógeno tal como 1,3,5-tri(bromometil)benceno), U.S. 4.616.069
 55 (compuesto de estaño y compuesto amino o amina orgánico) y U.S. 2005/0124740.

La aplicación de "agentes de acoplamiento" como reactante a polímeros vivos, la mayoría de las veces, conduce a la formación de mezclas poliméricas que comprenden una fracción de polímeros lineales o no acoplados y una o más fracciones que comprenden más de dos brazos poliméricos en el punto de acoplamiento. Por ejemplo, puede

mencionarse el tetrahaluro de silicio como un representante típico de los agentes de acoplamiento basados en haluro de silicio. La aplicación de tetrahaluro de silicio a una relación de haluro a cadena polimérica viva menor de 1 a 1 conduce habitualmente a la formación de fracciones de mezcla polimérica que comprenden polímeros ramificados de tres brazos y/o cuatro brazos de peso molecular relativamente alto, y a una fracción de mezcla polimérica de polímeros no ramificados de peso molecular comparativamente bajo. La función de la fracción de mezcla polimérica ramificada es reducir la histéresis polimérica elastomérica. La función de la fracción de polímero no ramificado de bajo peso molecular relativo es optimizar las propiedades de procesamiento del polímero. La funcionalización terminal de la fracción de mezcla polimérica no ramificada puede efectuarse en otra etapa del proceso, disminuyendo además la histéresis polimérica atribuida al extremo de cadena polimérica por interacciones poliméricas o al extremo de cadena polimérica por interacción con carga. Tanto la interacción polímero-polímero como polímero-carga, como se observan en el caso de la fracción de mezcla polimérica ramificada, no ocurren o no ocurren en la misma medida, como en el caso de la fracción de mezcla polimérica ramificada. Por lo tanto, es deseable incorporar uno o más grupos al agente de acoplamiento que sean reactivos con la superficie de la partícula de carga, por ejemplo con grupos localizados sobre la superficie de sílice o la superficie de negro de carbono. Generalmente, es deseable incorporar uno o más grupos que sean reactivos con la superficie de partícula de carga a todas las moléculas poliméricas presentes en una mezcla polimérica elastomérica o presentes en una composición polimérica elastomérica.

"Synthesis of end-functionalized polymer by means of living anionic polymerization" Journal of Macromolecular Chemistry and Physics 197 (1996), 3135-3148, describe la síntesis de polímeros vivos que contienen poliestireno y que contienen poliisopreno con bloqueos terminales con funciones hidroxilo (-OH) y mercapto (-SH), obtenidos haciendo reaccionar el polímero vivo con halogenoalcanos que contienen funciones sililéter y sililtioéter. El grupo *tert*-butildimetilsililo (TBDMS) se prefiere como grupo protector para las funciones -OH y -SH en la reacciones de terminación, porque los correspondientes sililéteres y tioéteres se encuentra que son tanto estables como compatibles con polímeros vivos aniónicos.

La publicación internacional nº WO2007/047943 describe el uso de un modificador de sulfuro de silano representado por la fórmula $(RO)_x(R)_ySi-R'-S-SiR_3$ donde x es el número 1, 2 o 3, y es el número 0, 1 o 2, la suma de x e y es 3, R es alquilo y R' es arilo, alquilarilo o alquilo, para producir un polímero elastomérico modificado en el extremo de cadena usado como componente en una composición polimérica elastomérica vulcanizada o en una banda de rodadura de neumático.

Más específicamente, de acuerdo con el documento WO2007/047943, se hace reaccionar un compuesto de sulfuro de silano con polímeros vivos iniciados aniómicamente produciendo polímeros modificados en el extremo de cadena, que se mezclan posteriormente con cargas, agentes vulcanizadores, acelerantes o aceites extendedores, produciendo una composición polimérica elastomérica vulcanizada que tiene una baja pérdida por histéresis. Para controlar adicionalmente el peso molecular polimérico y las propiedades poliméricas, puede usarse un agente de acoplamiento (o agente de ligamiento) de acuerdo con el documento WO 2007/047943, como componente opcional en el proceso de preparación de polímeros elastoméricos. El modificador se añade entonces antes, después o durante la adición de un agente de acoplamiento, y preferiblemente se completa la reacción de modificación después de la adición del agente de acoplamiento. En algunas realizaciones, se hacen reaccionar más de un tercio de los extremos de cadena polimérica con un agente de acoplamiento antes de la adición del modificador.

Existe la necesidad de procedimientos de modificación y los polímeros modificados resultantes que puedan usarse para reducir adicionalmente la pérdida por histéresis. Estas necesidades se han satisfecho mediante la siguiente invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

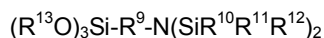
La invención proporciona una primera composición polimérica elastomérica que comprende el producto de reacción de al menos lo siguiente:

i) un polímero elastomérico aniónico vivo;

ii) un compuesto modificador de silano representado por la Fórmula 1 o la Fórmula 2:



Fórmula 1



Fórmula 2

5

donde:

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

10 R^4 y R^9 son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

15

R^1 , R^3 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son iguales o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo C_7-C_{16} o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16});

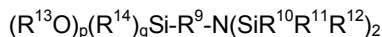
20

iii) un compuesto modificador representado por una de las siguientes Fórmulas 3 a 6:



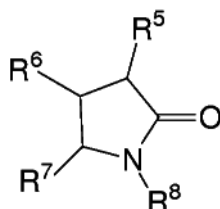
25

Fórmula 3

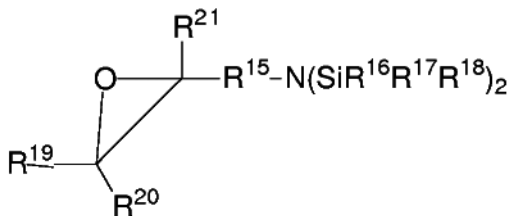


30

Fórmula 4



Fórmula 5



35

Fórmula 6, y

donde:

40

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

x y p son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

y y q son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

$x+y=3$; $p+q=3$;

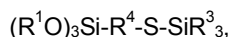
5 R^4 , R^9 y R^{15} son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

10 R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16}).

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

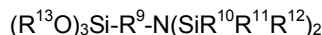
i) un polímero elastomérico aniónico vivo;

20 ii) un compuesto modificador de silano representado por la Fórmula 1 o la Fórmula 2:



Fórmula 1

25



Fórmula 2

30 donde:

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

35 R^4 y R^9 son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

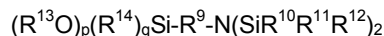
40 R^1 , R^3 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}) y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16});

45 iii) un compuesto modificador representado por una de las siguientes Fórmulas 3 a 6:

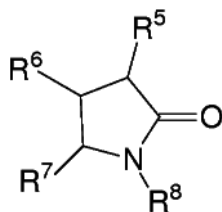


Fórmula 3

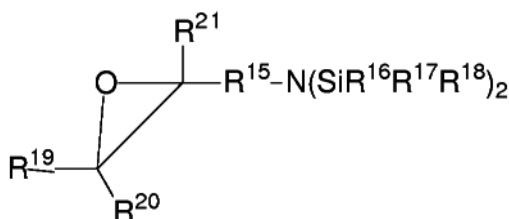
50



Fórmula 4



Fórmula 5



Fórmula 6, y

5

donde:

10 Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

x y p son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

y y q son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

15

x+y= 3; p+q= 3;

20 R⁴, R⁹ y R¹⁵ son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquileter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

25 R¹, R², R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

30 La invención proporciona también un procedimiento para elaborar una primera composición polimérica elastomérica, que comprende lo siguiente:

A) hacer reaccionar al menos los siguientes constituyentes para formar un primer polímero modificado:

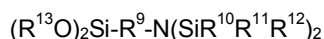
35 i) un polímero elastomérico aniónico vivo, y

ii) un compuesto modificador de silano representado por la Fórmula 1 o la Fórmula 2:



Fórmula 1

40



Fórmula 2

donde:

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

5

R^4 y R^9 son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

10

R^1 , R^3 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16});

15

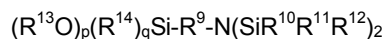
B) hacer reaccionar el primer polímero modificado con al menos lo siguiente para formar un primer polímero elastomérico:

20 iii) un compuesto modificador representado por una de las siguientes Fórmulas 3 a 6:

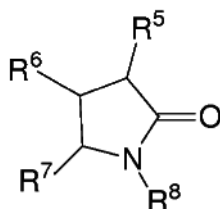


Fórmula 3

25

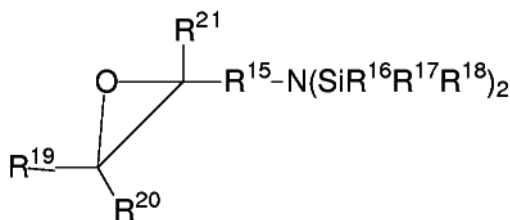


Fórmula 4



30

Fórmula 5



35

Fórmula 6, y

donde:

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

40

x y p son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

y y q son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

$x+y=3$; $p+q=3$;

- 5 R^4 , R^9 y R^{15} son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquileter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;
- 10 R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16}).

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona el uso de dos tipos diferentes de agentes modificadores, particularmente el uso de al menos un modificador de silano como agente de acoplamiento y de al menos un modificador diferente como agente modificador del extremo, para formar una primera composición polimérica elastomérica modificada (no reticulada) que comprende polímeros modificados ramificados y polímeros lineales modificados en el extremo.

El término "polímeros modificados ramificados" pretende significar polímeros que comprenden más de un brazo polimérico unido a un elemento estructural derivado de un compuesto modificador. En dicho caso, el elemento estructural derivado del compuesto modificador está localizado en una molécula polimérica, y no en el extremo de cadena de la molécula polimérica. Una cadena polimérica viva se vuelve un brazo polimérico mediante la reacción del extremo de cadena polimérica aniónico con un compuesto modificador (agente de acoplamiento modificado).

El término "polímeros lineales modificados en el extremo" pretende significar polímeros que comprenden solo un brazo polimérico unido a un elemento estructural derivado de un compuesto modificador del extremo. El elemento estructural en el polímero derivado de un compuesto modificador del extremo se localiza en el extremo de cadena polimérica de la molécula polimérica.

Se observa que los brazos poliméricos usados para la preparación de macromoléculas poliméricas modificadas ramificadas o los brazos poliméricos usados para la preparación de macromoléculas lineales modificadas en el extremo pueden contener ya ramificaciones de cadena polimérica. Dichas ramificaciones de cadena polimérica se forman antes de la reacción de acoplamiento modificadora y antes de la reacción de modificación del extremo de cadena polimérica. Por ejemplo, dichas cadenas poliméricas se forman en el transcurso de un proceso de polimerización monomérica o después de poner en contacto las cadenas poliméricas vivas con bases de Lewis, tales como se usan como componente aleatorizador o como acelerante del índice de polimerización.

Cada término "polímeros modificados ramificados" y "polímeros lineales modificados en el extremo" hace referencia a brazos poliméricos enlazados con un elemento estructural derivado de un agente de modificación (agente de acoplamiento modificado o agente de modificación del extremo), y no excluye la presencia de ramificaciones de cadena polimérica que comprenden segmentos polimerizados de monómeros cortos o largos.

Una cantidad suficiente de fracciones poliméricas ramificadas y lineales, producidas usando al menos un compuesto modificador (agente de acoplamiento modificado) y al menos un compuesto modificador del extremo en el transcurso de la modificación de los extremos de cadena polimérica vivos, proporciona una primera composición polimérica elastomérica (no reticulada) que tiene un grado aumentado de macromoléculas poliméricas funcionalizadas. El uso de la primera composición polimérica elastomérica no reticulada en una segunda composición, que comprende además partículas de carga, aumentará la interacción de los polímeros modificados con las partículas de carga, así como con las insaturaciones en los esqueletos poliméricos, particularmente cuando se vulcaniza la composición polimérica para producir una composición polimérica elastomérica vulcanizada o reticulada. Los polímeros que tienen un esqueleto polimérico insaturado incluyen los polímeros elastoméricos modificados de la invención, u otros polímeros que contienen enlaces carbono-carbono insaturados, que se añaden a la primera composición o a la segunda composición "que contiene carga". La distribución de las partículas de carga en la segunda composición polimérica elastomérica modificada mejorará, y la pérdida por histéresis del correspondiente vulcanizado disminuirá.

La modificación de la invención de todas las fracciones poliméricas en la primera composición polimérica

elastomérica (no reticulada) es especialmente beneficiosa para polímeros de alto peso molecular, aunque no se da limitación al peso molecular de los polímeros. En el caso de polímeros de alto peso molecular, la proporción en peso de grupos terminales es baja, y por lo tanto dichos grupos terminales tienen solo un pequeño efecto sobre las interacciones entre carga y polímero, o entre diferentes cadenas poliméricas. En una realización preferida, la presente invención proporciona composiciones poliméricas elastoméricas que tienen una mayor concentración de grupos modificadores unidos a polímero para interactuar con cargas y/o con cadenas poliméricas.

La invención en cuestión incluye una primera composición polimérica elastomérica no reticulada modificada que comprende polímeros lineales de extremo modificado y polímeros ramificados modificados. El polímero se forma a partir de una composición que comprende el producto de reacción de un polímero elastomérico aniónico vivo, al menos un modificador de silano representado por las Fórmulas 1 y 2, como se muestran en la presente memoria, y al menos un modificador representado por las fórmulas 3, 4, 5 y 6, como se muestran en la presente memoria. La invención en cuestión incluye una segunda composición polimérica elastomérica modificada que comprende la primera composición y carga. La invención en cuestión incluye también una composición polimérica elastomérica modificada vulcanizada o reticulada.

La invención incluye además procedimientos para elaborar dichas primera y segunda composiciones poliméricas que comprenden polímeros lineales modificados en el extremo y polímeros ramificados modificados, su uso en la preparación de composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas (o reticuladas) y artículos compuestos por dichas composiciones tales como neumáticos, bandas de rodadura de neumáticos, correas, calzado y similares.

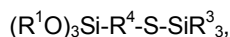
Las composiciones poliméricas elastoméricas reticuladas en cuestión exhiben menores valores de $\tan \delta$ a 60 °C y un buen equilibrio de propiedades físicas, incluyendo una o más de: resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción, módulo, acumulación de calor y desgarramiento, mientras que los compuestos que comprenden los polímeros elastoméricos no reticulados (compuestos antes de la vulcanización) mantienen buenas características de procesamiento. Las composiciones en cuestión son útiles en la preparación de bandas de rodadura de neumáticos que tienen menor resistencia a la rodadura, manteniendo buenas propiedades de agarre y desgaste. Las composiciones en cuestión son particularmente útiles en la preparación de neumáticos que incluyen cargas tales como negro de carbono, sílice, carga en fase dual de carbono-sílice y similares.

La invención proporciona también un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En una realización adicional, el artículo es una banda de rodadura de neumático. En otra realización, el artículo de la invención es una pieza de automóvil. En otra realización, el artículo de la invención es un componente de calzado. En otra realización, el artículo de la invención es una correa, junta, sello o manguera.

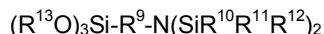
Como se discute anteriormente, la invención proporciona una primera composición polimérica elastomérica que comprende el producto de reacción de al menos lo siguiente:

i) un polímero elastomérico aniónico vivo;

ii) un compuesto modificador de silano representado por la Fórmula 1 o Fórmula 2:



Fórmula 1



Fórmula 2

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

R^4 y R^9 son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralkilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo (contenido de R^4 o R^9) puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

$R^1, R^3, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ y R^{13} son iguales o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo C_7-C_{16} o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16});

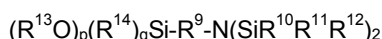
5

iii) un compuesto modificador representado por una de las siguientes fórmulas 3 a 6



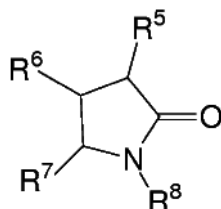
10

Fórmula 3

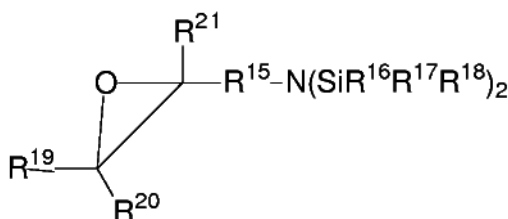


15

Fórmula 4



Fórmula 5



20

Fórmula 6, y

donde:

25

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

x y p son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

30 y y q son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

x+y= 3; p+q= 3;

35 R^4, R^9 y R^{15} son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquileter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo (contenido en R^4, R^9 o R^{15}) puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

40 $R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ y R^{21} son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16}).

En una realización preferida, se hacen reaccionar en primer lugar el Componente i y el Componente ii, formando un primer polímero modificado, y se hace reaccionar entonces el primer polímero modificado con el Componente iii.

5 En una realización, para las fórmulas 1 y 2, R^4 y R^9 son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

10

En una realización, para las fórmulas 3-6, R^4 , R^9 y R^{15} son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o

15 ramificado y saturado o insaturado.

En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 1. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.

En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 2. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.

En una realización, para cada fórmula 1-6, R^1 y R^{13} son cada uno independientemente alquilo C_1-C_4 y preferiblemente metilo, etilo, un isómero de propilo o un isómero de butilo.

30 En una realización, para cada fórmula 1-6, R^2 , R^3 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} , R^{16} , R^{17} y R^{18} se seleccionan individualmente cada uno de entre el grupo consistente en alquilo C_1-C_6 lineal, alquilo C_6-C_{12} cíclico y arilo C_6-C_{15} .

En una realización, para cada fórmula 1-6, R^4 , R^9 y R^{15} se seleccionan individualmente cada uno de entre el grupo consistente en alquilo C_1-C_{10} lineal (divalente), alquilo C_6-C_{12} cíclico (divalente), arilo C_6-C_{15} (divalente) y alquilarilo C_7-C_{12} (divalente).

En una realización, para cada fórmula 1-6, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{19} , R^{20} y R^{21} se seleccionan cada uno individualmente de entre el grupo consistente en alquilo C_1-C_{10} alifático, alquilo C_1-C_{15} lineal, arilo C_6-C_{15} y alquilarilo C_7-C_{15} .

40 En una realización, el polímero elastomérico se selecciona de entre el grupo consistente en copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno.

La primera composición polimérica elastomérica puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

La invención proporciona también una composición que comprende la primera composición polimérica elastomérica.

En una realización, la composición comprende una carga.

50

En una realización, la composición comprende un agente de vulcanización.

En una realización, la composición comprende un aceite.

55 En una realización, la composición comprende al menos un polímero seleccionado de entre el grupo consistente en copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno, terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno y combinaciones de los mismos.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se

describen en la presente memoria.

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

5

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

La invención proporciona también una segunda composición polimérica elastomérica que comprende el producto de reacción de lo siguiente:

10

1) una carga;

2) la primera composición polimérica elastomérica.

15

En una realización preferida, se hacen reaccionar el Componente i y el Componente ii en primer lugar, formando un primer polímero modificado, y se hace reaccionar entonces el primer polímero modificado con el Componente iii, formando la primera composición polimérica elastomérica.

20 En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 1. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.

25 En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 2. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.

30 En una realización, el polímero elastomérico se selecciona de entre el grupo consistente en copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno.

La segunda composición polimérica elastomérica puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

35

La invención proporciona también una composición que comprende la segunda composición polimérica elastomérica.

40 En una realización, la composición comprende una carga.

En una realización, la composición comprende un agente de vulcanización.

En una realización, la composición comprende un aceite.

45

En una realización, la composición comprende al menos un polímero seleccionado de entre el grupo consistente en copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno, terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno y combinaciones de los mismos.

50 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

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

55

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

La invención proporciona también una composición polimérica elastomérica vulcanizada que comprende el producto

de reacción de lo siguiente:

1) una carga;

5 2) un agente de vulcanización y

3) la primera composición polimérica elastomérica.

En una realización preferida, se hacen reaccionar en primer lugar el Componente i y el Componente ii, formando un
10 primer polímero modificado, y se hace reaccionar entonces el primer polímero modificado con el Componente iii, formando la primera composición elastomérica.

En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 1. En una realización
adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el
15 compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.

En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 2. En una realización
adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el
20 compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.

En una realización, el polímero elastomérico se selecciona de entre el grupo consistente en copolímeros de estireno-
butadieno, polibutadieno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno y terpolímeros de butadieno-estireno-
25 isopreno.

La composición polimérica elastomérica vulcanizada puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

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

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la
presente memoria.

35

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

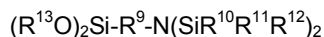
i) un polímero elastomérico aniónico vivo;

40 ii) un compuesto modificador de silano representado por la Fórmula 1 o la Fórmula 2:



Fórmula 1

45



Fórmula 2

50 donde

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

R⁴ y R⁹ son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralkilo (C₇-
55 C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralkilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo (contenido de R⁴ o R⁹) puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

R¹, R³, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son iguales o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo C₇-C₁₆ o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆); y

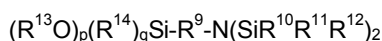
5

iii) un compuesto modificador representado por una de las siguientes Fórmulas 3 a 6



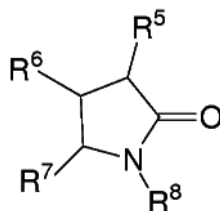
10

Fórmula 3

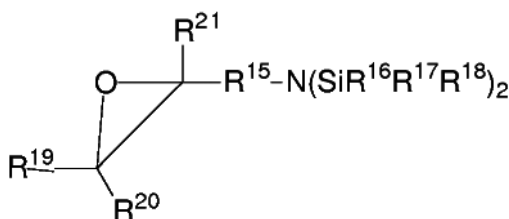


15

Fórmula 4



Fórmula 5



20

Fórmula 6, y

donde:

25 Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

x y p son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

y y q son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

30

x+y= 3; p+q= 3;

R⁴, R⁹ y R¹⁵ son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquileter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está
 35 opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo (contenido en R⁴, R⁹ o R¹⁵) puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

R¹, R², R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son iguales o diferentes y se seleccionan
 40 cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

En una realización, para las Fórmulas 1 y 2, R⁴ y R⁹ son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un

grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos un alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina o tioalquilo; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

5 En una realización, para las Fórmulas 3-6, R⁴, R⁹ y R¹⁵ son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina o tioalquilo; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

10 En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 1. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.

15 En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 2. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.

20 En una realización, el polímero elastomérico se selecciona de entre el grupo consistente en copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno.

25 En una realización, la composición comprende además una carga.

En una realización, la composición comprende además un agente de vulcanización.

En una realización, la composición comprende además un aceite.

30 En una realización, la composición comprende además al menos un polímero seleccionado de entre el grupo consistente en copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno, terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno y combinaciones de los mismos.

35 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

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

40 Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

45 La invención proporciona también un procedimiento para elaborar una primera composición polimérica elastomérica que comprende lo siguiente:

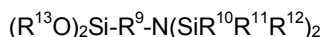
A) hacer reaccionar al menos los siguientes constituyentes para formar un primer polímero modificado:

50 i) un polímero elastomérico aniónico vivo, y

ii) un compuesto modificador de silano representado por la Fórmula 1 o la Fórmula 2:



55 Fórmula 1



Fórmula 2

donde

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

5

R⁴ y R⁹ son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquileter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo (contenido de R⁴ o R⁹) puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

10

R¹, R³, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son iguales o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo C₇-C₁₆ o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆); y

15

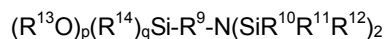
B) hacer reaccionar el primer polímero modificado con al menos el siguiente constituyente para formar el primer polímero elastomérico:

20 iii) un compuesto modificador representado por una de las siguientes Fórmulas 3 a 6:

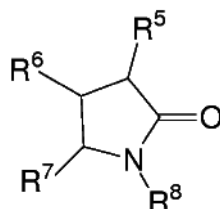


Fórmula 3

25

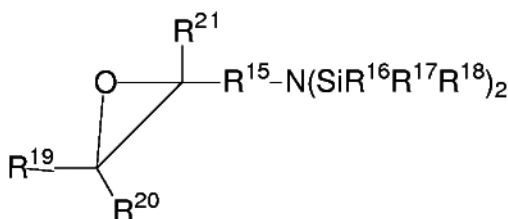


Fórmula 4



30

Fórmula 5



35

Fórmula 6, y

donde:

40 Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

x y p son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

y y q son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

$x+y=3$; $p+q=3$;

- 5 R^4 , R^9 y R^{15} son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo (contenido en R^4 , R^9 o R^{15}) puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;
- 10 R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilsililo (C_3-C_{30})), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16}).
- 15 En una realización, para las Fórmulas 1 y 2, R^4 y R^9 son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina o tioalquilo; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.
- 20 En una realización, para las Fórmulas 3-6, R^4 , R^9 y R^{15} son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina o tioalquilo; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.
- 25 En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 1. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.
- 30 En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 2. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.
- 35 La invención proporciona también un procedimiento para elaborar una composición polimérica elastomérica vulcanizada que comprende hacer reaccionar al menos los siguientes constituyentes:
- 40 1) una carga;
- 2) un agente de vulcanización; y
- 3) la primera composición polimérica elastomérica.
- 45 En una realización preferida, se hacen reaccionar en primer lugar el Componente i y el Componente ii, formando un primer polímero modificado, y se hace reaccionar entonces el primer polímero modificado con el Componente iii, formando la primera composición elastomérica.
- 50 En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 1. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.
- 55 En una realización, el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 2. En una realización adicional, el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 4. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 5. En otra realización, el compuesto modificador es el compuesto de Fórmula 6.

Los polímeros elastoméricos pueden dividirse en dos grupos: "polímeros elastoméricos reticulados" y "polímeros

elastoméricos no reticulados”.

El término “polímeros elastoméricos reticulados” pretende significar elastómeros o cauchos que representan polímeros al menos parcialmente reticulados que tienen propiedades como las conocidas del, o similares al, caucho natural vulcanizado (cis-1,4-poliisopreno); por ejemplo, se estiran bajo tensión y se retraen con relativa rapidez hasta aproximadamente la longitud original cuando se sueltan. Las reticulaciones poliméricas se forman, por ejemplo, mediante vulcanización usando azufre o mediante la aplicación de compuestos formadores de radicales, tales como compuestos que contienen grupos azo o peróxido.

10 El término “polímeros elastoméricos no reticulados” pretende significar los polímeros precursores no reticulados de los polímeros elastoméricos reticulados anteriormente descritos. Se observa que los “polímeros elastoméricos no reticulados” comprenden una cantidad predominante de polímero en forma no reticulada, pero pueden comprender también cantidades menores de polímero en forma reticulada. Por ejemplo, puede estar presente en un polímero elastomérico no reticulado un polímero reticulado presente en una cantidad menor del 10 % en peso, 15 preferiblemente menor del 5 % en peso y más preferiblemente menor del 2 % en peso, basada en el peso total del polímero elastomérico.

El término “polímeros elastoméricos”, si se usa como tal, incluye ambos grupos anteriormente definidos, “polímeros elastoméricos reticulados” y “no reticulados”.

20 Es bien conocido el uso de iniciadores iónicos, tales como iniciadores de litio, para polimerizar dieno conjugado, trieno y monómeros monovinílicos alifáticos y aromáticos y otros monómeros (polimerización en solución aniónica). Estas polimerizaciones proceden de acuerdo con mecanismos de polimerización aniónica, donde la reacción de los monómeros es mediante iniciación nucleofílica para formar y propagar una estructura polimérica. En estas 25 polimerizaciones, el centro activo es típicamente un ión de carbono con una carga negativa parcial o total. A lo largo de la polimerización, la estructura polimérica es iónica o “viva”. Por tanto, la estructura polimérica tiene al menos un extremo reactivo o “vivo”. Este es el contexto del término “vivo”, como se usa en la presente memoria para describir aquellos polímeros elastoméricos no reticulados preparados mediante una tecnología de polimerización en solución aniónica. Por tanto, se prepara un polímero elastomérico aniónico vivo mediante polimerización aniónica, como se 30 discute en la presente memoria.

Los monómeros útiles en la preparación de los polímeros elastoméricos no reticulados en cuestión incluyen olefinas conjugadas y olefinas elegidas del grupo que comprende α -olefinas, olefinas internas, olefinas cíclicas, olefinas polares y diolefinas no conjugadas. Los monómeros insaturados conjugados adecuados son preferiblemente dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, preferiblemente isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno y 1,3-ciclooctadieno. Son olefinas preferidas las α -olefinas C_{2-20} incluyendo, pero sin limitación, α -olefinas macromoleculares de cadena larga, más especialmente un compuesto vinílico aromático. Son compuestos vinílicos aromáticos preferidos estireno, incluyendo estireno sustituido con 40 alquilo C_{1-4} , tales como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno y estilbeno, 2,4-diisopropilestireno, 4-*terc*-butilestireno, vinilbencildimetilamina, (4-vinilbencil)dimetilaminoetiléter, *N,N*-dimetilaminoetilestireno, *terc*-butoxiestireno, vinilpiridina y mezclas de los mismos. Las olefinas polares adecuadas incluían acrilonitrilo, metacrilatos y metacrilato de metilo. Las olefinas no conjugadas adecuadas incluyen: diolefinas C_{4-20} , especialmente norbornadieno, etilidenorborneno, 1,4-hexadieno, 45 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno, divinilbenceno incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno y mezclas de los mismos. Los dienos conjugados preferidos incluyen: butadieno, isopreno y ciclopentadieno, y las α -olefinas aromáticas preferidas incluyen: estireno y 4-metilestireno.

Los ejemplos de polímeros elastoméricos no reticulados aplicables incluyen homopolímeros de dienos conjugados, especialmente butadieno o isopreno, y copolímeros y terpolímeros aleatorios o de bloque de al menos un dieno conjugado, especialmente butadieno o isopreno, con al menos un dieno conjugado o con al menos una α -olefina aromática, y especialmente estireno y 4-metilestireno, y diolefinas aromáticas, especialmente divinilbenceno. Se prefiere especialmente la copolimerización aleatoria, opcionalmente terpolimerización, de al menos un dieno conjugado con al menos una α -olefina aromática, y opcionalmente al menos una diolefina aromática o α -olefina 55 alifática, y especialmente butadieno o isopreno, con estireno, 4-metilestireno y/o divinilbenceno. Adicionalmente, se prefiere especialmente la copolimerización aleatoria de butadieno con isopreno.

Los ejemplos de polímeros elastoméricos aplicables incluyen los siguientes:

BR - polibutadieno,

ABR - copolímeros de butadieno/acrilato de alquilo C₁-C₄,

5 CR - policloropreno,

IR - poliisopreno,

10 SBR - copolímeros de estireno/butadieno con contenidos de estireno de 1 a 60, preferiblemente de 20 a 50 % en peso,

IIR - copolímeros de isobutileno/isopreno,

15 IBR - copolímeros de isopreno/butadieno,

NBR - copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 20 a 50 % en peso,

20 HNBR - caucho de NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado,

EPDM - copolímeros de etileno/propileno/dieno

y mezclas de estos cauchos.

25 El acrónimo "EPDM" representa un copolímero de etileno/propileno/dieno.

En una realización, es un polímero elastomérico un polibutadieno.

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

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

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

35 En otra realización, el polímero elastomérico es un policloropreno.

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

40 En otra realización, el polímero elastomérico es un poliestireno.

En otra realización, el polímero elastomérico es un copolímero de estireno/butadieno con un contenido de unidad de estireno de 1 a 60 % en peso, preferiblemente de 15 a 45 % en peso, basado en el peso total del copolímero.

45 En otra realización, el polímero elastomérico es un copolímero de butadieno/isopreno con un contenido de unidad de isopreno de 0,1 a 70 % en peso, preferiblemente de 5 a 50 % en peso, basado en el peso total del copolímero.

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

50 En otra realización, el polímero elastomérico es un copolímero de butadieno/acrilonitrilo con un contenido de unidad de acrilonitrilo de 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 30 % en peso, basado en el peso total del copolímero.

55 En otra realización, el polímero elastomérico es un copolímero de butadieno/metacrilato de acrílico con un contenido de unidad de metacrilato de acrílico de 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 30 % en peso, basado en el peso total del copolímero.

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

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

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

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

Para producir poliestireno de alto impacto (HIPS) y para producir además copolímero de acrilonitrilo-estireno modificado con butadieno (ABS), se ha preparado caucho de polibutadieno con un contenido de cis-1,4 de entre 70 y 97 % en peso y un contenido de 1,2-polibutadieno de entre 5 y 25 % en peso usando catalizadores basados en cromo y vanadio. Se describen ejemplos, por ejemplo, en las solicitudes de patente europea n° EP0778291 y EP0841375 y en la patente de EE.UU. n° 5.981.667.

Para producir poliestireno de alto impacto (HIPS) y para producir copolímero de acrilonitrilo-estireno modificado con butadieno (ABS), se ha preparado además caucho de polibutadieno con un contenido de cis-1,4-polibutadieno de entre 90 y 99 % en peso usando catalizadores basados en níquel, cobalto, titanio y neodimio. Para producir poliestireno de alto impacto (HIPS), y para producir copolímero de acrilonitrilo-estireno modificado con butadieno (ABS), se ha preparado además caucho de polibutadieno con un contenido de 1,2 de entre 10 y 60 % en peso usando compuestos de alquil-litio.

El acrónimo "HIPS" representa un poliestireno de alto impacto que es un poliestireno modificado con polibutadieno o copolímero de butadieno-estireno. El acrónimo "ABS" representa un copolímero de acrilonitrilo/estireno modificado con polibutadieno o copolímero de butadieno-estireno.

En general, la polimerización del monómero o monómeros diénicos o la copolimerización del monómero o monómeros diénicos con el monómero o monómeros de α -olefina puede lograrse en condiciones bien conocidas en la materia para reacciones de polimerización de tipo aniónico vivo, para reacciones de polimerización basadas en catalizador de metal complejo o para reacciones de polimerización en emulsión por radicales. Para dichas polimerizaciones, son temperaturas típicas de -50 a 250 °C, preferiblemente de 0 a 120 °C. La temperatura de reacción puede ser la misma que la temperatura de iniciación de la polimerización. La polimerización puede efectuarse a presión atmosférica, a presión subatmosférica o a presiones elevadas de hasta, o incluso mayores que, 500 mPa, de forma continua o discontinua. Preferiblemente, la polimerización se efectúa a presiones de 0,01 a 500 MPa, más preferiblemente de 0,01 a 10 MPa, y lo más preferiblemente de 0,1 a 2 MPa. Pueden aplicarse presiones mayores. En dicho proceso a alta presión, el iniciador de acuerdo con la presente invención puede usarse también con buenos resultados. Las polimerizaciones en solución tienen lugar normalmente a presiones menores, preferiblemente por debajo de 10 MPa. La polimerización puede llevarse a cabo en fase gaseosa, así como en un medio de reacción líquido. La polimerización se realiza generalmente en condiciones de polimerización por lotes, continua o semicontinua. El proceso de polimerización puede realizarse en forma de polimerización en fase gaseosa (p.ej. en reactor de lecho fluidizado o lecho agitado), en forma de polimerización en solución donde el polímero formado es esencialmente soluble en la mezcla de reacción, o de polimerización en suspensión/suspensión densa donde el polímero formado es sustancialmente insoluble en el medio de reacción, o en forma del denominado proceso de polimerización en masa, en que se usa como medio de reacción un exceso del monómero para polimerizar.

La polimerización de los monómeros anteriormente mencionados se inicia, en el caso de reacciones de polimerización de tipo aniónico vivo, típicamente con un iniciador aniónico tal como, pero sin limitación, un compuesto organometálico que tiene al menos un átomo de litio, sodio o potasio, y en que los compuestos

organometálicos contienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Preferiblemente, el compuesto organometálico tiene al menos un átomo de litio, tal como etil-litio, propil-litio, n-butil-litio, *sec*-butil-litio, *terc*-butil-litio, fenil-litio, hexil-litio, 1,4-dilitio-n-butano, 1,3-di(2-litio-2-hexil)benceno y preferiblemente n-butil-litio y *sec*-butil-litio. Estos iniciadores organolíticos pueden usarse solos o en combinación como una mezcla de dos o más clases diferentes. La cantidad de iniciador organolítico usado varía, basándose en los monómeros que se están polimerizando y en el peso molecular diana del polímero producido; sin embargo, la cantidad es típicamente de 0,05 a 5 mmol, preferiblemente de 0,2 a 3 mmol por 100 g de monómero.

Pueden añadirse opcionalmente compuestos coordinadores polares a la mezcla de polimerización para para ajustar la microestructura (el contenido de enlace vinílico) de la porción de diolefina conjugada del homopolímero, copolímero o terpolímero de tipo diolefina, o para ajustar la distribución de la composición del compuesto vinílico aromático en el copolímero o terpolímero que contiene monómero diénico conjugado, y por tanto por ejemplo para servir como componente aleatorizador. Los compuestos coordinadores polares son, por ejemplo pero sin limitación, compuestos de éter tales como dietiléter, di-n-butiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldibutiléter, dietilenglicoldimetiléter, propilenglicoldimetiléter, propilenglicoldietiléter, propilenglicoldibutiléter, alquiltetrahidrofuriléteres tales como metiltetrahidrofuriléter, etiltetrahidrofuriléter, propiltetrahidrofuriléter, butiltetrahidrofuriléter, hexiltetrahidrofuriléter, octiltetrahidrofuriléter, tetrahidrofurano, 2,2-(bistetrahidrofurfuril)propano, bistetrahidrofurfurilformal, metiléter de alcohol tetrahidrofurfurílico, etiléter de alcohol tetrahidrofurfurílico, butiléter de alcohol tetrahidrofurfurílico, α -metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano, y/o compuestos de amina terciaria tales como butiléter de trietilamina, piridina, *N,N,N,N*-tetrametiletilendiamina, dipiperidinetano, metiléter de *N,N*-dietiletanolamina, etiléter de *N,N*-dietiletanolamina y *N,N*-dietiletanolamina. El compuesto coordinador polar se añadirá típicamente a una relación molar de compuesto coordinador polar a iniciador de litio dentro del intervalo de 0,012:1 a 10:1, pero típicamente de 0,1:1 a 8:1, preferiblemente de 0,25:1 a aproximadamente 6:1, y más preferiblemente de 0,5:1 a 4:1.

La polimerización puede realizarse opcionalmente utilizando un oxolanilcano oligomérico como compuesto coordinador polar. Se proporcionan ejemplos de dichos compuestos en las patentes de EE.UU. nº 6.790.921 y 6.664.328.

La polimerización puede incluir opcionalmente acelerantes para aumentar la reactividad del iniciador, para disponer aleatoriamente compuestos vinílicos aromáticos introducidos en el polímero o para proporcionar una sola cadena de compuestos vinílicos aromáticos, y por tanto influir en la distribución de la composición de los compuestos vinílicos aromáticos en un copolímero o terpolímero modificado que contiene dieno conjugado de la invención. Los ejemplos de acelerantes aplicables incluyen alcóxidos de sodio o fenóxidos de sodio y alcóxidos de potasio o fenóxidos de potasio, preferiblemente alcóxidos de potasio o fenóxidos de potasio tales como isopropóxido de potasio, *terc*-butóxido de potasio, *terc*-amilóxido de potasio, n-heptaóxido de potasio, bencilóxido de potasio, fenóxido de potasio; sales de potasio de ácidos carboxílicos tales como ácido isovaleriánico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido ftálico o ácido 2-etilhexanoico; sales de potasio de ácidos organosulfónicos tales como ácido dodecilbencenosulfónico, ácido tetradecilbencenosulfónico, ácido hexadecilbencenosulfónico o ácido octadecilbencenosulfónico; y sales de potasio de ácidos organofosfóricos tales como fosfito de dietilo, fosfito de diisopropilo, fosfito de difenilo, fosfito de dibutilo y fosfito de dilaurilo. Estos compuestos de potasio pueden añadirse a una cantidad de 0,005 a 0,5 mol por 1,0 átomo-gramo equivalente de iniciador de litio. Si se añaden menos de 0,005 mol, no se consigue típicamente un efecto suficiente. Por otro lado, si la cantidad de compuesto de potasio es mayor de aproximadamente 0,5 mol, se reducen significativamente la productividad y eficiencia de la reacción de modificación del extremo de cadena.

Puede añadirse también un compuesto alcóxido de metal alcalino junto con el iniciador de la polimerización, para aumentar la reactividad de polimerización. El compuesto alcóxido de metal alcalino puede prepararse haciendo reaccionar un alcohol y un compuesto organometálico alcalino. Esta reacción puede llevarse a cabo en un disolvente hidrocarburo en presencia de monómeros, preferiblemente monómeros de diolefina conjugada y monómeros de compuesto vinílico aromático, antes de la copolimerización de estos monómeros. Los compuestos de alcóxido de metal alcalino se representan ejemplarmente por alcóxidos metálicos de alcohol tetrahidrofurfurílico, *N,N*-dimetiletanolamina, *N,N*-dietiletanolamina, 1-piperazinetanolamina o similares. Puede usarse un compuesto organometálico alcalino, preferiblemente un compuesto organolítico, como reactante de un compuesto de alcohol para preparar un alcóxido de metal alcalino. Por ejemplo, pueden darse etil-litio, propil-litio, n-butil-litio, *sec*-butil-litio, *terc*-butil-litio y hexil-litio y mezclas de estos. De estos, son preferibles n-butil-litio y *sec*-butil-litio. La relación molar de compuesto alcohólico a compuesto organolítico debería ser de 1:0,7 a 1:5,0, preferiblemente de 1:0,8 a 1:2,0, y más preferiblemente de 1:0,9 a 1:1,2. Si la relación molar de compuesto organolítico a compuesto alcohólico es mayor de 5,0, se compromete el efecto sobre la mejora de la resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión e

histéresis. Por otro lado, una relación molar de compuesto organolítico menor de 0,8 retarda la velocidad de polimerización y disminuye significativamente la productividad, dando lugar a una baja eficiencia de la reacción de acoplamiento modificada así como de la reacción de modificación del extremo de cadena.

- 5 Para procesos de polimerización basada en solución, se realiza la polimerización en un disolvente, agente de dispersión o diluyente adecuado. Se prefieren líquidos inertes no coordinantes incluyendo, pero sin limitación, hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como propano, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo tales como benceno, tolueno y xileno e isómeros de los anteriores, y mezclas de los mismos, así como pentametilheptano o fracciones de aceite mineral tales como gasolina ligera o regular, nafta, queroseno o gasoil. Son también adecuados fluidos hidrocarburos fluorados tales como alcanos C₄₋₁₀ perfluorados. Además, los disolventes adecuados incluyen olefinas líquidas, que pueden actuar como monómeros o comonómeros en el proceso de polimerización, incluyendo propileno, 1-buteno, 1-penteno, ciclopenteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, divinilbenceno, etilidenborneno, alilbenceno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-vinilciclohexeno y vinilciclohexano. Son también adecuadas mezclas de los disolventes. Pueden usarse también hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno y tolueno.

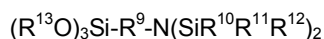
20 Para controlar adicionalmente el peso molecular polimérico y las propiedades poliméricas, se emplea un agente de acoplamiento modificado. El término "agente de acoplamiento modificado" pretende significar los compuestos en cuestión descritos en la presente memoria con referencia a las Fórmulas 1 y 2 siguientes. El término "polímero ramificado modificado" pretende significar el producto de reacción de dos o más cadenas poliméricas elastoméricas vivas con un agente de acoplamiento modificado en cuestión.

25 El compuesto modificador de silano se representa por la Fórmula 1 o la Fórmula 2:



Fórmula 1

30



Fórmula 2

35 donde

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

40 R⁴ y R⁹ son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

45 R¹, R³, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son iguales o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo C₇-C₁₆ o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

50 En una realización, los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₂), arilo (C₆-C₁₂) o aralquilo (C₇-C₁₆).

55 En una realización, para las Fórmulas 1 y 2, R⁴ y R⁹ son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

Aunque no se muestra en la Fórmula 1 o 2, se entenderá que los compuestos en cuestión incluyen sus

correspondientes aductos de base de Lewis (por ejemplo, con las moléculas de disolvente tetrahidrofurano, dietiléter o dimetoxietano coordinadas con átomos de silicio).

En una realización, R^1 , R^3 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente cada uno de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1 - C_{16}) o trialkilsililo (C_1 - C_{16}) y alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr (isómeros) y Bu (isómeros).

En una realización, R^4 y R^9 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente cada uno de entre un grupo alquilo (C_1 - C_{16}) divalente o un grupo aralquilo (C_1 - C_{16}) divalente y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos Me, Et, Pr y Bu divalentes.

En una realización, R^4 y R^9 son cada uno independientemente un alquileo. En una realización adicional, el alquileo se selecciona de entre $-CH_2-$ (metileno), $-(CH_2)_2$ (etilideno), $-(CH_2)_3-$ (propilideno) y $-(CH_2)_4-$ (butilideno).

15 En una realización, R^4 y R^9 son cada uno independientemente un aralquileo divalente. En una realización adicional, el aralquileo se selecciona de entre $-CH_2-C_6H_4CH_2-$ (xilideno) o $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$.

En una realización, R^1 , R^3 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son cada una independientemente un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de entre CH_3- (metilo), CH_3-CH_2- (etilo), $CH_3-(CH_2)_2-$ (propilo), $CH_3-(CH_2)_3$ (n-butilo) y $CH_3-C(CH_3)_2$ (*terc*-butilo).

En una realización, para cada Fórmula 1-2, R^1 y R^{13} son cada uno independientemente alquilo C_1 - C_4 , y preferiblemente metilo, etilo, un isómero de propilo o un isómero de butilo.

25 En una realización, para cada Fórmula 1-2, R^3 , R^{10} , R^{11} y R^{12} se seleccionan cada uno independientemente de entre el grupo consistente en un alquilo C_1 - C_6 lineal, un alquilo C_6 - C_{12} cíclico y un arilo C_6 - C_{15} .

En una realización, para cada Fórmula 1-2, R^4 y R^9 se seleccionan cada uno individualmente de entre el grupo consistente en alquilo C_1 - C_{10} lineal (divalente), alquilo C_6 - C_{12} cíclico (divalente), arilo C_6 - C_{15} (divalente) y alquilarilo C_7 - C_{12} (divalente).

Cada compuesto de Fórmula 1 y Fórmula 2 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

35 El término "alquilo", como se usa en la presente memoria, hace referencia a al menos un grupo alifático, y puede hacer referencia también a dos o más grupos alifáticos. El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o una combinación de los mismos, y saturado o insaturado. El término "alquilo" se entiende que incluye tanto grupos hidrocarburos alifáticos de cadena lineal (por ejemplo metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), n-butilo (Bu), n-pentilo, n-hexilo, etc.), grupos hidrocarburos alifáticos ramificados (por ejemplo isopropilo, *terc*-butilo, etc.) como anillos no aromáticos basados en carbono y grupos hidrocarburos alifáticos. Aquí, "alquilo" hace referencia a grupos hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados, cíclicos saturados o combinaciones de los mismos, y grupos hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados, cíclicos no saturados o combinaciones de los mismos. Se entiende que un grupo alquilo usado como resto R^4 , R^9 o R^{15} , como se describen en la presente memoria, sería al menos divalente.

45 El término "arilo", como se usa en la presente memoria, hace referencia a al menos un anillo aromático, y puede hacer referencia también a dos o más anillos aromáticos. El término "arilo" se entiende que incluye fenilos, bifenilos y otros compuestos bencenoides, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, alcoxilo u otros restos que contienen heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. Se entiende que un grupo arilo usado como resto R^4 , R^9 o R^{15} , como se describe en la presente memoria, sería al menos divalente.

El término "alcoxilo" se entiende que incluye metoxilo (MeO), etoxilo (EtO), propoxilo (PrO), butoxilo (BuO), isopropoxilo, isobutoxilo, pentoxilo y similares.

55 El término "aralquilo", como se usa en la presente memoria, hace referencia a al menos un anillo aromático, y también a al menos un grupo alquilo. El término "aralquilo" se entiende que significa un grupo arilo unido a un alquilo. Se entiende que un grupo aralquilo usado como R^4 , R^9 y R^{15} , como se describen en la presente memoria, sería al menos divalente.

La denominación de (C_a-C_b), por ejemplo (C₁-C₁₀₀), como se usa en la presente memoria, pretende significar un intervalo de átomos de carbono de a a b, e incluye todos los valores individuales y subintervalos de a a b.

Aunque no se muestra en la Fórmula 1 o 2, se entenderá que los compuestos en cuestión incluyen sus correspondientes aductos de base de Lewis (por ejemplo, con las moléculas de disolvente tetrahidrofurano, dietiléter o dimetoxietano coordinadas con átomos de silicio).

En una realización, el compuesto modificador de silano se representa por la Fórmula 1.



Fórmula 1

donde:

15

Si es silicio, S es azufre y O es oxígeno;

20 R⁴ es aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

25 R¹ y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

30 En una realización, R⁴ es un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina o tioalquilo; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

En una realización, los grupos hidrocarbilo se seleccionan independientemente cada uno de entre alquilo (C₁-C₁₂), arilo (C₆-C₁₂) o aralquilo (C₇-C₁₆).

35 En una realización, R¹ y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆) o trialkilsililo (C₁-C₁₆); y alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr (isómeros) y Bu (isómeros).

40 En una realización, R⁴ es un grupo alquilo (C₁-C₁₆) divalente o un grupo aralquilo (C₁-C₁₆) divalente; y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos Me, Et, Pr y Bu divalentes.

En una realización, R⁴ es un alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de entre -CH₂- (metileno), -(CH₂)₂- (etilideno), -(CH₂)₃- (propilideno) y -(CH₂)₄- (butilideno).

45 En una realización, R⁴ es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de entre -CH₂-C₆H₄-CH₂- (xilideno) o -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-.

50 En una realización, R¹ y R³ son cada uno independientemente un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de entre CH₃- (metilo), CH₃-CH₂- (etilo), CH₃-(CH₂)₂- (propilo), CH₃-(CH₂)₃- (n-butilo) y CH₃-C(CH₃)₂- (*tert*-butilo).

En una realización, R¹ es un alquilo C₁-C₄ y preferiblemente metilo, etilo, un isómero de propilo o un isómero de butilo.

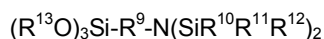
55 En una realización, R³ se selecciona de entre el grupo consistente en alquilo C₁-C₆ lineal, alquilo C₆-C₁₂ cíclico y arilo C₆-C₁₅.

En una realización, R⁴ se selecciona de entre el grupo consistente en alquilo C₁-C₁₀ lineal (divalente), alquilo C₆-C₁₂ cíclico (divalente), arilo C₆-C₁₅ (divalente) y alquilarilo C₇-C₁₂ (divalente).

La Fórmula 1 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

- 5 Los compuestos modificadores útiles de acuerdo con la Fórmula 1 incluyen los siguientes: (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, ((MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, ((MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃.

En una realización, el compuesto modificador de silano se representa por la Fórmula 2.



20

Fórmula 2

donde

- 25 Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

R⁹ es un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

30

R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son iguales o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo C₇-C₁₆ o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

35

En una realización, R⁹ es un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina o tioalquilo; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

40

En una realización, los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₂), arilo (C₆-C₁₂) o aralquilo (C₇-C₁₆).

- 45 En una realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆) o trialkilsililo (C₁-C₁₆); y alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr y Bu.

En una realización, R⁹ es un grupo alquilo (C₁-C₁₆) divalente o un grupo aralquilo (C₁-C₁₆) divalente; y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos Me, Et, Pr y Bu divalentes.

- 50 En una realización, R⁹ es un alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de entre -CH₂- (metileno), -(CH₂)₂- (etilideno), -(CH₂)₃- (propilideno) y -(CH₂)₄- (butilideno).

En una realización, R⁹ es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de entre -CH₂-C₆H₄-CH₂- (xilideno) o -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-.

55

En una realización, R₁₀, R₁₁, R₁₂ y R₁₃ son cada uno, independientemente, un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de entre CH₃- (metilo), CH₃CH₂- (etilo), CH₃-(CH₂)₂- (propilo), CH₃-(CH₂)₃ y CH₃-C(CH₃)₂ (terc-butilo).

En una realización, R¹³ es un alquilo C₁-C₄ y preferiblemente metilo, etilo, un isómero de propilo o un isómero de butilo.

En una realización, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ se seleccionan individualmente cada uno de entre el grupo consistente en alquilo C₁-C₆ lineal, alquilo C₆-C₁₂ cíclico y arilo C₆-C₁₅.

En una realización, R⁹ se selecciona de entre el grupo consistente en alquilo C₁-C₁₀ lineal (divalente), alquilo C₆-C₁₂ cíclico (divalente), arilo C₆-C₁₅ (divalente) y alquilarilo C₇-C₁₂ (divalente).

10 La Fórmula 2 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

El compuesto modificador puede añadirse intermitentemente (o a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero se añade preferiblemente a un índice de conversión de la polimerización de más de un 80 %, y más preferiblemente a un índice de conversión de más de un 90 %.

Por ejemplo, puede añadirse continuamente un compuesto modificador durante la polimerización en los casos en que se desee un acoplamiento asimétrico. Esta adición continua se realiza normalmente en una zona de reacción separada de la zona donde ocurre el grueso de la polimerización. El compuesto modificador puede añadirse a una solución de hidrocarburo, por ejemplo en ciclohexano, a la mezcla de polimerización con un mezclado adecuado para distribución y reacción. El compuesto modificador se añadirá típicamente solo después de haber conseguido ya un alto grado de conversión. Por ejemplo, el compuesto modificador se añadirá normalmente solo después de haberse realizado una conversión monomérica de más de aproximadamente un 80 %. Se preferirá típicamente que la conversión monomérica alcance al menos aproximadamente un 90 % antes de añadir el compuesto modificador.

20 Los polímeros acoplados con compuestos modificadores de acuerdo con la invención tienen un mínimo de dos brazos.

Preferiblemente, una cantidad sustancial de extremos de cadena polimérica no tienen terminación antes de la reacción con el compuesto modificador; es decir, están presentes extremos de cadena polimérica vivos y capaces de reaccionar con el compuesto modificador en una reacción de acoplamiento de cadena polimérica. La reacción de acoplamiento modificado puede ser antes de, después de o durante la adición del agente de modificación del extremo. Preferiblemente, la reacción de acoplamiento modificadora se completa antes de la adición del agente de modificación del extremo. Como resultado de la reacción de acoplamiento modificadora, un 80 % o menos de las cadenas poliméricas vivas reaccionan con el compuesto modificador. Preferiblemente un 65 % o menos de las cadenas poliméricas reaccionan con el agente de acoplamiento modificado y más preferiblemente un 50 % o menos de las cadenas poliméricas reaccionan con el compuesto modificador.

30

35

En algunas realizaciones, entre un 10 y un 20 % de los extremos de cadena polimérica vivos, como se determina por GPC, reaccionan con el agente o agentes de acoplamiento modificados antes de la adición del agente de modificación del extremo. En otras realizaciones, entre un 20 y un 35 % de los extremos de cadena polimérica vivos reaccionan con un agente o agentes de acoplamiento modificados antes de la adición del agente de modificación del extremo. En aún otra realización, entre un 35 y un 50 % de los extremos de cadena polimérica vivos reaccionan con un agente o agentes de acoplamiento modificados antes de la adición del agente de modificación del extremo. Se cree que más de un 60 %, preferiblemente más de un 70 %, y más preferiblemente más de un 80 % de las macromoléculas formadas en la reacción con el agente de acoplamiento modificado, dan como resultado polímeros elastoméricos ramificados modificados y por tanto han formado moléculas poliméricas que comprenden A) una funcionalidad derivada del agente de acoplamiento modificado y B) dos o más brazos poliméricos, derivado cada brazo polimérico de una cadena polimérica viva. El agente de acoplamiento modificado puede añadirse directamente a la solución polimérica sin dilución; sin embargo, puede ser beneficioso proporcionar la adición del agente de acoplamiento modificado en solución, tal como un disolvente inerte (por ejemplo ciclohexano). La cantidad de agente de acoplamiento modificado añadida a la polimerización varía dependiendo de la especie monomérica, del agente de acoplamiento modificado, del agente de modificación del extremo, de las condiciones de reacción y de las propiedades finales deseadas, pero se utiliza generalmente de aproximadamente 0,01 a menos de 1 equivalente de agente de acoplamiento modificado por equivalente de iniciador, preferiblemente un compuesto iniciador que contiene litio, para posibilitar la posterior modificación del extremo de cadena polimérica de la fracción de polímero vivo restante. Por ejemplo, si se usan diferentes tipos de agentes de acoplamiento modificados, se utiliza entre 0,01 y menos de 1,5 mol, preferiblemente entre 0,01 y 1,0 mol y más preferiblemente entre 0,01 y 0,6 mol del agente de acoplamiento modificado por cada 4,0 mol de extremos de cadena polimérica vivos y por tanto aniónicos.

40

45

50

55

Puede usarse opcionalmente una combinación de diferentes compuestos modificadores, tales como por ejemplo diferentes compuestos modificadores de acuerdo con la Fórmula 1, para acoplar cadenas poliméricas. En otra realización, puede usarse opcionalmente una combinación de diferentes compuestos modificadores, tales como por ejemplo, un compuesto modificador de acuerdo con la Fórmula 1 y un compuesto modificador de acuerdo con la

5 Fórmula 2, para acoplar cadenas poliméricas. Al usar dicha combinación de compuestos modificadores, pueden conseguirse propiedades mejoradas para cauchos de neumático, tales como una menor histéresis. Es particularmente deseable utilizar una combinación de compuestos modificadores en compuestos de banda de rodadura de neumático que contengan tanto sílice como negro de carbono.

10 Lo más típicamente, se emplea un intervalo de aproximadamente 0,01 a 3,5 miliequivalentes de compuesto modificador por 100 g de polímero elastomérico.

En una realización, el polímero elastomérico ramificado modificado se representa por la fórmula P1:

15 $(D)_z(R^1O)_xSi-R^4-S-SiR^3_3$ (Fórmula P1),

donde D es un polímero elastomérico, x es un entero seleccionado de entre 0 y 1; z es un entero seleccionado de entre 2 y 3 y $x + z = 3$, y todos los demás símbolos son como se definen anteriormente con respecto a la Fórmula 1P. Aunque no se muestra en la Fórmula P1, se entenderá que el compuesto o compuestos en cuestión incluyen

20 sus correspondientes aductos de base de Lewis.

El agente de acoplamiento modificado puede añadirse en una solución de hidrocarburo, por ejemplo en ciclohexano, a la mezcla de polimerización en el reactor con un mezclado adecuado para distribución y reacción.

25 El agente de acoplamiento modificado de acuerdo con la Fórmula 1 de la presente invención puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto que contiene azufre de acuerdo con la Fórmula 7:

$(R^1O)_3Si-R^4-S-H$ (Fórmula 7),

30 donde los símbolos tienen el mismo significado que se define con respecto a la Fórmula 1, con un compuesto de acuerdo con la Fórmula 8:

$QSiR_3$ (Fórmula 8),

35 donde Q es un átomo de flúor, cloro o bromo.

El agente de acoplamiento modificado de acuerdo con la Fórmula 1 de la presente invención puede prepararse también haciendo reaccionar un compuesto que contiene azufre de acuerdo con la Fórmula 9:

40 $(R^1O)_3Si-R^4-S-M$ (Fórmula 9),

donde M es litio, sodio o potasio y los demás símbolos tienen el mismo significado que se define con respecto a la Fórmula 1, con un compuesto de acuerdo con la Fórmula 8:

45 $QSiR_3$ (Fórmula 8),

donde Q es un átomo de flúor, cloro o bromo.

50 El agente de acoplamiento modificado en cuestión incluye los compuestos de sulfanilsilano descritos en la patente de EE.UU. nº 6.229.036 y en la solicitud de patente WO 2007047943 (los procedimientos para preparar compuestos de sulfanilsilano descritos en estas aplicaciones se incorporan a la presente memoria como referencia). De los compuestos de sulfanilsilano dados a conocer, se prefieren aquellos sin halógenos.

55 La reacción de acoplamiento modificadora puede llevarse a cabo en un intervalo de temperatura de 0 a 150 °C, preferiblemente entre 15 y 100 °C, y aún más preferiblemente entre 25 y 80 °C. No hay limitación para la duración de la reacción de modificación, sin embargo, con respecto a un proceso de polimerización económico en el caso de un proceso de polimerización por lotes, la reacción de modificación se detiene habitualmente aproximadamente 5 a 60 minutos después de la adición del agente de acoplamiento modificado.

Para controlar adicionalmente las propiedades del polímero, se emplea un agente de modificación del extremo.

Los términos “agente de modificación del extremo”, “agente de modificación del extremo de cadena” y “modificador del extremo de cadena” pretenden significar los compuestos en cuestión descritos en la presente memoria con referencia a las Fórmulas 3, 4, 5 y 6 siguientes. El término “polímero lineal de extremo modificado” pretende significar el producto de reacción de principalmente una cadena polimérica elastomérica viva con el agente de modificación del extremo en cuestión.

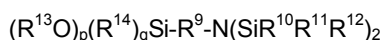
El modificador del extremo de cadena en cuestión incluye compuestos de acuerdo con las Fórmulas 3, 4, 5 y 6:

10

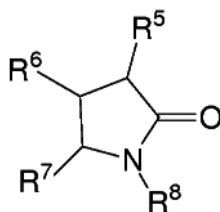


Fórmula 3

15

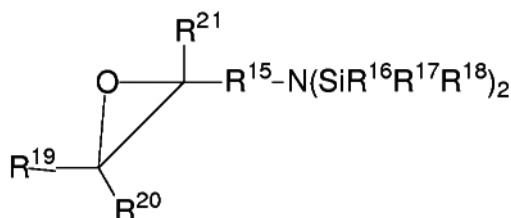


Fórmula 4



20

Fórmula 5



25

Fórmula 6

donde:

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

30

x y p son un entero seleccionado de entre 1 y 2;

y y q son un entero seleccionado de entre 1 y 2;

35 x+y= 3; p+q= 3;

R⁴, R⁹ y R¹⁵ son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

40

R¹, R², R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆) o

tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

5 En una realización, para las Fórmulas 3-6, R⁴, R⁹ y R¹⁵ son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquileter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos un alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina o tionalquilo; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

10 En una realización, los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₂), arilo (C₆-C₁₂) o aralquilo (C₇-C₁₆).

15 En una realización, R¹, R², R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆) o trialquilsililo (C₁-C₁₆), y alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr y Bu.

20 En una realización, R⁴, R⁹ y R¹⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre un grupo alquilo (C₁-C₁₆) divalente o un grupo aralquilo (C₁-C₁₆) divalente, y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos Me, Et, Pr y Bu divalentes.

25 En una realización, R⁴, R⁹ y R¹⁵ son cada uno independientemente un alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de entre -CH₂- (metileno), -(CH₂)₂ (etilideno), -(CH₂)₃- (propilideno) y -(CH₂)₄- (butilideno).

30 En una realización, R⁴, R⁹ y R¹⁵ son cada uno independientemente un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de entre -CH₂-C₆H₄-CH₂- (xilideno) o -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-.

35 En una realización, R¹, R², R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son cada uno, independientemente, un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de entre CH₃- (metilo), CH₃-CH₂- (etilo), CH₃(CH₂)₂- (propilo), CH₃(CH₂)₃- (n-butilo) y CH₃-C(CH₃)₂- (*terc*-butilo).

40 En una realización, para cada fórmula 3-6, R¹ y R¹³ son cada uno independientemente un alquilo C₁-C₄ y preferiblemente metilo, etilo, un isómero de propilo o un isómero de butilo.

45 En una realización para cada fórmula 3-6, R², R³, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre el grupo consistente en alquilo C₁-C₆ lineal, alquilo C₆-C₁₂ cíclico y arilo C₆-C₁₅.

50 En una realización, para cada fórmula 3-6, R⁴, R⁹ y R¹⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre el grupo consistente en alquilo C₁-C₁₀ lineal (divalente), alquilo C₆-C₁₂ cíclico (divalente), arilo C₆-C₁₅ (divalente) y alquilarilo C₇-C₁₂ (divalente).

55 En una realización, para cada fórmula 3-6, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ se seleccionan cada uno independientemente de entre el grupo consistente en alquilo C₁-C₁₀ alifático, alquilo C₁-C₁₅ lineal, arilo C₆-C₁₅ y alquilarilo C₇-C₁₅.

60 Cada fórmula 3-6 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

En una realización, el agente de modificación del extremo es el compuesto de Fórmula 3:

50
$$(R^1O)_x(R^2)_ySi-R^4-S-SiR^3_3,$$

Fórmula 3

donde:

55 Si es silicio, S es azufre y O es oxígeno;

x es un entero seleccionado de entre 1 y 2;

y es un entero seleccionado de entre 1 y 2;

$x + y = 3$;

5 R^4 es un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

10 R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16}).

En una realización, R^4 es un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

En una realización, los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{12}), arilo (C_6-C_{12}) o aralquilo (C_7-C_{16}).

En una realización, R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes, y cada uno se selecciona independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}) o trialkilsililo (C_1-C_{16}); y alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr (isómeros) y Bu (isómeros).

En una realización, R^4 se selecciona de entre un grupo alquilo (C_1-C_{16}) divalente o un grupo aralquilo (C_1-C_{16}) divalente; y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos Me, Et, Pr y Bu divalentes.

En una realización, R^4 es un alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de entre $-CH_2-$ (metileno), $-(CH_2)_2-$ (etilideno), $-(CH_2)_3-$ (propilideno) y $-(CH_2)_4-$ (butilideno).

En una realización, R^4 es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de entre $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ (xilideno) o $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$.

35 En una realización, R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de entre CH_3- (metilo), CH_3-CH_2- (etilo), $CH_3-(CH_2)_2-$ (propilo), $CH_3-(CH_2)_3-$ (n-butilo) y $CH_3-C(CH_3)_2-$ (*tert*-butilo).

En una realización, para cada fórmula 3-6, R^1 es un alquilo C_1-C_4 y preferiblemente metilo, etilo, un isómero de propilo o un isómero de butilo.

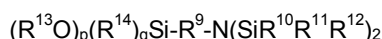
En una realización, para cada fórmula 3-6, R^2 y R^3 se seleccionan cada uno individualmente de entre el grupo consistente en alquilo C_1-C_6 lineal, alquilo C_6-C_{12} cíclico y arilo C_6-C_{15} .

45 En una realización, para cada fórmula 3-6, R^4 se selecciona de entre el grupo consistente en alquilo C_1-C_{10} lineal (divalente), alquilo C_6-C_{12} cíclico (divalente), arilo C_6-C_{15} (divalente) y alquilarilo C_7-C_{12} (divalente).

La Fórmula 3 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

50

En una realización, el agente de modificación del extremo es el compuesto de Fórmula 4:



55

Fórmula 4

donde:

Si es silicio, O es oxígeno y N es nitrógeno;

p es un entero seleccionado de entre 1 y 2;

q es un entero seleccionado de entre 1 y 2;

5

$p + q = 3$;

R^9 es un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

10

R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_6), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16}).

15

En una realización, R^9 es un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina o tioalquilo; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

20

En una realización, los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{12}), arilo (C_6-C_{12}) o aralquilo (C_7-C_{16}).

25 En una realización, R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}) o trialkilsililo (C_1-C_{16}); y alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr y Bu.

En una realización, R^9 se selecciona de entre un grupo alquilo (C_1-C_{16}) divalente o un grupo trialkilsililo (C_1-C_{16}) divalente; y los grupos alquilo divalente incluyen especialmente grupos Me, Et, Pr y Bu divalentes.

30

En una realización, R^9 es un alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de entre $-CH_2-$ (metileno), $-(CH_2)_2-$ (etilideno), $-(CH_2)_3-$ (propilideno) y $-(CH_2)_4-$ (butilideno).

En una realización, R^9 es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de entre $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ (xilideno) o $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$.

35

En una realización, R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son cada uno independientemente un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de entre CH_3- (metilo), CH_3CH_2- (etilo), $CH_3-(CH_2)_2-$ (propilo), $CH_3-(CH_2)_3-$ (n-butilo) y $CH_3-C(CH_3)_2-$ (*tert*-butilo).

40

En una realización, para cada fórmula 3-6, R^{13} es un alquilo (C_1-C_4) y preferiblemente metilo, etilo, un isómero de propilo o un isómero de butilo.

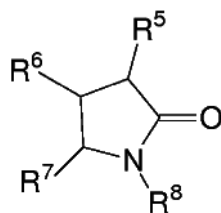
En una realización, para cada fórmula 3-6, R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} se seleccionan cada uno individualmente de entre el grupo consistente en alquilo (C_1-C_6) lineal, alquilo (C_6-C_{12}) cíclico y arilo (C_6-C_{15}).

45

En una realización, para cada fórmula 3-6, R^9 se selecciona de entre el grupo consistente en alquilo C_1-C_{10} lineal (divalente), alquilo C_6-C_{12} cíclico (divalente), arilo C_6-C_{15} (divalente) y alquilarilo C_7-C_{12} (divalente).

50 La Fórmula 4 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

En una realización, el agente de modificación del extremo es el compuesto de Fórmula 5:



Fórmula 5

5 donde:

N es nitrógeno y O es oxígeno;

10 R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16}).

En una realización, los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{12}), arilo (C_6-C_{12}) o aralquilo (C_7-C_{16}).

15

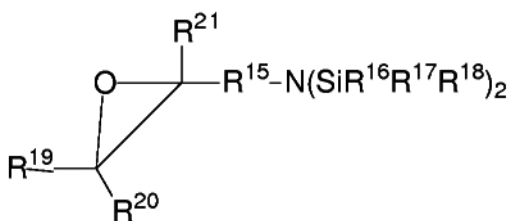
En una realización, R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son iguales o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}) o trialkilsililo (C_1-C_{16}); y alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr y Bu.

20 En una realización, R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son cada uno independientemente un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de entre CH_3 - (metilo), CH_3-CH_2 - (etilo), $CH_3-(CH_2)_2$ - (propilo) y $CH_3-(CH_2)_3$.

En una realización, para cada Fórmula 3-6, R^5 , R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de entre el grupo consistente en alquilo C_1-C_{10} alifático, alquilo C_1-C_{15} lineal, arilo C_6-C_{15} y alquilarilo C_7-C_{15} .

25 La Fórmula 5 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

En una realización el agente de modificación del extremo es el compuesto de Fórmula 6:



30

Fórmula 6

donde:

35

Si es silicio, O es oxígeno y N es nitrógeno;

40 R^{15} es un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquíler (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre

hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

5 En una realización, R¹⁵ es un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con un alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina o tioalquilo; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado.

10 En una realización, los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₂), arilo (C₆-C₁₂) o aralquilo (C₇-C₁₆).

En una realización, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆) o trialkilsililo (C₁-C₁₆); y alquilo incluye especialmente

15 Me, Et, Pr y Bu.

En una realización, R¹⁵ se selecciona de entre un grupo alquilo (C₁-C₁₆) divalente o un grupo aralquilo (C₁-C₁₆) divalente; y los grupos alquilo divalentes incluyen especialmente grupos Me, Et, Pr y Bu divalentes.

20 En una realización, R¹⁵ es un alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de entre -CH₂- (metileno), -(CH₂)₂- (etilideno), -(CH₂)₃- (propilideno) y -(CH₂)₄- (butilideno).

En una realización, R¹⁵ es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de entre -CH₂-C₆H₄-CH₂- (xilideno) o -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-.

25

En una realización, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son cada uno independientemente un alquilo. En una realización adicional, el alquilo se selecciona de entre CH₃- (metilo), CH₃-CH₂- (etilo), CH₃-(CH₂)₂- (propilo), CH₃-(CH₂)₃- (n-butilo) y CH₃-C(CH₃)₂- (*terc*-butilo).

30 En una realización, para cada fórmula 3-6, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre el grupo consistente en alquilo C₁-C₆ lineal, alquilo C₆-C₁₂ cíclico y arilo C₆-C₁₅.

En una realización, para cada Fórmula 3-6, R¹⁵ se selecciona de entre el grupo consistente en alquilo C₁-C₁₀ lineal (divalente), alquilo C₆-C₁₂ cíclico (divalente), arilo C₆-C₁₅ (divalente) y alquilarilo C₇-C₁₂ (divalente).

35

En una realización, para cada fórmula 3-6, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ se seleccionan cada uno independientemente de entre el grupo consistente en alquilo (C₁-C₁₀) alifático, alquilo (C₁-C₁₅) lineal, arilo (C₆-C₁₅) y alquilarilo (C₇-C₁₅).

40 La Fórmula 6 puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

El término "alquilo", como se usa en la presente memoria, hace referencia al menos a un grupo alifático, y puede hacer referencia también a dos o más grupos alifáticos. El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o una combinación de los mismos, y saturado o insaturado. El término "alquilo" se entiende que incluye tanto grupos hidrocarburos alifáticos de cadena lineal, por ejemplo metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), n-butilo (Bu), n-pentilo, n-hexilo, etc.) y grupos hidrocarburos alifáticos ramificados (por ejemplo isopropilo, *terc*-butilo, etc.) como grupos hidrocarburos alifáticos con anillos no aromáticos basados en carbono. Aquí, "alquilo" hace referencia a grupos hidrocarburos alifáticos saturados lineales, ramificados, cíclicos o combinaciones de los mismos y a grupos hidrocarburos alifáticos insaturados lineales, ramificados, cíclicos o combinaciones de los mismos. Se entiende que un grupo alquilo usado como resto R⁴, R⁹ o R¹⁵, como se describe en la presente memoria, sería al menos divalente.

El término "arilo", como se usa en la presente memoria, hace referencia a al menos un anillo aromático, y puede hacer referencia también a dos o más anillos aromáticos. El término "arilo" se entiende que incluye fenilos, bifenilos y otros compuestos bencenoides, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, alcoxilo u otros restos que contienen heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. Se entiende que un grupo arilo usado como resto R⁴, R⁹ o R¹⁵, como se describen en la presente memoria, sería al menos divalente.

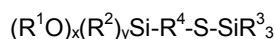
El término "alcoxilo" se entiende que incluye metoxilo (MeO), etoxilo (EtO), propoxilo (PrO), butoxilo (BuO), isopropoxilo, isobutoxilo, pentoxilo y similares.

El término "aralquilo", como se usa en la presente memoria, hace referencia a al menos un anillo aromático, y también a al menos un grupo alquilo. El término "aralquilo" se entiende que significa un grupo arilo unido a un grupo alquilo. Se entiende que un grupo aralquilo usado como R⁴, R⁹ y R¹⁵, como se describen en la presente memoria, sería al menos divalente.

La denominación (C_a-C_b), por ejemplo (C₁-C₁₀₀), como se usa en la presente memoria, pretende significar un intervalo de átomos de carbono de a a b, e incluye todos los valores individuales y subintervalos de a a b.

10 Aunque no se muestra en la Fórmula 1 o 2, se entenderá que los compuestos en cuestión incluyen sus correspondientes aductos de base de Lewis (por ejemplo, con las moléculas de disolvente tetrahidrofurano, dietiléter o dimetoxietano coordinadas con átomos de silicio).

Más preferiblemente, el compuesto modificador del extremo en cuestión se selecciona de entre la clase definida por las Fórmulas 3 y 4. Aún más preferiblemente, el modificador en cuestión se selecciona de entre la clase definida por la Fórmula 3:



20 Fórmula 3

donde:

Si es silicio, S es azufre y O es oxígeno;

25 x es un entero seleccionado de entre 1 y 2;

y es un entero seleccionado de entre 1 y 2;

30 x + y = 3;

R⁴ es aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo); y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado;

35 R¹, R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

Aunque no se muestra en la Fórmula 3, se entenderá que los compuestos en cuestión incluyen sus correspondientes aductos de base de Lewis (p.ej., con las moléculas de disolvente tetrahidrofurano, dietiléter o dimetoxietano coordinadas con átomos de silicio). Las especies preferidas específicas del modificador en cuestión incluyen los compuestos (y sus correspondientes aductos de base de Lewis que no se muestra) representados por las siguientes fórmulas:

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

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

El agente de modificación del extremo de acuerdo con la Fórmula 3 de la presente invención puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto que contiene azufre de acuerdo con la Fórmula 10:

15 $(R^1O)_x(R^2)_ySi-R^4-S-H$ (Fórmula 10),

donde los símbolos tienen el mismo significado que se define con respecto a la Fórmula 3, con un compuesto de acuerdo con la Fórmula 8:

20 $QSiR_3$ (Fórmula 8),

donde Q es un átomo de flúor, cloro o bromo.

El agente de modificación del extremo de acuerdo con la Fórmula 3 de la presente invención puede prepararse también haciendo reaccionar un compuesto que contiene azufre de acuerdo con la Fórmula 11:

25 $(R^1O)_3Si-R^4-S-M$ (Fórmula 11),

donde M es litio, sodio o potasio y los demás símbolos tienen el mismo significado que se define con respecto a la Fórmula 3, con un compuesto de acuerdo con la Fórmula 8:

30 $QSiR_3$ (Fórmula 8),

donde Q es un átomo de flúor, cloro o bromo.

35 El agente de modificación del extremo en cuestión incluye los compuestos de sulfanilsilano descritos en la patente de EE.UU. nº 6.229.036 y en la solicitud de patente WO 2007047943.

El agente de modificación del extremo puede añadirse intermitentemente (o a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero se añade preferiblemente a un índice de conversión de más de un 80 % y más preferiblemente a un índice de conversión de más de un 90 %. Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena polimérica no tienen terminación antes de la reacción con el agente de modificación del extremo; es decir, están presentes extremos de cadena polimérica vivos y capaces de reaccionar con el agente de modificación del extremo en una reacción de modificación del extremo de cadena polimérica. La reacción de modificación del extremo puede ser antes de, después de o durante la adición del agente de acoplamiento modificado. Preferiblemente, la reacción de modificación del extremo se completa después de la adición del agente de acoplamiento modificado.

En una realización, reaccionan más de un 20 % de los extremos de cadena polimérica, como se determina por GPC, con un agente o agentes de acoplamiento antes de la adición del agente de modificación del extremo. En aún otras realizaciones, reaccionan más de un 35 % de los extremos de cadena polimérica con un agente o agentes de acoplamiento antes de la adición del agente de modificación del extremo.

En una realización, se ligan más de un 20 %, preferiblemente más de un 35 % y aún más preferiblemente más de un 50 % de las cadenas poliméricas, determinado por GPC, formadas en el transcurso del proceso de polimerización con un agente de modificación del extremo en el proceso de modificación del extremo polimérico.

En una realización, reaccionan de un 20 a un 35 % de los extremos de cadena polimérica vivos, determinado por GPC, con un agente o agentes de modificación del extremo antes de la adición del agente de modificación del

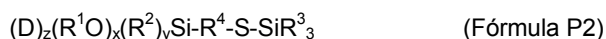
extremo. En otras realizaciones, reaccionan entre un 35 y un 50 % de los extremos de cadena polimérica vivos, determinado por GPC, con un agente o agentes de modificación del extremo antes de la adición del agente de modificación del extremo. En aún otra realización, reaccionan entre un 50 y un 80 % de los extremos de cadena polimérica vivos con un agente o agentes de modificación del extremo antes de la adición del agente de modificación del extremo.

En una realización, se cree que más de un 50%, preferiblemente más de un 60 % y más preferiblemente más de un 75 %, determinado por GPC, de las macromoléculas formadas en la reacción con el agente de modificación del extremo dan como resultado polímeros elastoméricos modificados en el extremo. Los polímeros elastoméricos modificados en el extremo de acuerdo con la invención se definen por formar moléculas poliméricas que comprenden A) una funcionalidad derivada del agente de modificación del extremo y B) una cadena polimérica (que es equivalente a un brazo polimérico) derivada de una cadena polimérica viva.

El agente de modificación del extremo puede añadirse directamente a la solución polimérica sin dilución; sin embargo, puede ser beneficioso proporcionar la adición del agente de modificación del extremo en solución, tal como en un disolvente inerte (p.ej. ciclohexano). La cantidad de agente de modificación del extremo añadida a la polimerización varía dependiendo de la especie monomérica, del agente de acoplamiento modificado, del agente de modificación del extremo, de las condiciones de reacción y de las propiedades finales deseadas, pero es generalmente de 0,05 a 5 equivalentes molares, preferiblemente de 0,1 a 2,0 equivalentes molares y lo más preferiblemente de 0,2 a 1,5 equivalentes molares por equivalente molar de metal alcalino en el compuesto organometálico alcalino requerido como iniciador de la polimerización. La reacción de modificación del extremo polimérico puede llevarse a cabo en un intervalo de temperatura de 0 a 150 °C, preferiblemente entre 15 y 100 °C y aún más preferiblemente entre 25 y 80 °C. No hay limitación para la duración de la reacción de modificación del extremo, sin embargo, con respecto a un proceso de polimerización económico en el caso de un proceso de polimerización por lotes, la reacción de modificación del extremo se detiene habitualmente aproximadamente de 5 a 60 minutos después de la adición del modificador.

En una realización, el polímero elastomérico lineal modificado de extremo de cadena se representa por la fórmula P2:

30



donde D es una cadena polimérica elastomérica; x es un entero seleccionado de entre 0 y 1; y es un entero seleccionado de entre 1 y 2; z es un entero seleccionado de 1 y x + y + z = 3, y todos los demás símbolos son como se definen anteriormente con respecto a la Fórmula 3. Aunque no se muestra en la Fórmula P2, se entenderá que el compuesto o compuestos en cuestión incluyen sus correspondientes aductos de base de Lewis.

Aun sin desear ligarse a teoría alguna, se cree que el grupo trialkilsililo, triaralkilsililo o triarilsililo (-SiR₃) de Fórmula P2 y P1 funciona como grupo protector que previene una reacción posterior involuntaria. Este trialkilsililo, triaralkilsililo o triarilsililo "protector" (-SiR₃) puede retirarse mediante la exposición a compuestos que contienen grupos -OH tales como agua, alcoholes, ácidos aniónicos o ácidos orgánicos (p.ej. ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácidos carboxílicos), formando por tanto un grupo tiol "desprotegido" (-SH). Dichas condiciones están típicamente presentes durante la vulcanización. Dependiendo de las condiciones de "procesamiento" polimérico, pueden estar presentes tanto los polímeros elastoméricos modificados no protegidos como protegidos. Por ejemplo, la destilación de arrastre con vapor de la solución polimérica que contiene el polímero modificado de acuerdo con la Fórmula 5 retirará un porcentaje de los grupos trialkilsililo, triaralkilsililo o triarilsililo protectores, dando como resultado la forma desprotegida con el grupo tiol (-SH) expuesto. El porcentaje de grupos protectores retirados puede ser muy diferente, dependiendo de la estructura del grupo R en el resto -SiR₃ de la macromolécula polimérica en las Fórmulas P2 y P1.

50

Como alternativa, puede usarse un procedimiento de procesamiento libre de agua para la preparación de los polímeros modificados de acuerdo con las Fórmulas P2 y P1.

Se cree que el grupo tiol desprotegido (-SH) del polímero elastomérico modificado es reactivo tanto con las porciones insaturadas del esqueleto polimérico como con las cargas (tales como sílice y/o negro de carbono) presentes. Esta interacción se cree que da como resultado la formación de enlaces con los esqueletos poliméricos o cargas, o en el caso de algunas cargas, interacciones electrostáticas que dan como resultado una distribución más homogénea de la carga en composiciones poliméricas elastoméricas.

55

El polímero resultante que comprende macromoléculas polimérica ramificadas modificadas y macromoléculas poliméricas lineales modificadas en el extremo comprenden preferiblemente grupos sulfuro y tiol en una cantidad total de 0,0005 a 0,20 o de 0,0010 a 0,20 mmol/g de polímero elastomérico, preferiblemente de 0,0005 a 0,10 mmol/g, y más preferiblemente de 0,0010 a 0,1 mmol/g y aún más preferiblemente de 0,0015 a 0,05 o de 0,0020 a 0,05 mmol/g de polímero. En otra realización, los grupos sulfuro están presentes en una cantidad menor o igual a 0,20 mmol/g de polímero elastomérico, preferiblemente menor o igual a 0,10 mmol/g y más preferiblemente menor o igual a 0,05 mmol/g. En otra realización, los grupos sulfuro están presentes en una cantidad mayor o igual a 0,0005 mmol/g de polímero elastomérico, preferiblemente mayor o igual a 0,0010 mmol/g, y más preferiblemente mayor o igual a 0,0020 mmol/g.

10

Para la mayoría de aplicaciones, el polímero modificado es preferiblemente: un homopolímero derivado de una diolefina conjugada, un copolímero derivado de un monómero de diolefina conjugado con un monómero vinílico aromático y/o un terpolímero de uno o dos tipos de diolefinas conjugadas con uno o dos tipos de compuestos vinílicos aromáticos. Más preferiblemente, el polímero modificado es un copolímero de un monómero de diolefina conjugado con un monómero vinílico aromático, p.ej. un copolímero de butadieno con estireno con un grupo sulfuro (p.ej. tiol) unido a al menos algunos extremos de cadena polimérica lineal y a al menos algunos polímeros ramificados en posición central.

15

Aunque no hay limitaciones específicas respecto al contenido de enlaces 1,2 y/o enlaces 3,4 (llamados de aquí en adelante "enlaces vinílicos") de la porción de diolefina de conjugación del polímero elastomérico, para la mayoría de aplicaciones, el contenido de enlace vinílico es preferiblemente de 10 a 90 % en peso, y con particular preferencia de 15 a 80 % en peso (basado en el peso total de polímero elastomérico). Si el contenido de enlace vinílico en un polímero elastomérico es menor de un 10 % en peso, el producto resultante puede tener una resistencia al deslizamiento en mojado inferior. Si el contenido de vinilo en el polímero elastomérico supera un 90 % en peso de enlaces vinílicos, el producto puede exhibir una resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión comprometidas y una pérdida por histéresis relativamente grande.

20

25

Aunque no hay limitaciones específicas respecto a la cantidad de monómero vinílico aromático usado en el polímero elastomérico modificado en cuestión, en la mayoría de aplicaciones los monómeros vinílicos aromáticos comprenden de 5 a 60 % en peso de contenido de monómero total, y más preferiblemente de 10 a 50 % en peso (basado en el peso total de polímero elastomérico). Los valores menores de un 5 % en peso pueden conducir a propiedades de deslizamiento en húmedo, resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción reducidas; mientras que los valores de más de un 60 % en peso conducen a pérdidas por histéresis aumentadas. El polímero elastomérico modificado puede ser un copolímero de bloque o aleatorio, pero preferiblemente un 40 % en peso, o más, de las unidades del compuesto vinílico aromático están ligadas individualmente y un 10 % en peso, o menos, son "bloques" en que se ligan sucesivamente 8 o más compuestos vinílicos aromáticos. Los copolímeros que caen fuera de este intervalo exhiben a menudo una histéresis aumentada. La longitud de las unidades de vinilo aromático ligadas sucesivamente puede medirse mediante un procedimiento de ozonólisis-cromatografía por permeación de gel desarrollado por Tanaka, y col. (Polymer, vol. 22, páginas 1721-1723 (1981)).

30

35

40

Aunque depende del polímero específico y de la aplicación de uso final deseada, los polímeros modificados de la presente invención tienen preferiblemente una viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C, medida de acuerdo con la norma ASTM D 1646 (2004)) en el intervalo de 20 a 150, y preferiblemente de 30 a 100, usando un instrumento Monsanto MV2000). Si la viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C) es menor de 20, se comprometen las propiedades de resistencia a la abrasión y pérdida por histéresis. Además, la pegajosidad y fluencia en frío del polímero elastomérico no reticulado aumentan, dando como resultado un manejo difícil, mala resistencia en verde y mala estabilidad dimensional durante el almacenamiento. Si la viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C) del polímero es de más de 150, se afecta la procesabilidad (incorporación de carga y acumulación de calor en el mezclador interno, bandeado en molino de rodillos, índice de extrusión, hinchamiento de extruido en boquilla, suavidad, etc.), y aumenta el coste de procesamiento.

45

50

La distribución de peso molecular preferida del polímero modificado en cuestión, representada por la relación del peso molecular medio ponderado al peso molecular medio numérico (M_w/M_n) oscila preferiblemente de 1,2 a 3,0. La procesabilidad del polímero se afecta si la M_w/M_n es menor de 1,2. Una mala procesabilidad no solo aumenta el coste de producción, sino que también afecta a las características de mezclado de los componentes, tales como una dispersión insuficiente de cargas y otros aditivos, que puede dar como resultado malas propiedades físicas. Si la M_w/M_n es mayor de 3,0, aumenta el contenido de componentes de bajo peso molecular y aumenta la pérdida por histéresis.

55

Pueden usarse aceites extendedores en combinación con los polímeros elastoméricos no reticulados en cuestión para reducir la viscosidad o valores de Mooney. Los aceites extendedores aplicables incluyen aceites minerales que son mezclas de aceite de tipo aromático, aceite de tipo alicíclico y aceite de tipo alifático y se clasifican como aceite extendedor de tipo aromático, aceite extendedor de tipo alicíclico o aceite extendedor de tipo alifático. Entre estos, son particularmente preferibles el aceite mineral de tipo aromático que tiene una constante gravimétrica de viscosidad (valor de V.G.C.) de 0,900-1,049 (aceite aromático) y el aceite mineral de tipo alicíclico que tiene un valor de V.G.C. de 0,850-0,899 (aceite nafténico) para asegurar propiedades de pérdida por histéresis a baja temperatura óptimas, que dan como resultado una excelente resistencia al deslizamiento en mojado. Los aceites mencionados incluyen MES (solvato de extracción suave), TDAE (extracto aromático destilado tratado), RAE (extracto aromático residual), DAE y NAP (nafténicos). También pueden usarse aceites nativos como aceite extendedor. Los aceites anteriormente mencionados comprenden diferentes concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, parafinicos, nafténicos y aromáticos y tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. Los tipos anteriormente mencionados de aceite se caracterizan en la revista "Kautschuk Gummi Kunststoffe", vol. 52, páginas 799-805. MES y TDAE son aceites extendedores especialmente preferidos para caucho.

Dicha extensión del polímero modificado de la invención en cuestión con aceite extendedor asegura una dispersión homogénea de las cargas, tales como negro de carbono y sílice, en el polímero y mejora la procesabilidad y diversas propiedades de los productos vulcanizados. La cantidad de agente extendedor usada en la presente invención es de 0 a 100 partes en peso, preferiblemente de 0 a 80 partes en peso, y más preferiblemente de 0 a 70 partes en peso por 100 partes en peso de polímero elastomérico no reticulado. Cuando se añade aceite extendedor a la solución polimérica, el momento de la adición debería ser después de la modificación del polímero o la terminación de la polimerización, por ejemplo después de la adición del modificador o agente de terminación de la polimerización. Después de la adición del aceite extendedor, se obtiene el polímero extendido por aceite separando el polímero del disolvente mediante un procedimiento de secado directo o destilación con arrastre de vapor, secando el caucho usando un secador a vacío, secador de aire caliente, rodillo o similares. A modo de ejemplo, la publicación de EE.UU. 2005/0159513 da a conocer una composición de caucho extendida que comprende un polímero elastomérico no reticulado polimerizado en solución acoplado con un agente de acoplamiento de silicio o estaño, y un aceite aromático pobre en policiclos.

En una realización importante, el polímero elastomérico modificado en cuestión se combina y se hace reaccionar con una carga o cargas y el agente de vulcanización y, opcionalmente, constituyentes adicionales incluyendo, pero sin limitación, acelerantes, agentes de acoplamiento y polímeros elastoméricos no reticulados no modificados (concretamente, polímeros elastoméricos no reticulados convencionales que no han reaccionado con los modificadores en cuestión, sino que se han preparado y terminado como es convencional en la materia). El término "composición polimérica elastomérica no reticulada" pretende describir el producto de reacción resultante de esta combinación. La composición polimérica elastomérica no reticulada resultante se moldea típicamente con una configuración o forma deseada y se vulcaniza, formando artículos elastoméricos reticulados que comprenden composiciones poliméricas elastoméricas reticuladas tales como neumáticos.

El polímero elastomérico modificado en cuestión (incluye realizaciones extendidas con aceite) comprende preferiblemente al menos un 30 % en peso del polímero elastomérico total presente, y más preferiblemente al menos un 50 % en peso. La porción restante de polímero elastomérico es polímero elastomérico no modificado. Los polímeros elastoméricos no modificados preferidos incluyen: polímero de cis-1,4-isopreno, caucho natural, polímero de 3,4-isopreno, polímero copolimérico de estireno/butadieno, terpolímero de estireno/isopreno/butadieno, polímero de cis-1,4-butadieno, polímero de trans-1,4-butadieno, polímeros de butadieno de ricos a pobres en vinilo (que tienen un contenido de vinilo de 10-90 %), copolímeros de acrilonitrilo/butadieno y polímeros de cloropreno. De estos, son preferibles copolímero de estireno-butadieno, cauchos naturales, poliisopreno y polibutadieno. Es deseable que los polímeros no modificados tengan una viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C (ASTM D 1646 (2004), como se discute anteriormente) en el intervalo de 20 a 200, y preferiblemente de 25 a 150. La adición de polímeros no modificados en el intervalo anterior asegura la fabricación de la composición elastomérica de la presente invención a bajo coste, sin afectar sustancialmente sus características.

La composición elastomérica en cuestión incluye preferiblemente cargas que sirven como agentes de refuerzo. Son ejemplos negro de carbono, sílice, carga en fase dual de carbono-sílice, arcilla, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y similares. De estos, son preferibles el uso combinado de negro de carbono y sílice, el uso de cargas en fase dual de carbono-sílice sola o el uso combinado de carga en fase dual de carbono-silicio y negro de carbono y/o sílice. El negro de carbono se fabrica mediante un procedimiento de horno y tiene un área superficial específica de absorción de nitrógeno de 50-200 m²/g y una absorción de aceite DBP de 80-200 ml/100 g, por ejemplo FEF; es preferible el negro de carbono de clase HAF, ISAF o SAF. Es particularmente preferible el negro de carbono de tipo

de alta aglomeración. El negro de carbono se añade típicamente a una cantidad de 2 a 100 partes en peso, y preferiblemente de 5 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 100 partes en peso y aún más preferiblemente de 10 a 95 partes en peso por 100 partes en peso de polímero elastomérico total.

- 5 Los ejemplos de cargas de sílice incluyen los siguientes: sílice de proceso húmeda, sílice de proceso seca y sílice de tipo silicato sintético. La sílice con un diámetro de partícula pequeño exhibe un alto efecto reforzante. La sílice de tipo de alta aglomeración de pequeño diámetro (concretamente, que tiene un gran área superficial y alta absorción de aceite) exhibe una excelente dispersabilidad en la composición polimérica elastomérica, representando propiedades deseables y una procesabilidad superior. Es preferiblemente un diámetro medio de partícula de sílice, 10 en términos de diámetro de partícula primaria, de 5 a 60 nm, y más preferiblemente de 10 a 35 nm. Además, el área superficial específica de las partículas de sílice (medida mediante el procedimiento de BET) es preferiblemente de 45 a 280 m²/g. Se añade sílice a una cantidad de 10 a 100 partes en peso, preferiblemente de 30 a 100 partes en peso, y aún más preferiblemente de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso de polímero elastomérico total.
- 15 Pueden añadirse conjuntamente negro de carbono y sílice, en cuyo caso la cantidad total de negro de carbono y sílice añadida es de 30 a 100 partes en peso, y preferiblemente de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso de polímero elastomérico total. A condición de que dichas cargas se dispersen homogéneamente en la composición elastomérica, aumentar las cantidades (dentro de los intervalos anteriormente citados) da como resultado composiciones que tienen una excelente rodadura y procesabilidad de extrusión, y productos vulcanizados que 20 exhiben propiedades de pérdida por histéresis favorables, resistencia a la rodadura, resistencia al deslizamiento en mojado, resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción mejoradas.

Puede usarse carga en fase dual de carbono-sílice independientemente o en combinación con negro de carbono y/o sílice en la presente invención. La carga en fase dual de carbono-sílice puede exhibir los mismos efectos que los 25 obtenidos mediante el uso combinado de negro de carbono y sílice, incluso en el caso en que esta se añada sola. La carga en fase dual de carbono-sílice se denomina también negro de carbono recubierto con sílice elaborado recubriendo sílice sobre la superficie de negro de carbono, y está comercialmente disponible con la marca comercial CRX2000, CRX2002 o CRX2006 (productos de Cabot Co.). La carga en fase dual de carbono-sílice se añade a las mismas cantidades que se describe anteriormente con respecto a la sílice. La carga en fase dual de carbono-sílice 30 puede usarse en combinaciones con otras cargas, por ejemplo negro de carbono, sílice, arcilla, carbonato de calcio y carbonato de magnesio. De estas cargas, es preferible el uso de negro de carbono y sílice, individualmente o en combinación.

La sílice, negro de carbono o cargas en fase dual de negro de carbono o carbono-sílice o combinaciones de los 35 mismos pueden usarse en combinación con cargas naturales tales como, por ejemplo, almidón.

Es preferible añadir un agente de acoplamiento de silano a la composición polimérica cuando se usa sílice o carga en fase dual de carbono-sílice. La cantidad típica de agente de acoplamiento de silano añadida es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso, y preferiblemente de 5 a 15 partes en peso por 100 40 partes en peso de la cantidad total de sílice y/o carga en fase dual de carbono-sílice. Es preferible en la molécula un agente de acoplamiento de silano que tenga tanto un grupo funcional reactivo con la superficie de sílice, tal como por ejemplo pero sin limitación, un grupo alcoxisililo, como un grupo funcional reactivo con un doble enlace carbono-carbono del polímero, tal como un grupo polisulfuro, grupo mercapto o grupo epóxido, incluyendo tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo), disulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis-(2-trietoxisilietilo), disulfuro de bis-(2-trietoxisilietilo), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-*N,N*-dimetilcarbamoilo, 45 tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropilbenzotiazol, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano (silano NXT, © Crompton Corporation). El uso de dicho agente de acoplamiento de silano aumenta el efecto reforzante causado por el uso combinado de negro de carbono y sílice o el uso de carga en fase dual de carbono-sílice.

50 Azufre, compuestos que contienen azufre y peróxidos son los agentes vulcanizadores más comunes. Puede usarse un acelerante vulcanizador de tipo sulfenamida, de tipo guanidina o de tipo tiuram junto con un agente vulcanizador, según se requiera. Pueden añadirse opcionalmente otros aditivos tales como blanco de cinc, auxiliares de vulcanización, preventores del envejecimiento, coadyuvantes de procesamiento y similares. Se añade típicamente un agente vulcanizador a la composición polimérica a una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso, y preferiblemente de 55 1 a 6 partes en peso, por 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Puede encontrarse información adicional respecto a los agentes vulcanizadores 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" pág. 390-402.

- La composición polimérica elastomérica de la presente invención puede prepararse amasando los polímeros elastoméricos modificados anteriormente descritos (incluyendo las variedades extendidas con aceite), polímeros elastoméricos no modificados (incluyendo las variedades extendidas con aceite), cargas (negro de carbono, sílice, carga en fase dual de carbono-sílice, etc.), agentes de acoplamiento de silano, aceites y otros aditivos en una 5 amasadora a 140 a 180 °C. Después de enfriar, se añaden agentes vulcanizadores tales como azufre, acelerantes de la vulcanización y similares y se combina la mezcla resultante usando un mezclador de Banbury o molino de rodillos abiertos, se conforma en la forma deseada y se vulcaniza a 140 a 180 °C, obteniendo así un producto elastomérico vulcanizado.
- 10 Debido a que las composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas de la presente invención exhiben baja resistencia a la rodadura, baja acumulación dinámica de calor y un desempeño de deslizamiento en mojado superior, las composiciones poliméricas elastoméricas de la presente invención son bien adecuadas para uso en la preparación de neumáticos, bandas de rodadura de neumáticos, paredes laterales y carcacas así como otros productos industriales tales como correas, mangueras, amortiguadores de vibración y calzado.
- 15 La presente invención se explicará con más detalle mediante ejemplos, que no se pretende que sean limitantes de la presente invención.

Ejemplos:

- 20 Los siguientes Ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención y no han de considerarse como limitantes. Los Ejemplos incluyen la preparación de los modificadores en cuestión junto con modificadores comparativos; la preparación y ensayo de polímeros elastoméricos modificados y la preparación y ensayo de composiciones poliméricas elastoméricas no reticuladas así como reticuladas. A menos que se afirme lo contrario, 25 todas las partes y porcentajes se expresan en peso. El término "durante una noche" hace referencia a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas y "temperatura ambiente" hace referencia a una temperatura de aproximadamente 20-25 °C. Las polimerizaciones se efectuaron con exclusión de humedad y oxígeno, en atmósfera de nitrógeno. Se han usado diversos procedimientos para ensayar y medir los Ejemplos. Se proporciona una breve descripción de cada técnica.
- 30 Se determinó la relación entre el contenido de polidieno 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2 de los polímeros de butadieno o copolímeros de estireno-butadieno por espectroscopia IR, RMN-¹H y RMN-¹³C (RMN (dispositivo AVANCE 400 (¹H = 400 MHz; ¹³C = 100 MHz) de Bruker Analytic GmbH). Se determinó adicionalmente el contenido de vinilo de la parte de diolefina mediante el espectro de absorción IR (procedimiento de Morello, espectrómetro IFS 66 FT-IR de Bruker 35 Analytic GmbH). Se prepararon las muestras de IR usando CS₂ como agente de hinchamiento.
- Contenido de estireno unido: Se preparó una curva de calibración mediante el espectro de absorción IR (IR (espectrómetro IFS 66 FT-IR de Bruker Analytik GmbH). Se prepararon las muestras de IR usando CS₂ como agente de hinchamiento). Para la determinación por IR del estireno unido en copolímeros de estireno-butadieno, se 40 observan cuatro bandas: a) banda de unidades de trans-1,4-polibutadieno a 966 cm⁻¹, b) banda de unidades de cis-1,4-polibutadieno a 730 cm⁻¹, c) banda de unidades de 1,2-polibutadieno a 910 cm⁻¹ y banda de estireno unido (enlace aromático de estireno) a 700 cm⁻¹. Las alturas de banda se normalizan de acuerdo con los coeficientes de extinción apropiados y suman un total de 100 %. Se realiza la normalización mediante RMN-¹H y RMN-¹³C. Se determinó el contenido de estireno como alternativa mediante la técnica de RMN (RMN (dispositivo AVANCE 400 45 (¹H = 400 MHz; ¹³C = 100 MHz) de Bruker Analytik GmbH)).

- Se determinó la unidad de compuesto vinílico aromático de cadena única (una unidad con un compuesto vinílico aromático ligado individualmente) y la unidad de compuesto vinílico aromático de cadena larga (una unidad en que se ligan 8 o más compuestos vinílicos aromáticos) mediante la técnica de RMN (RMN (dispositivo AVANCE 400 (¹H = 400 MHz; ¹³C = 100 MHz) de Bruker Analytik GmbH)). 50

- La polidispersidad (Mw/Mn) era una medida de la anchura de la distribución de peso molecular. El cálculo de Mw y Mn (peso molecular medio ponderado (Mw) y peso molecular medio numérico (Mn)) estaba basado en uno de dos procedimientos, el procedimiento GPC A o el procedimiento GPC B. 55

Procedimiento GPC A) SEC calibrada con patrón de poliestireno de distribución estrecha. Se efectuó la medida en THF a 40 °C. Instrumento: AGILENT SERIE 1100/1200; configuración modular: bomba Iso, automuestreador, termostato, detector VW, detector RI, desgasificador, columnas PL mixta B /HP mixta B.

Procedimiento GPC B) SEC acoplada con dispersión lumínica. Se efectuó la medida en THF a temperatura ambiente. Instrumento de dispersión lumínica: MALS DAWN EOS de Wyatt, SEC: automuestreador Waters 717 plus, detector Waters RI 410, bomba AGILENT SERIE 1100; 2 columnas, 2 x YMC-Pack-SIL-1000, SLA0S03-3008WT.

- 5 Los Mp1, Mp2, Mp3, Mp4 y Mp5 corresponden al peso molecular (pico máximo) medido en el primer, segundo, tercer, cuarto o quinto pico de la curva de GPC [el primer pico (menor peso molecular) está localizado en el lado derecho de la curva y el último pico (mayor peso molecular) está localizado en el lado izquierdo de la curva], respectivamente. Peso molecular de pico máximo significa el peso molecular del pico en la posición de máxima intensidad de pico. Los Mp2, Mp3, Mp4 y Mp5 son 2, 3, 4 o 5 cadenas poliméricas acopladas con una macromolécula. Mp1 es una cadena polimérica (peso molecular básico- sin acoplamiento de dos o más cadenas poliméricas con una macromolécula).

15 El índice de acoplamiento total representa la suma de las fracciones en peso de los polímeros acoplados respecto al peso polimérico total, incluyendo la suma de las fracciones en peso de todos los polímeros acoplados y el polímero no acoplado. El índice de acoplamiento total se calcula como se muestra a continuación.

$$CR \text{ (total)} = (\Sigma \text{área de todos los picos acoplados [pico con el máximo Mp2 a pico con el mayor máximo de pico indexado]}) / (\Sigma \text{área de todos los picos [pico con el máximo de pico Mp1 a pico con el mayor máximo de pico indexado]})$$

- 20 El índice de acoplamiento individual (p.ej. dos brazos poliméricos acoplados correspondientes al pico con máximo de pico Mp2) se calcula como se representa a continuación

$$CR \text{ (2 brazos)} = (\text{área de pico con máximo de pico Mp2}) / (\Sigma \text{área de todos los picos [pico con máximo de pico Mp1 a pico con el mayor máximo de pico indexado]})$$

- 25 Preparación de muestra:

a) Se estabilizó 1 l de tetrahidrofurano con 20 mg de estearilamina (sin estabilizante (p.ej. estearilamina) en el caso de GPC procedimiento B).

- 30 b1) Muestras de polímero libre de aceite:

se disolvieron aproximadamente 9-11 mg de muestra polimérica secada (contenido de humedad < 0,6 %) en 10 ml de tetrahidrofurano usando un vial marrón de 10 ml de tamaño. Se disolvió el polímero agitando el vial durante 20 min a 200 rpm.

35

- b2) Muestras de polímero que contiene aceite:

se disolvieron aproximadamente 12-14 mg de muestra polimérica secada (contenido de humedad < 0,6 %) en 10 ml de tetrahidrofurano usando un vial marrón de 10 ml de tamaño. Se disolvió el polímero agitando el vial durante 20 min a 200 rpm

40

c) Se transfirió la solución polimérica a un vial de 2 ml usando un filtro desechable de 0,45 µm.

d) Se dispuso el vial de 2 ml en un muestreador para análisis de GPC.

45

Volumen de inyección: 100,00 µl (procedimiento GPC B 50,00 µl)

Índice de elución: 1,00 ml/min

- 50 Se prepararon compuestos de caucho combinando los constituyentes enumerados a continuación en la Tabla 6, Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11 en un mezclador de Banbury de 380 cm³ (Labstation 350S de Brabender GmbH&Co KG) siguiendo un proceso de mezclado de dos etapas. Etapa 1- se mezclaron conjuntamente todos los componentes, excepto los componentes del paquete de vulcanización, formando una formulación de etapa 1 (o composición). Se mezclaron los componentes de etapa 2 del paquete de vulcanización con la formulación de etapa 1, formando una formulación de etapa 2 (o composición).

55

Se midió la viscosidad de Mooney de acuerdo con la norma ASTM D 1646 (2004) con un tiempo de precalentamiento de 1 minuto y un tiempo de operación del rotor de 4 minutos a una temperatura de 100 °C [ML1+4 (100 °C)] en un MV 2000E de Alpha Technologies UK. Se efectúa la medida de la viscosidad de Mooney del caucho

en polímero bruto seco (libre de disolvente (caucho no vulcanizado)). Se mide la viscosidad de Mooney del compuesto en una muestra de compuesto polimérico en el segundo estado no curado (no vulcanizado) preparada de acuerdo con las Tablas 6, 9, 10 u 11.

- 5 Se efectuó la medida de las propiedades reológicas no vulcanizadas de acuerdo con la norma ASTM D 5289-95 (reaprobada en 2001), usando un reómetro de cizalladura sin rotor (MDR 2000 E de Alpha Technologies UK) para medir el tiempo de prevulcanización (TS) y el tiempo hasta curado (TC). Se efectuó la medida del reómetro a una temperatura constante de 160 °C en una formulación de polímero de segunda etapa no vulcanizado de acuerdo con las Tablas 6, 9, 10 y 11. La cantidad de muestra polimérica era de aproximadamente 4,5 g. Se estandarizan la forma de muestra y la preparación de forma y se definen por el dispositivo de medida (MDR 2000 E de Alpha Technologies UK).

- 15 Los "TC 50" y "TC 90" son los tiempos respectivos requeridos para conseguir un 50 % y 90 % de conversión de la reacción de vulcanización. Se mide el par de fuerzas en función del tiempo de reacción. Se calcula la conversión de vulcanización automáticamente a partir del par de fuerzas generado frente a la curva de tiempo. Los "TS 1" y "TS 2" son los tiempos respectivos requeridos para aumentar el par de fuerzas en 1 dNm y 2 dNm por encima del par de fuerzas mínimo (ML) respectivo durante la vulcanización.

- 20 Se midieron la resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y módulo a 300 % de alargamiento (módulo 300) de acuerdo con la norma ASTM D 412-98A (reaprobada en 2002), usando piezas de ensayo de boquilla en forma de hueso de perro C en un ZWICK Z010. De las piezas de ensayo de boquilla en forma de hueso de perro C, se usan aquellas de 2 mm de grosor. Se efectúa la medida de la resistencia a la tracción a temperatura ambiente de una muestra polimérica de segunda etapa curada (vulcanizada) preparada de acuerdo con las Tablas 6, 9, 10 u 11. Se vulcanizaron las formulaciones de etapa 2 a 160 °C a TC 95 (95 % de conversión de vulcanización, 25 aproximadamente 16-25 minutos) (véanse los datos de curado en las Tablas 7 y 12).

- 30 Se midió la acumulación de calor de acuerdo con la norma ASTM D 623, procedimiento A, en un flexómetro DOLI 'GOODRICH'. Se efectúa la medida de acumulación de calor en una muestra polimérica de segunda etapa vulcanizada de acuerdo con las Tablas 6, 9, 10 y 11. Se vulcanizaron las formulaciones de etapa 2 a 160 °C a TC 95 (95 % de conversión de vulcanización) (véanse los datos de curado en las Tablas 7 y 12).

- 35 Se efectuaron las medidas de $Tan \delta$ a 60 °C y $Tan \delta$ a 0 °C así como de $Tan \delta$ a -10 °C en un espécimen cilíndrico, usando el espectrómetro dinámico mecánico térmico "EPLEXOR 150N" fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania), aplicando una tensión dinámica de compresión de 0,2 % a una frecuencia de 2 Hz a las temperaturas respectivas. Cuanto menor es el índice a una temperatura de 60 °C, menor es la resistencia a la rodadura (menor= mejor). Se midió la $Tan \delta$ (0 °C) usando el mismo equipo y condiciones de carga a 0 °C. Cuanto mayor es el índice a esta temperatura, mejor es la resistencia al deslizamiento en mojado (mayor= mejor). Se vulcanizaron formulaciones de etapa 2 a 160 °C a TC 95 (95 % de conversión de vulcanización) (véanse los datos de curado en las Tablas 7 y 12). El proceso conduce a la formación de un disco de caucho curado homogéneo 40 visualmente libre de burbujas de 60 mm de diámetro y 100 mm de altura. Se taladra un espécimen del disco anteriormente mencionado que tiene un diámetro de 10 mm y una altura de 10 mm.

- 45 Se midió la abrasión DIN de acuerdo con la norma DIN 53516 (06-01-1987). Cuanto mayor es el índice, menor es la resistencia al desgaste (menor= mejor). Se efectúa la medida de abrasión en una formulación de polímero de segunda etapa vulcanizado de acuerdo con las Tablas 6, 9, 10 u 11. Se vulcanizaron las formulaciones de etapa 2 a 160 °C a TC 95 (95 % de conversión de vulcanización) (véanse los datos de curado en las Tablas 7 y 12).

- 50 En general, cuanto mayores son los valores de alargamiento de rotura, resistencia a la tracción, módulo 300 y $Tan \delta$ a 0 °C, mejor es el desempeño de la muestra; mientras que cuanto menor es la $Tan \delta$ a 60 °C, la acumulación de calor y la abrasión, mejor es el desempeño de la muestra. Preferiblemente, TS 1 es mayor de 1,5 minutos, TS 2 es mayor de 2,5 minutos, TC 50 es de 3 a 8 minutos y TC 90 es de 8 a 19 minutos.

Determinación de azufre (XRF): se llevó a cabo el análisis con espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF).

- 55 Preparación de muestra: Se comprime la muestra (aproximadamente 2 g) en una prensa caliente a 160 °C durante 10 minutos y se enfría durante 5 minutos.

Calibración: Se calibra el espectrómetro de XRF con un patrón de aceite sulfurado que tiene una concentración de 1 % de azufre.

Equipo: espectrómetro de XRF PANalytical "Axios", prensa caliente LECO PR-25

Condiciones: línea de rayos X: S K α

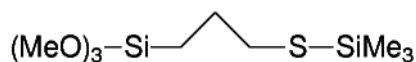
5

Corrección de matriz: para la corrección de matriz, se usa el software de parámetros fundamentales PCFPW. PCFPW es un programa de FUNDEX Software and Technology, Inc., Northridge, EE.UU.

Preparación de modificador: Se prepararon como ejemplos 6 agentes modificadores del extremo de cadena y 4 agentes de acoplamiento modificados. Se proporcionan a continuación la fórmula estructural y el procedimiento de preparación (o fuente de obtención). El uso combinado de agentes modificadores del extremo de cadena y agentes de acoplamiento modificados es representativo de la presente invención, mientras que el uso combinado de agentes de acoplamiento "no modificados" y agentes modificadores del extremo de cadena es con fines comparativos.

15 Ruta de preparación 1:

El agente de acoplamiento modificado 1 se representa por la Fórmula M1 siguiente, y se preparó como sigue:



(Formula M1).

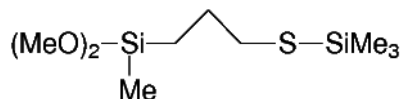
20

Se cargó un matraz de Schlenk de 250 ml con 100 g de ciclohexano, 8,6 g (85 mmol) de trietilamina y 13,12 g (80 mmol) de gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano [Silquest A-189] de Cromton GmbH. Se diluyó trimetilclorosilano (17,9 g (165 mmol)) con 50 g de ciclohexano y se añadió entonces la solución resultante gota a gota al matraz de Schlenk. Inmediatamente, precipitó un precipitado blanco de cloruro de trietilamonio. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente y durante otras 3 horas a 60 °C. Se separó posteriormente el precipitado blanco por filtración. Se destiló la solución incolora resultante a vacío, procurando 16 g (67,7 mmol) de agente de acoplamiento modificado 1.

25

El agente de modificación del extremo 2 se representa por la Fórmula M2 siguiente y se preparó como sigue.

30



(Fórmula M2)

Se cargó un matraz de Schlenk de 250 ml con 100 g de ciclohexano, 8,6 g (85 mmol) de trietilamina y 14,4 g (79,8 mmol) de gamma-mercaptopropil(metil)dimetoxisilano de ABCR GmbH. Se diluyó trimetilclorosilano (17,4 g (160 mmol)) con 50 g de ciclohexano y se añadió entonces la solución resultante gota a gota al matraz de Schlenk. Inmediatamente, precipitó cloruro de trietilamonio blanco. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente y durante otras 3 horas a 60 °C. Se separó posteriormente el precipitado blanco por filtración. Se destiló la solución incolora resultante a vacío, procurando 17,2 g (68,1 mmol) del agente de modificación del extremo 2.

40

Ruta de preparación 2:

Se preparó como alternativa el agente de acoplamiento modificado 1, representado por la Fórmula M1 anterior, como sigue.

45

Se cargaron en un matraz de Schlenk de 100 ml 25 ml de tetrahidrofurano (THF), 79,5 mg (10 mmol) de hidruro de litio y posteriormente 1,80 g (10 mmol) de gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano [Silquest A-189] de Cromton GmbH. Se agitó la mezcla de reacción durante 24 horas a temperatura ambiente y otras 2 horas a 50 °C. Se diluyó entonces trimetilclorosilano (1,09 g (10 mmol)) con 10 g de THF, y se añadió entonces la solución resultante gota a gota al matraz de Schlenk. Precipitó cloruro de litio. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, y durante otras 2 horas a 50 °C. Se retiró el disolvente THF a vacío. Se añadió entonces ciclohexano (30 ml). Se separó posteriormente el precipitado blanco por filtración. Se retiró el disolvente ciclohexano a vacío (a presión reducida). La solución líquida incolora resultante probó ser un 99 % pura por GC, y por lo tanto no

50

fue necesaria purificación adicional. Se obtuvo un rendimiento de 2,2 g (9,2 mmol) de agente de acoplamiento modificado 1.

Ruta de preparación 3:

5

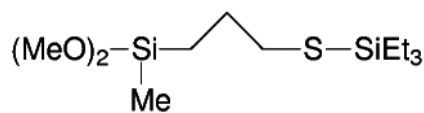
Se preparó como alternativa agente de acoplamiento modificado 1, representado por la Fórmula M1 anterior, como sigue.

Se cargaron en un matraz de Schlenk de 100 ml 1,80 g (10 mmol) de gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano [Silquest A-189] de Cromton GmbH, 25 ml de tetrahidrofurano (THF) y posteriormente 0,594 g (11 mmol) de metanolato de sodio (NaOMe) disuelto en 10 ml de THF. Se agitó la mezcla de reacción durante 18 horas a temperatura ambiente. Se diluyó entonces trimetilclorosilano (1,09 g (10 mmol)) con 10 g de THF y se añadió entonces la solución resultante gota a gota al matraz de Schlenk. Precipitó cloruro de sodio. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente y durante otras 2 horas a 50 °C. Se retiró el disolvente THF a vacío. Se añadió entonces ciclohexano (30 ml). Se separó posteriormente el precipitado blanco por filtración. Se retiró el disolvente ciclohexano a vacío (a presión reducida). La solución líquida incolora resultante probó ser un 89 % pura por GC. La purificación adicional consistía en una destilación fraccionada y se obtuvo un rendimiento de 1,7 g (7,2 mmol) de agente de acoplamiento modificado 1.

20 Se prepararon los siguientes agentes modificadores del extremo de cadena de acuerdo con la ruta de preparación 3. Se muestran las cantidades de reactivo en la Tabla A.

Agente de modificación del extremo 3 representado por la Fórmula M3 siguiente:

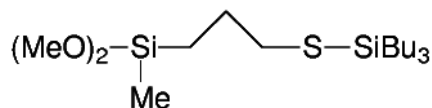
25



(Fórmula M3)

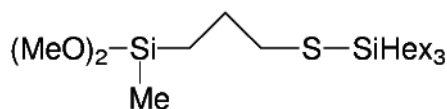
Agente de modificación del extremo 4 representado por la Fórmula M3 siguiente:

30



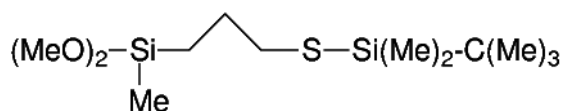
(Fórmula M4)

Agente de modificación del extremo 5 representado por la Fórmula M3 siguiente:



(Fórmula M5)

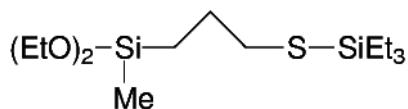
35 Agente de modificación del extremo 6 representado por la Fórmula M3 siguiente:



(Fórmula M6)

Agente de modificación del extremo 7 representado por la Fórmula M3 siguiente:

40



(Fórmula M7)

Tabla A: Reactivos

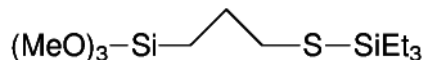
Modificador del extremo n ^o *	Mercaptopropil-dietoxisilano (mmol)	Mercaptopropil-dimetoxisilano (mmol)	Hidruro de litio (mmol)	Clorotrialkilsilano (mmol)	Rendimiento del agente modificador del extremo (CG) (%)
M2	-	10	10	10	92
M3	-	10	10	10	89
M4	-	10	10	10	76
M5	-	10	10	10	71
M6	-	10	10	10	68
M7	20	-	20	20	85

5

Se prepararon los siguientes agentes de acoplamiento modificados de acuerdo con la ruta de preparación 3. Se muestran las cantidades de reactivos en la Tabla B.

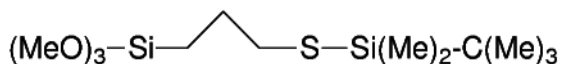
Agente de modificación del extremo 8 representado por la Fórmula M3 siguiente:

10



(Fórmula M8)

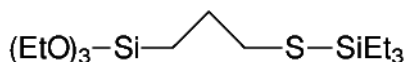
Agente de modificación del extremo 9 representado por la Fórmula M3 siguiente:



15

(Fórmula M9)

Agente de modificación del extremo 10 representado por la Fórmula M3 siguiente:



20

(Fórmula M10)

Tabla B: Reactivos

Modificador del extremo n ^o *	Mercaptopropil-dietoxisilano (mmol)	Mercaptopropil-dimetoxisilano (mmol)	Hidruro de litio (mmol)	Clorotrialkilsilano (mmol)	Rendimiento del agente modificador del extremo (CG) (%)
M1	-	10	10	10	99
M8	-	10	10	10	83
M9	-	10	10	10	87
M10	20	-	20	20	89

Homopolimerización de 1,3-butadieno (Ejemplos 1, 1a, 1b, 1c y 1d):

25

Se efectuaron las polimerizaciones de los Ejemplos 1, 1a, 1b, 1c y 1d en un reactor de acero de 2 l de doble pared

que se purgó con nitrógeno antes de la adición de disolvente orgánico, monómeros, compuesto coordinador polar, compuesto iniciador u otros componentes. Se atemperó el reactor de polimerización a 55 °C, a menos que se indique otra cosa. Se añadieron entonces los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente ciclohexano (500 g), tetrametilendiamina (TMEDA) como compuesto coordinador polar y monómero de butadieno, y se dejó 5 agitar la mezcla durante 1 hora. Se añadió *N*-butil-litio para iniciar la reacción de polimerización. Se efectuó la polimerización a 55 °C durante aproximadamente 45 minutos, después de lo cual se retiró la solución polimérica del experimento 1 del reactor y se procesó separadamente como se describe a continuación. En el caso del experimento 1a, 1b, 1c y 1d, se añadieron modificador M6 (usado como compuesto modificador del extremo), M3 (usado como compuesto modificador del extremo), M1 (usado como agente de acoplamiento modificado) o M9 10 (usado como agente de acoplamiento modificado). Posteriormente, se agitó la solución polimérica durante 45 minutos adicionales a 55 °C. Para el Ejemplo 1, no se añadió modificador, como se indica anteriormente. Para la terminación del proceso de polimerización, se transfirió la solución polimérica, después de 1 hora, a un reactor de acero de doble pared separado que contiene 50 ml de metanol e Irganox 1520 como estabilizador para el polímero (1 l de metanol contenía 2 g de Irganox). Se agitó esta mezcla durante 15 minutos. Se retiraron entonces el 15 disolvente de polimerización y otros productos volátiles a vacío.

Tabla 1: Caracterizaciones por SEC del polímero final y cantidad de componentes usados en la polimerización**

Ej.	Modific.	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Modific. (mol)	Estireno (mol)	Butadieno (mol)	TMEDA (mol)	n-butillitio (mol)
1	Ninguno	43000	41800	1,04	-	0	1	5	1,95
1a	M6	35200	33700	1,04	0,95	0	1	5	1,95
1b	M3	44000	37600	1,17	0,95	0	1	5	1,95
1c	M1	68600	55800	1,23	0,3	0	1	5	1,95
1d	M9	86300	73500	1,17	0,3	0	1	5	1,95

20 * % en peso del peso del polímero total

** GPC – procedimiento B

Tabla 2: Caracterizaciones por SE del polímero final**

25

Ej.	Modific.	Mp1 ^a (g/mol)/% en peso*	Mp2 ^b (g/mol)/% en peso*	Mp3 ^c (g/mol)/% en peso*	Mp4 ^d (g/mol)/% en peso*	Mp5 ^e (g/mol)/% en peso*	Mayor de Mp5 ^f (g/mol)/% en peso*	Porción detectada ^g % en peso*
1	Ninguno	43000/98,4	n.d./1,6	-/-	-/-	-/-	-/-	94
1a	M6	34000/97,6	70000/2,4	-/-	-/-	-/-	-/-	93
1b	M3	34000/74,6	67000/21,9	106000/3,0	n.d./0,5	-/-	-/-	91
1c	M1	32000/22,3	63000/30,0	93000/40,0	124000/3,6	150000/3,2	n.d./0,6	98
1d	M9	48000/26,0	94000/52,4	143000/11,4	n.d./1,8	n.d./0,8	n.d./0,8	95

* es el % en peso del peso de polímero total

** GPC – procedimiento B

30

a peso molecular básico del polímero (polímero no acoplado)

b dos cadenas poliméricas acopladas

35 c tres cadenas poliméricas acopladas

d cuatro cadenas poliméricas acopladas

e cinco cadenas poliméricas acopladas

40

f seis o más cadenas poliméricas acopladas

g es la fracción soluble del peso total de la muestra de polímero, que se analizó por SEC

Homopolimerización de 1,3-butadieno (Ejemplos 2a, 2b y 2c, 2d):

5 Se efectuaron las polimerizaciones de los Ejemplos 2a, 2b y 2c, 2d en un reactor de acero de 2 l de doble pared, que se purgó con nitrógeno antes de la adición de disolvente orgánico, monómeros, compuestos coordinador polar, compuesto iniciador u otro componentes. Se atemperó el reactor de polimerización a 50 °C, a menos que se indique otra cosa. Se añadieron entonces los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente ciclohexano (500 g),
10 tetrametiletilendiamina (TMEDA) (45,0 mmol) como compuesto coordinador polar y monómero de butadieno, y se dejó agitar la mezcla durante 1 hora. Se añadió *N*-butil-litio (50,0 mmol) para iniciar la reacción de polimerización. Se efectuó la polimerización a 50 °C durante aproximadamente 2 horas, después de dicho tiempo se retiró una parte de la solución polimérica (66,6 % en peso o 50 % en peso) del reactor y se procesó separadamente como se describe a continuación. Posteriormente, se añadió el agente de acoplamiento modificado M1 o el agente de modificación del
15 extremo M2. Posteriormente, se agitó la solución polimérica durante 45 minutos adicionales a 50 °C. Para los Ejemplos 2b y 2d, no se añadió modificador. Para la terminación del proceso de polimerización, se transfirió la solución polimérica, después de 1 hora, a un reactor de acero de doble pared separado que contiene 50 ml de metanol e Irganox 1520 como estabilizador del polímero (1 l de metanol contenía 15 g de Irganox). Se agitó esta mezcla durante 15 minutos. Se retiraron entonces el disolvente de polimerización y otros productos volátiles a vacío.

20 Ejemplos 2a y 2b: Se efectuó la reacción de polimerización (para el Ejemplo 2a) usando 54,1 g (1,00 mol) de butadieno. Después de la retirada de un 66,6 % en peso de la solución polimérica, se añadieron 5,91 g (25,0 mmol) del agente de acoplamiento modificado M1 al reactor de polimerización. Se usó la misma preparación para el Ejemplo 2b, excepto porque no se añadió modificador. Se caracteriza el polímero final en la Tabla 3.

25 Ejemplos 2c y 2d: Se efectuó la reacción de polimerización usando 10,0 g (0,185 mol) de butadieno. Después de la retirada de un 50 % en peso de la solución polimérica, se añadieron 12,5 mmol del agente de modificación del extremo M2 al reactor de polimerización. Se usó la misma preparación para el Ejemplo 2d, excepto porque no se añadió modificador. Se caracteriza el polímero final en la Tabla 3.

30 Tabla 3: Caracterizaciones por SEC, caracterizaciones por RMN-¹H y análisis elemental del polímero final***

Ej.	Modific.	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Contenido de -S (mmol/g de polibutadieno)*	Contenido de -OMe (% en mol)**	Contenido de -SiMe ₃ (mmol/g de polibutadieno)**
2a	M1	4560	3460	0,20	0,0	0,17
2b	-	2350	2080	0,0	0,0	0,0
2c	M2	930	575	0,83	0,1	0,89
2d	-	520	430	0,0	0,0	0,0

* Análisis elemental de azufre (espectroscopia de fluorescencia de rayos X)

35 ** Espectroscopia de RMN-¹H

*** GPC - procedimiento B

40 La investigación por GC-MS del Ejemplo 2a confirmó la existencia de grupos trimetilsililo (-SiMe₃) (*m/e*=73) ejemplares en tres fracciones poliméricas diferentes, a tiempos de retención de 13,17 minutos, 13,25 minutos y 22,04, respectivamente. Se encontró el fragmento (-SiMe₃) en la mayoría de las fracciones poliméricas, indicando la existencia de al menos un grupo (-SiMe₃) en la mayoría de las cadenas poliméricas.

45 Como estudio separado, se demostró una retirada efectiva del grupo protector (-SiMe₃) preparando en primer lugar sulfuro de hexadeciltrimetilsililo, seguido de la retirada del grupo (-SiMe₃) con HCl. Más específicamente, se disolvieron 5,1 g (20 mmol) de hexadeciltiol en 25 ml de ciclohexano. Se añadió entonces trietilamina (2,15 g (21,25 mmol)), seguido de 4,47 g (41,25 mmol) de clorotrimetilsilano en 25 ml de ciclohexano. Se agitó la mezcla de reacción resultante durante 24 horas y se calentó entonces a 60 °C durante 3 horas. Se filtró la solución resultante y se retiró el disolvente ciclohexano a vacío. Se formó sulfuro de hexadeciltrimetilsililo (rendimiento: 6,6 g (20,0 mmol)). Se confirmó el grupo (-SiMe₃) mediante espectroscopia de RMN (apareció señal en los espectros de RMN-
50

¹H a 0,23 ppm). Se disolvió sulfuro de hexadeciltrimetilsililo (1 g (mmol)) en 15 ml de ciclohexano, se añadió ácido clorhídrico (2 g, 36 %) en 10 ml de etanol y se agitó la mezcla durante 15 horas a temperatura ambiente. Después de la retirada de la capa orgánica mediante separación de fases y extracción, se secó la fase orgánica usando sulfato de magnesio y se filtró. La retirada del disolvente orgánico y de la mayoría del producto secundario de hexaclorodisiloxano formado, a vacío, condujo al aislamiento de hexadeciltiol. Como se esperaba, la señal de (-SiMe₃) en los espectros de RMN-¹H a 0,23 ppm desaparecía, y aparecía una nueva señal (-SiMe₃) de muy baja intensidad a 0,13 ppm, indicando la presencia del producto secundario hexaclorodisiloxano.

Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno (Ejemplos 2-25)

10 Se efectuaron las copolimerizaciones en un reactor de acero de 20 l de doble pared, que se purgó en primer lugar con nitrógeno antes de la adición de disolvente orgánico, monómeros, compuesto coordinador polar, compuesto iniciador u otros componentes. Se atemperó el reactor de polimerización a 60 °C, a menos que se indique otra cosa. Se añadieron entonces los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente ciclohexano (9000 g),
 15 monómero de butadieno, monómero de estireno y tetrametiletilendiamina (TMEDA), y se agitó la mezcla durante 1 hora, seguido de titulación con n-butil-litio para retirar las trazas de humedad u otras impurezas. Se añadió n-butil-litio adicional para iniciar la reacción de polimerización. Se efectuó la polimerización durante 80 minutos, no dejando que la temperatura de polimerización superara los 60 °C. Después de ello, se añadió un 0,5 % de cantidad del monómero de butadieno total, seguido de la adición del agente de acoplamiento modificado (1 o 2). Se agitó la
 20 mezcla durante 20 minutos. Posteriormente, se añadió un 1,8 % del contenido de monómero de butadieno total, seguido de la adición de modificador (3 o 4) a menos que se indique otra cosa. Para la terminación del proceso de polimerización, se transfirió la solución de polímero, después de 45 minutos, a un reactor de acero de doble pared separado que contiene 100 ml de etanol, 1,4 g de HCl concentrado (concentración del 36 %) y 5 g de Irganox 1520 como estabilizador del polímero. Se agitó esta mezcla durante 15 minutos. Se destiló por arrastre con vapor
 25 entonces la solución de polímero resultante durante 1 hora para retirar el disolvente y otros productos volátiles, y se secó en una estufa a 70 °C durante 30 minutos y adicionalmente después durante 1 a 3 días a temperatura ambiente.

30 Se resumen la composición polimérica resultante y varios atributos en las Tablas 4 y 5 siguientes. A menos que se afirme otra cosa, las cantidades se expresan en mmol. Los ejemplos preparados en condiciones de polimerización idénticas (en el mismo reactor de polimerización o el mismo día por el mismo operario) se designan con letras idénticas adyacentes al número de ejemplo (p.ej. 3A, 4A).

35 El uso del guion “-” en las tablas siguientes indica que no se añadió constituyente. La abreviatura “S.M.” pretende significar que no se tomó medida o que los datos correspondientes no estaban disponibles.

Tabla 4: Composición de los Ejemplos- cantidades de reactivos para polimerización

Ejemplo	Modificador del extremo de cadena modificado, mmol	Agente de acoplamiento modificado, mmol	Butadieno (mol)	Estireno (mol)	TMEDA (mol)	n-butil-litio (mol)
4A	(6) 3,736	[TTC** 0,314]	13,01	1,81	8,92	4,45
6A	(6) 3,750	(9) 0,492	13,07	1,82	8,95	4,48
7B	-	[TMS* 0,805]	12,46	2,16	10,6	2,85
8B	(6) 1,721	(9) 0,560	12,45	2,16	10,6	2,85
9B	-	[TMS* 0,548]	12,49	2,16	10,6	2,88
10B	(6) 1,718	(9) 0,773	12,45	2,16	10,6	2,85
11B	(6) 1,715	[TMS* 0,548]	12,44	2,17	10,6	2,85
12B	-	[TMS* 0,617]	12,49	2,17	10,6	2,95
13C	-	[TMS* 0,748]	12,49	2,16	10,6	2,89
14C	(6) 1,743	(9) 0,542	12,43	2,16	10,6	2,88
16D	(6) 18,395	(9) 2,110	38,75	17,12	-	21,58
17D	-	[TTC* 1,319]	38,75	17,13	-	21,71
18D	(6) 18,539	[TMS* 1,650]	38,76	17,12	-	21,60
19E	(5) 3,729	[TTC* 0,311]	12,98	1,80	8,9	4,65
20E	(5) 3,798	(8) 0,492	13,09	1,81	8,9	4,61
21E	-	(8) 0,493	13,11	1,83	9,0	4,26
22F	(6) 3,762	[TTC* 0,305]	12,97	1,81	8,9	4,52
23F	(6) 4,062	(9) 0,489	13,07	1,81	8,9	4,39
24F	-	(9) 0,493	13,02	1,82	9,0	4,39
25G	(2) 3,75	(1) 0,483	13,08	1,81	8,9	4,39

5 * TMS tetrametoxisilano- referencia de agente de acoplamiento no modificado

** TTC tetracloruro de estaño- referencia de agente de acoplamiento no modificado

Tabla 5: Caracterizaciones de polímero ***

Ejemplo	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mp1 (g/mol)	Índice de acoplamiento ^A (%)	Viscosidad de Mooney* (MU)	Viscosidad de Mooney** (MU)	Contenido de vinilo ^B (% en peso)	Contenido de estireno ^C (% en peso)
4A	448.941	307.714	294.845	26,1	61,9	-	62,2	21,1
6A	396.650	396.650	301.100	21,5	56,6	-	62,7	21,2
7B	883.641	564.021	486.639	67,6	99,1	56,1/57,1	63,4	25,5
8B	634.978	428.467	454.694	31,9	111,7	44,9	62,7	25,4
9B	821.021	520.703	489.100	46,3	113,3	49,8/52,0	63,1	25,1
10B	713.009	484.391	482.052	41,3	97,3	51,1/51,1	62,7	25,4
11B	793.762	486.161	471.442	46,0	101,9	50,9/51,0	63,5	25,0
12C	730.267	450.966	459.609	40,1	115,2	47,2/46,4	63,4	25,5
13C	827.078	495.543	458.524	54,3	113,8	50,3/52,1	64,2	25,2
14C	627.864	412.785	466.989	30,0	110,5	45,2/44,7	63,9	25,2
16D	389.014	277.564	251.986	26,3	73,2	-	9,3	46,1
17D	405.288	277.365	251.980	25,6	69,8	-	9,1	46,3
18D	275.061	251.005	251.005	25,3	70,4	-	9,3	46,4
19E	497.407	340.527	319.565	28,9	71,9	-	62,1	21,4
20E	420.519	317.495	305.233	27,1	64,9	-	63,0	21,1
21E	384.200	295.457	292.683	19,78	57,6	-	62,7	21,2
22F	455.789	314.113	296.572	26,14	61,4	-	63,6	21,0
23F	374.015	294.987	293.535	20,41	63,1	-	62,3	21,3
24F	494.901	290.534	294.665	19,04	57,2	-	62,7	21,1
25G	366.865	361.276	291.557	49,13	82,1	-	62,1	21,2

5 * Viscosidad de Mooney de pureza libre de aceite

** Viscosidad de Mooney de pureza que contiene aceite TDAE

*** GPC – procedimiento A.

10

A: determinado por SEC

B: El contenido de vinilo es el de la unidad de 1,2-polibutadieno del copolímero final, y se determina mediante espectroscopia IR

15

C: Contenido de estireno del copolímero final, y se determina por espectroscopia IR

El porcentaje de contenido de bloque de estireno total para cada uno de los Ejemplos 4-14 era de ≤ 1 % en moles (basado en la cantidad total de estireno en el copolímero, determinada por RMN-¹H).

20

Composiciones poliméricas

Se prepararon composiciones poliméricas combinando y mezclando intensivamente los constituyentes enumerados a continuación en la Tabla 6 en un mezclador Banbury de 350 cm³, y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos.

25 Se proporcionan en las Tablas 7 y 8 los datos del proceso de vulcanización y las propiedades físicas para cada ejemplo de composición elastomérica.

Tabla 6: Composición polimérica que usa el respectivo polímero 12C a 14C de la Tabla 5

Constituyente	Cantidad (phr)*
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno)	100
IRB 7 (ref. internacional de negro de carbono, Sid Richardson)	50
Ácido esteárico	0,73

Óxido de cinc	2,18
Paquete de vulcanización:	
Azufre	1,25
CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida: VULCACIT CZ/EG, Bayer AG)	0,98

* basado en el peso de copolímero de estireno-butadieno

Tabla 7: Datos del proceso de vulcanización de composiciones de la Tabla 6

5

Ej.*	Modif. del extremo	Agente de acoplamiento modificado	TS1 (min)	TS2 (min)	TC 50 (min)	TC 90 (min)	Acumul. de calor (°C)	Abrasión DIN a 0,5 kg de carga (mm)
12C	-	-	5,0	7,9	11,0	18,4	86,0	190
13C	-	-	4,6	7,7	10,9	18,3	87,9	173
14C	6	9	5,2	7,7	10,5	17,9	87,4	196

*Polímero respectivo de la Tabla 5 usado en la composición polimérica de la Tabla 6

Tabla 8: Propiedades de las composiciones vulcanizadas de la Tabla 6

10

Ej.*	Modific. del extremo	Agente de acoplamiento modificado	Alargamiento de rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo 300 (MPa)	Tan δ a 0 °C	Tan δ a 60 °C	Temp. a Tan δ máx. (°C)
12C	-	-	495	19,1	11,0	0,6573	0,1220	-10
13C	-	-	493	19,8	11,2	0,6101	0,1313	-10
14C	6	9	483	19,3	11,2	0,6409	0,1158	-10

* Polímero respectivo de la Tabla 5 usado en la composición polimérica de la Tabla 6

15 Se prepararon composiciones poliméricas adicionales combinando y mezclando intensivamente los constituyentes respectivos enumerados a continuación en las Tablas 9, 10 y 11 en un mezclador de Banbury de 350 cm³, y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Se proporcionan en las Tablas 12 y 13 los datos del proceso de vulcanización y propiedades físicas para cada composición elastomérica.

Tabla 9: Composición polimérica que usa el polímero respectivo 4A o 6A de la Tabla 5

20

Constituyente	Cantidad (phr)*
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno)	80
Polibutadieno rico en cis-1,4 (BUNA CIS 132 - Schkopau, Dow Olefinverbund GmbH)	20
Sílice precipitada (ULTRASIL 7000 GR, Degussa-Hüls AG)	80
Silano (silano NXT, GE Bayer Silicones)	9,7
Ácido esteárico	1,0
Antiozonizante (DUSANTOX 6 PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-p-fenilendiamina) Duslo)	2,0
Óxido de cinc	2,5
Cera protectora del ozono (ANITLUX 654, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,5
Suavizante (aceite TDAE) ENERDEX 65	20
Paquete de vulcanización:	
Azufre	1,4
CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida; VULCACIT CZ/EG, Bayer AG)	1,5
DPG (difetilguanidina, VULKACIT D, Lanxess Deutschland GmbH)	1,5

* basado en la suma de peso de copolímero de estireno-butadieno y polibutadieno rico en cis-1,4

Tabla 10. Composición polimérica que usa el polímero respectivo 7B a 11B de la Tabla 5

Constituyente	Cantidad (partes en peso)
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno)	117,5
Polibutadieno rico en cis-1,4 (BUNA CIS 132 - Schkopau, Dow Olefinverbund GmbH)	20,0
Sílice precipitada (ULTRASIL 7000 GR, Degussa-Hüls AG)	80,00
Silano (silano NXT, GE Bayer Silicones)	9,7
Ácido esteárico	1,00
Antiozonizante (DUSANTOX 6 PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina) Duslo)	2,00
Óxido de cinc	2,50
Cera protectora del ozono (ANITLUX 654, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,50
Paquete de vulcanización:	
Azufre	1,40
CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida; VULCACIT CZ/EG, Bayer AG)	1,70
DPG (difencilguanidina, VULKACIT D, Lanxess Deutschland GmbH)	2,00

5 Tabla 11: Composición polimérica que usa el polímero respectivo 12C a 14C de la Tabla 5

Constituyente	Cantidad (partes en peso)
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno)	117,5
Polibutadieno rico en cis-1,4 (BUNA CIS 132 - Schkopau, Dow Olefinverbund GmbH)	20
Sílice precipitada (ULTRASIL 7000 GR, Degussa-Hüls AG)	80
Silano (silano NXT, GE Bayer Silicones)	9,7
Ácido esteárico	1,0
Antiozonizante (DUSANTOX 6 PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina) Duslo)	2,0
Óxido de cinc	2,5
Cera protectora de ozono (ANITLUX 654, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,5
Paquete de vulcanización:	
Azufre	1,40
CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida; VULCACIT CZ/EG, Bayer AG)	1,70
DPG (difencilguanidina, VULKACIT D, Lanxess Deutschland GmbH)	2,00

Tabla 12: Datos del proceso de vulcanización de las composiciones de las Tablas 9-11

Ej.*	Modif. del extremo	Agente de acoplamiento modificado	TS1 (min)	TS2 (min)	TC 50 (min)	TC 90 (min)	Acumul. de calor (°C)	Abrasión DIN a 0,5 kg de carga (mm)
4A	6	-	3,4	4,0	5,6	14,8	94,6	85
6A	6	9	3,5	4,2	6,0	15,5	94,5	93
7B	-	-	2,6	3,4	4,7	11,8	92,6	106
8B	6	9	3,1	4,0	5,4	12,5	95,7	72
9B	-	-	2,9	3,8	5,3	13,2	89,0	92
10B	6	9	3,1	4,0	5,5	12,8	85,6	74
11B	6	-	2,8	3,7	5,1	13,34	90,5	112
12C	-	-	2,8	3,6	5,1	12,6	96,1	73
13C	-	-	2,9	3,8	5,1	12,7	93,3	104
14C	6	9	2,9	3,8	5,2	12,2	87,0	78

10

* Polímero respectivo de la Tabla 5 usado en la composición polimérica de las Tablas 9, 10 u 11

Tabla 13: Propiedades de las composiciones vulcanizadas de las Tablas 9-11

Ej.*	Modific. del extremo	Agente de acoplamiento modificado	Alargamiento de rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo 300 (MPa)	Tan δ a 0 °C	Tan δ a 60 °C	Temp. a Tan δ máx. (°C)
4A	6	-	498	20,4	9,2	0,2461	0,1093	-21,95
6A	6	9	474	20,4	9,7	0,2594	0,1019	-21,95
7B	-	-	629	20,4	6,8	0,2731	0,1238	-20
8B	6	9	615	21,0	7,2	0,2984	0,1103	-18
9B	-	-	601	19,1	6,8	0,2814	0,1263	-20
10B	6	9	598	20,7	7,2	0,2871	0,0981	-20
11B	6	-	512	17,0	7,4	0,2873	0,1107	-20
12C	-	-	564	19,4	7,6	0,2966	0,1244	-20
13C	-	-	562	20,0	7,8	0,2993	0,1222	-20
14C	6	9	545	20,1	7,6	0,3019	0,1019	-20

* Polímero respectivo de la Tabla 5 usado en la composición polimérica de las Tablas 9, 10 u 11

Es una aplicación importante de la presente invención la producción de composiciones poliméricas elastoméricas que tienen menores valores de "Tan δ a 60 °C" sin afectar negativamente a otras propiedades físicas y la procesabilidad, particularmente la "Tan δ a 0 °C". Las bandas de rodadura de neumáticos compuestas por composiciones poliméricas elastoméricas que tienen menores valores de "Tan δ a 60 °C" tienen una menor resistencia a la rodadura correspondiente, mientras que aquellas con mayores valores de "Tan δ a 0 °C" tienen propiedades de deslizamiento en mojado correspondientemente mejores.

10

Como medio de ilustrar la invención, se usaron polibutadienos de bajo peso molecular vivos como polímero modelo relativamente sencillo. Como se muestra en la Tabla 3, los polibutadienos de los Ejemplos 2b y 2d tenían pesos moleculares (Mw) de 2.350 y 520 g/mol, respectivamente. Estos polímeros no contenían cadenas poliméricas modificadas, es decir, no estaban presentes ni grupos trimetilsililo (-SiMe₃) ni metoxilo (-OMe). Se prepararon polímeros similares (Ejemplos 2a y 2c) y se modificaron con los Modificadores M1 y M2 conforme a la invención en cuestión. Esta modificación daba como resultado la modificación de las cadenas poliméricas mediante los grupos metoxisililo de los modificadores. Como se esperaba, se detectaron pocos grupos metoxilo en los espectros de RMN-¹H. Tanto la investigación del Ejemplo 2c por análisis de GC-MS como la investigación del Ejemplo 2a por análisis de pirólisis-MS conducen a la identificación del grupo trimetilsililo (-SiMe₃) como fragmento en los espectros de masas a m/e= 73,2.

20

Para demostrar la retirada efectiva del grupo trimetilsililo de un polímero modificado con un grupo sulfuro de trimetilsililo, se seleccionó sulfuro de hexadeciltrimetilsililo como compuesto modelo. Como se demuestra anteriormente, se transformó cuantitativamente el sulfuro de hexadeciltrimetilsililo en hexadeciltiol después de exposición a ácido clorhídrico a temperatura ambiente. Se cree que la existencia del grupo trimetilsililo previene temporalmente (es decir, protege de) la inactivación de una cantidad sustancial de extremos de cadena polimérica vivos mediante reacción.

25

Para demostrar la estructura diferente de las macromoléculas poliméricas formadas usando agentes de acoplamiento modificados y agentes de modificación del extremo, se llevaron a cabo los experimentos 1, 1a, 1b, 1c y 1d en la Tabla 1 y 2.

30

Los polibutadienos de los experimentos 1c y 1d, formados usando los agentes de acoplamiento modificados M1 y M9, indican un mayor grado de acoplamiento en comparación con los experimentos 1a y 1b, preparados usando los agentes de modificación del extremo M6 y M3. Cuando se usaron los agentes de acoplamiento modificados M1 o M9 como agente de terminación en los experimentos de polimerización 1c y 1d, se formaron un 76,8 y un 69,2 % en peso de macromoléculas poliméricas, que comprenden más de un brazo polimérico. Cuando se usaron los agentes de modificación M6 y M3 como agente de terminación en los experimentos de polimerización 1a y 1b, se formaron un 2,5 y un 24,9 % en peso de macromoléculas poliméricas que comprenden más de un brazo polimérico.

35

40

Los resultados mencionados anteriormente indican que se prefiere claramente la formación de macromoléculas poliméricas que comprenden un brazo polimérico y una funcionalidad derivada del agente de modificación del extremo M6 y M3. Esta preferencia es particularmente interesante debido a la relación estequiométrica de compuesto iniciador y por tanto de "cadenas poliméricas vivas formadas" a "agente de modificación del extremo" de

2 a 1. Esta relación sugiere más bien la formación de macromoléculas poliméricas que comprenden dos brazos poliméricos y una funcionalidad derivada del agente de modificación del extremo M6 y M3, que sin embargo se observa solo en una cantidad relativamente baja. Por otro lado, el uso de agentes de acoplamiento modificados tales como, por ejemplo M1 y M9, conduce preferiblemente a macromoléculas poliméricas que comprenden dos o más brazos poliméricos y una funcionalidad derivada del agente de acoplamiento modificador. Por tanto, pueden usarse diferentes agentes de funcionalización, particularmente el agente de acoplamiento modificado y el agente de modificación del extremo, para producir moléculas poliméricas ramificadas esencialmente modificadas (como se define anteriormente) en una etapa de proceso, y “moléculas poliméricas que comprenden un brazo polimérico” esencialmente lineales modificadas en otra etapa de proceso.

10

La combinación de ambas tecnologías, acoplamiento de cadena polimérica modificadora y modificación del extremo de cadena polimérico en el transcurso de la preparación de un polímero, conduce a una mezcla polimérica que contiene macromoléculas poliméricas apenas no modificadas. En comparación con una preparación polimérica tradicional, los procesos de la invención que combinan lo siguiente: A) el uso de agentes de acoplamiento clásicos, tales como por ejemplo tetracloruro de silicio o estaño o compuestos de tetraalcoxiestaño o tetraalcoxilicio con B) un agente de modificación del extremo de cadena, proporcionan un grado aumentado de modificación polimérica y un desempeño mejorado del correspondiente vulcanizado polimérico.

15

Como se afirma anteriormente, es una aplicación significativa de los polímeros elastoméricos modificados en cuestión su uso en la preparación de composiciones poliméricas elastoméricas, que se usan específicamente en bandas de rodadura de neumáticos y que tienen baja resistencia a la rodadura, como se representa por composiciones que tienen valores relativamente bajos de $\text{Tan } \delta$ a 60 °C, sin un deterioro significativo de las propiedades de deslizamiento en mojado, como se representa por la $\text{Tan } \delta$ a 0 °C. Como se ilustra en la Tabla 13, las composiciones poliméricas preparadas a partir de polímeros elastoméricos modificados usando agentes de acoplamiento modificados y agentes de modificación del extremo de acuerdo con la presente invención (es decir, con el agente de acoplamiento modificado 9 y el agente de modificación del extremo 6) tenían valores de “ $\text{Tan } \delta$ a 60 °C” relativamente menores y valores de “ $\text{Tan } \delta$ a 0 °C” mayores en comparación con sus contrapartidas ejemplares (designadas por la misma letra, por ejemplo 8B, 9B y 10B), preparadas sin usar un agente de acoplamiento modificado o sin usar tanto un agente de acoplamiento modificado como un agente de modificación del extremo. La resistencia a la tracción, módulo 300 y alargamiento de rotura de los Ejemplos modificados mejoraron, o al menos no se deterioraron significativamente.

20

25

30

Como se muestra en la Tabla 8, se reduce la acumulación de calor durante la deformación dinámica del vulcanizado mediante el uso de los polímeros elastoméricos modificados en cuestión. Esta reducción se cree que mejora la durabilidad de la composición resultante y aumenta la elasticidad global. La resistencia a la tracción y el módulo 300 no se deterioran en comparación con el polímero de referencia, sugiriendo la formación de una red polimérica estable con una mayor resistencia bajo tensión mecánica. Aunque los valores de alargamiento de rotura se reducen ligeramente, siguen siendo muy aceptables considerando los valores de $\text{Tan } \delta$ mejorados.

35

40

Las Tablas 7 y 12 muestran que los tiempos de prevulcanización (TS) y tiempos hasta curado (TC) son comparables con los polímeros no modificados, y por tanto las correspondientes composiciones poliméricas tienen una buena procesabilidad.

Es particularmente ventajoso que los beneficios anteriormente mencionados se encontraban generalmente tanto con composiciones poliméricas que contienen negro de carbono como con composiciones poliméricas que contienen sílice, aunque se observaba un efecto más fuerte para las composiciones poliméricas que contienen sílice.

45

Además, es ventajoso que los beneficios anteriormente mencionados se encontraban generalmente cuando, de acuerdo con la invención, se usaban polímeros de alto peso molecular extendidos con aceite modificados como fuente polimérica en composiciones poliméricas que contienen negro de carbono y sílice.

50

REIVINDICACIONES

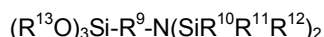
1. Una composición que comprende al menos lo siguiente:

5 i) un polímero elastomérico aniónico vivo;

ii) un compuesto modificador de silano representado por la Fórmula 1 o la Fórmula 2:



Fórmula 1



Fórmula 2

donde:

20 Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

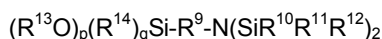
25 R^4 y R^9 son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C_7-C_{100}), arilo (C_6-C_{100}), alquilo (C_1-C_{100}) o dialquiléter (C_2-C_{100}) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C_1-C_4), alcoxilo (C_1-C_4), arilo (C_7-C_{16}), aralquilo (C_7-C_{16}), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

30 R^1 , R^3 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son iguales o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}), aralquilo C_7-C_{16} o tri(hidrocarbilo)sililo (C_3-C_{30}), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) o aralquilo (C_7-C_{16});

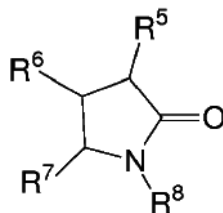
iii) un compuesto modificador representado por una de las siguientes Fórmulas 3 a 6:



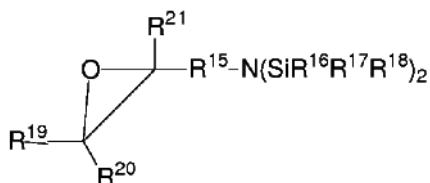
Fórmula 3



Fórmula 4



Fórmula 5



Fórmula 6, y

5 donde:

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

x y p son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

10

y y q son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

x+y= 3; p+q= 3;

15 R⁴, R⁹ y R¹⁵ son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquitéter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

20

R¹, R², R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbilsililo) (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

25

2. Una primera composición polimérica elastomérica que comprende el producto de reacción de al menos la composición como se define en la reivindicación 1.

3. La composición de la reivindicación 2, que comprende además una carga.

30

4. La composición de la reivindicación 2 o 3, que comprende además un agente de vulcanización.

5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 2-4, donde el polímero elastomérico se selecciona de entre el grupo consistente en copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno, terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno y combinaciones de los mismos.

35

6. Una segunda composición polimérica elastomérica que comprende el producto de reacción al menos lo siguiente:

40 1) una carga;

2) la primera composición polimérica elastomérica de la reivindicación 2.

7. Una composición polimérica elastomérica vulcanizada que comprende el producto de reacción de al menos lo siguiente:

45

1) una carga;

2) un agente de vulcanización; y

50

3) la primera composición polimérica elastomérica de la reivindicación 2.

8. La composición de la reivindicación 7, donde se hacen reaccionar en primer lugar el polímero

elastomérico aniónico vivo (Componente i) y el compuesto modificador de silano (Componente ii), formando un primer polímero modificado, y se hace reaccionar entonces el primer polímero modificado con el modificador (Componente iii).

5 9. La composición de la reivindicación 7 u 8, donde el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 1.

10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 y 9, donde el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 2.

10

11. La composición de la reivindicación 7, donde el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 2 y el compuesto modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3.

12. La composición de la reivindicación 2 o 6, donde se hacen reaccionar en primer lugar el polímero
15 elastomérico aniónico vivo (Componente i) y el compuesto modificador de silano (Componente ii), formando un primer polímero modificado, y se hace reaccionar entonces el primer polímero modificado con el modificador (Componente iii).

13. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 6 y 12, donde el modificador de silano
20 (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 1.

14. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 6 y 12, donde el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 2.

25 15. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 2, 6 y 7, donde el modificador de silano (Componente ii) es el compuesto de Fórmula 1 y el modificador (Componente iii) es el compuesto de Fórmula 3.

16. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 6, 12, 13 y 14, donde el polímero elastomérico se selecciona de entre el grupo consistente en copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, copolímeros de
30 butadieno-isopreno, poliisopreno y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno.

17. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14 y 16.

35 18. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 2, 3, 4 y 5, donde el artículo es un neumático.

19. Un procedimiento para elaborar una primera composición polimérica elastomérica, que comprende lo siguiente:

40

A) hacer reaccionar al menos los siguientes constituyentes para formar un primer polímero modificado:

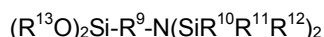
i) un polímero elastomérico aniónico vivo, y

45 ii) un compuesto modificador de silano representado por la Fórmula 1 o la Fórmula 2:



Fórmula 1

50



Fórmula 2

55 donde:

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

R⁴ y R⁹ son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-

C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

5 R¹, R³, R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆);

10 B) hacer reaccionar el primer polímero modificado con al menos lo siguiente para formar un primer polímero elastomérico:

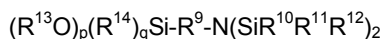
iii) un compuesto modificador representado por una de las siguientes Fórmulas 3 a 6:

15

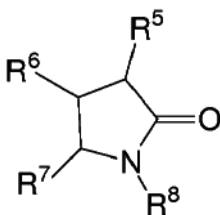


Fórmula 3

20

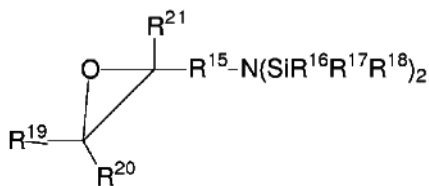


Fórmula 4



25

Fórmula 5



30

Fórmula 6, y

donde:

Si es silicio, S es azufre, O es oxígeno y N es nitrógeno;

35

x y p son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

y y q son enteros seleccionados de entre 1 y 2;

40 x+y= 3; p+q= 3;

R⁴, R⁹ y R¹⁵ son iguales o diferentes, y cada uno es independientemente un grupo seleccionado de entre aralquilo (C₇-C₁₀₀), arilo (C₆-C₁₀₀), alquilo (C₁-C₁₀₀) o dialquiléter (C₂-C₁₀₀) (alquil-O-alquilo), y donde cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), arilo (C₇-C₁₆), aralquilo

(C₇-C₁₆), amina, tioalquilo o combinaciones de los mismos; y donde cada alquilo puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado;

5 R¹, R², R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son iguales o diferentes y se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno (H), alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆), aralquilo (C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbilo)sililo (C₃-C₃₀), y donde los grupos hidrocarbilo se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) o aralquilo (C₇-C₁₆).

10 20. Un procedimiento de elaboración de una composición polimérica elastomérica vulcanizada que comprende hacer reaccionar:

- 1) una carga;
- 2) un agente de vulcanización; y
- 15 3) la primera composición polimérica elastomérica de la reivindicación 2.