

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 600 486**

51) Int. Cl.:

**C08C 19/44** (2006.01)

**C08F 236/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2008 PCT/IB2008/003442**

87) Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2009 WO09077839**

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2008 E 08863188 (2)**

97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2235067**

54) Título: **Proceso para la preparación de un copolímero de 1,3-butadieno y estireno que contiene una sección aleatoria en su cadena principal seguida de un bloque homopolimérico o copolimérico funcionalizado, con una estructura diferenciada de la cadena principal, y el producto principal obtenido a partir de él**

30) Prioridad:

**14.12.2007 BR PI0704674**

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

**09.02.2017**

73) Titular/es:

**ARLANXEO BRASIL S.A. (100.0%)  
Duque de Caxias RJ, Rue Marumbi 600, Campos  
Eliseos, Duque de Caxias  
BR-RJ 25221 Rio de Janeiro, BR**

72) Inventor/es:

**NICOLIN, LUIZ FERNANDO;  
DE LIRA, CLÓVIS HENRIQUES;  
DE ALBUQUERQUE CAMPOS, CARLOS  
ROBERTO;  
FIGUEIRÉDO, FERNANDO VASCONCELOS;  
DOLINSKY, MAURO CRESTA DE BARROS;  
PIRES, NEUSA MARIA TOCCHETO y  
DE SANT'ANNA, MÔNICA DE ALMEIDA**

74) Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 600 486 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

Proceso para la preparación de un copolímero de 1,3-butadieno y estireno que contiene una sección aleatoria en su cadena principal seguida de un bloque homopolimérico o copolimérico funcionalizado, con una estructura diferenciada de la cadena principal, y el producto principal obtenido a partir de él

La presente invención se refiere a un copolímero de 1,3-butadieno y estireno, que contiene una sección aleatoria en su cadena principal, seguido de un bloque homopolimérico o copolimérico funcionalizado, con una estructura diferenciada de la cadena principal, y el proceso para su preparación.

**Antecedentes de la invención**

La obtención de materiales que sean perfectamente adaptables a su uso ha constituido un reto constante para la ciencia y la tecnología en los años recientes. La creciente demanda de materiales que tengan un equilibrio apropiado de propiedades específicas e importantes, junto con las restricciones ecológicas de utilización, ha suscitado grandes esfuerzos por parte de los científicos en la búsqueda de soluciones innovadoras a estos retos.

La ciencia de los polímeros ha supuesto una contribución decisiva a este proceso. Debido a intensas investigaciones y al uso de procesos de polimerización sofisticados, se han obtenidos nuevos productos, con una combinación de propiedades que, hasta ahora, no se había encontrado en los materiales tradicionalmente conocidos. El énfasis con respecto al medio ambiente ha guiado estas investigaciones y los productos y procesos generados que son cada vez más apropiados desde el punto de vista ecológico.

Entre la amplia variedad de polímeros, los elastómeros son los que mejor se conocen. Debido a su gran capacidad para deformarse elásticamente cuando se someten a tensión y después volver espontáneamente a su forma original cuando se interrumpe la tensión, los elastómeros se pueden emplear para obtener muchos productos importantes cuando se usan correctamente en forma de compuestos vulcanizados. Entre estos productos están principalmente neumáticos, en toda su complejidad, incluyendo sus componentes tales como la banda de rodadura, las paredes laterales, etc, así como también mallas, bandas y una amplia gama de productos técnicos.

Estos productos de caucho o elastoméricos, en determinadas aplicaciones, requieren la presencia de una serie de propiedades, que no siempre se pueden combinar de forma simultánea. En el caso de los neumáticos para automóvil, se requieren las siguientes propiedades: elasticidad, bajo desgaste por abrasión, buena adhesión sobre diferentes superficies, y resistencia al deslizamiento en húmedo, a temperaturas bajas y elevadas. La mejora de rendimiento en una de estas propiedades que normalmente tiene como resultado una disminución del rendimiento de una de las otras. Esto resulta igualmente indeseable y la mayoría de las veces resulta imposible optimizar todas las propiedades.

Se han usado numerosas soluciones por parte de los fabricantes de neumáticos, con el objetivo de combinar e mejorar las diferentes propiedades de sus productos. Esto consistió esencialmente en el uso combinado de diferentes elastómeros en la utilización de diferentes cargas de refuerzo, que interactúan física y químicamente con los elastómeros, y en el uso compatible de aditivos en la preparación de los compuestos de caucho vulcanizado.

Por ejemplo, los neumáticos fabricados con elastómeros del tipo SBR (copolímeros de 1,3-butadieno-estireno), incluyendo los productos en emulsión fría (E-SBR) y los producidos en una solución (S-SBR), con un contenido químico de estireno combinado de aproximadamente un 23 %, presentan una elevada resistencia frente al deslizamiento en húmedo, y también una elevada resistencia a la rodadura. Los neumáticos que se fabrican con elastómeros convencionales tales como 1,4-Cis BR (polibutadieno de elevado contenido cis), NR (caucho natural) e IR (poliisopreno), presentan una baja resistencia a la rodadura y una baja resistencia frente al deslizamiento en húmedo (P.L.A Coutinho, C.H. Lira, L. F. Niccolini, A Ferreira; Elastomers for the "Green Tire", 1º Chemical and Petrochemical Industry Congress of Mercosur, Buenos Aires, Argentina, 1998). La combinación apropiada de estos diferentes elastómeros, en los compuestos vulcanizados, permite la producción de neumáticos con un equilibrio mejorado de propiedades.

Además, el uso de aditivos compatibles, utilizados en la preparación de compuestos vulcanizados, o incluso el empleo de elastómeros modificados en la estructura polimérica, incluyendo la incorporación de grupos funcionales específicos aumenta la miscibilidad entre los diferentes elastómeros, así como también su interacción con las cargas de refuerzo, lo cual mejora en gran medida las propiedades resultantes del neumático.

Como se ha descrito en otras investigaciones, un aumento del contenido químico de las unidades 1,2-vinílicas, en las secciones polidienicas de los elastómeros de tipo S-SBR, tiene como resultado un aumento de su temperatura de transición vítrea Tg), lo cual proporciona una mejora de las propiedades de resistencia al deslizamiento de los compuestos vulcanizados para los neumáticos. (C. H. Lira, L. F. Niccolini, G. Weinberg, N.M.T. Pires, P.L.A. Coutinho – Elastomers for High Performance Tires – Presentado en un Congreso de la División de Caucho, American Chemical Society, Cleveland, Artículo N.º 112, 2001).

Además, se demostró que un contenido químico elevado de estas unidades contribuye a la solubilidad de los elastómeros de tipo S-SBR en otros elastómeros, tales como 1,4 Cis-BR y NR (R.H. Schuster, H.M. Issel y V. Peterseim- Selective Interactions in Elastomers; A Base for Compatibility and Polymer-Filler Interactions; Rubber Chem. Technol., 69, 5, 1996).

Por tanto, cualquier modificación estructural que se pueda incorporar en los diferentes elastómeros que contribuya a la miscibilidad entre ellos, además de proporcionar una compatibilidad mejorada con las diferentes cargas de refuerzo empleadas en los compuestos elastoméricos vulcanizados, también mejora las propiedades resultantes de los neumáticos.

Existe un interés especial en la banda de rodadura, la parte del neumático en la cual se concentran las principales fuerzas mecánicas y en la se demandan propiedades con respecto a seguridad, tales como resistencia frente al deslizamiento en húmedo/hielo.

Los compuestos elastoméricos usados en la producción de neumáticos, especialmente en la banda de rodadura, normalmente están formados por copolímeros, formados por un dieno conjugado y un monómero con una estructura de vinilo aromático.

Los elastómeros del tipo S-SBR también se usan de forma principal. Estos copolímeros presentan una distribución predominantemente aleatoria de sus meros constituyentes junto con cadenas poliméricas y también presentan secciones con una distribución en forma de bloques, o una mezcla de distribución aleatoria y en forma de bloques. Son decisivos en la obtención de las propiedades finales del neumático.

Como se ha afirmado previamente, el estado del arte con respecto a los neumáticos, especialmente la banda de rodadura, requiere un nivel elevado de desarrollo que permita el empleo de nuevos materiales, o polímeros, que proporcionen neumáticos (y la banda de rodadura) con un elevado rendimiento, a la vista de las condiciones concretas del vehículo y rendimiento del neumático.

En la documentación de la patente EP 0929582 (documento US 6.013.718) y el documento EP 1110998 (documento US 6.667.362 B2) existe una descripción de la preparación y uso de los polidienos y copolímeros que tienen como resultado la copolimerización entre los dienos conjugados y un monómero con una estructura de vinilo aromático (por ejemplo, S-SBR), que contiene grupos funcionales de siloxano y silanol y la sección final de las cadenas poliméricas. Estos grupos interactúan con la sílice usada en los compuestos vulcanizados, mejorando sus propiedades. Las patentes muestran los resultados comparativos obtenidos a partir del empleo de estos elastómeros en diversos compuestos elastoméricos vulcanizados.

La patente GB 2368069 describe el proceso de preparación de los polímeros funcionalizados en ambas extremidades de las cadenas poliméricas. Su estructura es esencialmente la de un tribloque, en la que la sección intermedia puede ser un polidieno o un copolímero, que es el resultado de la copolimerización entre el dieno conjugado y un monómero con una estructura de vinilo aromático (por ejemplo, S-SBR), en la que las secciones terminales son preferentemente polidialquilsiloxanos.

La patente EP 0849 333 B2 describe el uso de siloxanos sustituidos en la preparación de los polidienos o copolímeros, que son el resultado de la copolimerización entre los dienos conjugados y un monómero con una estructura de vinilo aromático. También se presenta el uso de estos polímeros funcionalizados en los compuestos elastoméricos vulcanizados y sus propiedades observadas.

La patente US 2005/0101743 divulga un copolímero de bloques de monovinilarileno/dieno conjugado que comprende un bloque de dieno conjugado aleatorio/monovinilarileno y un bloque de dieno conjugado.

La patente US 6013718 divulga un copolímero de estireno-butadieno que tiene un grupo funcional terminal de silanol.

La patente US 2003/0119966 divulga un copolímero que tiene la estructura  $(R-B)_n-X$ , en la que R es un polímero de dieno conjugado o un copolímero aleatorio de un hidrocarburo vinilaromático y un dieno conjugado, B es un bloque polimérico de hidrocarburo vinilaromático o un copolímero de bloques de dieno conjugado/hidrocarburo vinilaromático que tiene un bloque de polímero de hidrocarburo vinilaromático en un extremo y X es un grupo epoxi.

A la vista de la familia nueva de los desarrollos del estado del arte anteriormente mencionado, la presente invención proporciona un producto y un proceso de preparación de una nueva familia de elastómeros de tipo S-SBR, diseñada principalmente para la producción de neumáticos de alto rendimiento. La producción de estos elastómeros usa procesos avanzados de polimerización, que permiten un control elevado con respecto a la macroestructura y la microestructura del polímero.

El producto elastomérico producido de este modo permite la producción de neumáticos con especificaciones de rendimiento altamente deseables, en particular con respecto a la banda de rodadura.

**Objetivo de la invención**

El objetivo de la presente invención es la preparación de elastómeros de tipo S-SBR (copolímeros de 1,3-butadieno-estireno), modificados, en su estructura polimérica y funcionalizados en la extremidad, y el proceso de preparación.

Más específicamente, la presente invención trata de la preparación de copolímeros de tipo S-SBR, con una macroestructura y una microestructura controladas, la introducción de bloques con uno o más monómeros en el extremo de las cadenas poliméricas, seguido de una funcionalización terminal, y el empleo de estos copolímeros en los compuestos elastoméricos vulcanizados, y sus propiedades.

**Descripción de la invención**

La invención se refiere a un proceso para la preparación de un copolímero de 1,3-butadieno y estireno que contiene una sección aleatoria en su cadena principal, seguido de un bloque homopolimérico o copolimérico funcionalizado, con una estructura diferenciada de la cadena principal, y un producto que incluye un copolímero de 1,3-butadieno y estireno, con una sección aleatoria en la cadena principal, seguido de un bloque homopolimérico o copolimérico funcionalizado, con una estructura diferenciada de la cadena principal. Más particularmente, la presente invención proporciona nuevos materiales poliméricos de 1,3-butadieno y estireno. Esto permite la fabricación de neumáticos y la banda de rodadura con características altamente deseables y rendimiento.

El control total sobre la arquitectura polimérica tiene como resultado elastómeros con un equilibrio mejorado de propiedades mecánicas y, por tanto, mayor idoneidad para su uso final.

Aunque se sabe que los polidienos y/o copolímeros, resultantes de la copolimerización entre dienos conjugados y un monómero con una estructura de vinilo aromático, se pueden funcionalizar en sus extremidades, en las condiciones apropiadas, aportando beneficios a su empleo en los compuestos elastoméricos vulcanizados, el efecto del cambio estructural en las cadenas poliméricas de estos polímeros, que incluye un bloque homopolimérico o copolimérico pequeño, situado en una o ambas extremidades de las cadenas poliméricas, seguido de grupos funcionales terminales, en las propiedades de los compuestos elastoméricos vulcanizados, no se conoce en el estado de la técnica.

También, se conoce el efecto de estos bloques, formados por homopolímeros o copolímeros, que tienen diferentes temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) a partir de las cadenas principales del elastómero, en las propiedades de los compuestos elastoméricos vulcanizados.

Se sabe que las propiedades de resistencia al deslizamiento en húmedo/hielo de los compuestos elastoméricos vulcanizados se pueden mejorar por medio del uso en su preparación de un elastómero, que incluye un bloque copolimérico u homopolimérico pequeño, situado en una o ambas extremidades de las cadenas poliméricas, seguido de grupos funcionales terminales.

**El producto**

Los elastómeros de la presente invención son copolímeros del tipo S-SBR funcionalizado, producidos por medio del proceso de polimerización aniónica en solución.

Se forman básicamente por medio de una composición preferencial entre uno o más dienos conjugados y uno o más monómeros con una estructura de vinilo aromático, en cantidades apropiadas. Tienen una macroestructura y microestructura controlada y, con un contenido químico apropiado de unidades 1,2-vinílicas, basado en el dieno conjugado incorporado en el copolímero, y los grupos funcionales específicos en la estructura polimérica.

Estos elastómeros tienen una distribución predominantemente aleatoria de sus contenidos de meros, a lo largo de las cadenas poliméricas principales. Al final de estas cadenas, en una o ambas extremidades, existe un bloque pequeño, con una estructura diferenciada de la cadena principal, que puede ser homopolimérica o copolimérica. Más allá de los bloques pequeños al final de las cadenas, estos elastómeros tienen una funcionalización terminal, preferentemente con funcionalización con grupos funcionales específicos que interactúan y/o reaccionan con los refuerzos de los compuestos vulcanizados.

Los bloques poliméricos pequeños con estructura diferenciada, situados al final de las cadenas poliméricas terminales, pueden tener longitudes diferentes, preferentemente entre 5 y 250 meros y más preferentemente entre 20 y 180 meros. Las unidades de 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-vinilo e incluso 1,4-vinilo también pueden estar presentes en la estructura, dependiendo del dieno conjugado empleado.

Los grupos funcionales terminales de las cadenas poliméricas de estos elastómeros son preferentemente del tipo –OH, –COOH, –COX, en las que X es un halógeno, –SH, –CSSH, –NCO, amina, sililo, silanol o siloxano, así como también los grupos polisiloxano, y siloxanos o polisiloxanos que contienen grupos amina.

Preferentemente, estos grupos pueden representarse de mejor manera por medio de las estructuras siguientes:

Grupos amina:  $-N(R_1)_2$ ,  $-NR_1R_2$ ,  $-NHR_1$ ,  $-NH_2$ , en los que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes, pueden ser alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono;

Grupos sililo, silanol y siloxano:  $-SiH_2(OH)$ ,  $-S(R_1)_2(OH)$ ,  $SiH(OH)_2$ ,  $-SiR_1(OH)_2$ ,  $-Si(OH)_3$ ,  $-Si(OR_1)_3$ ,  $-(SiR_1R_2O)_x-R_3$ ,  $-Si(R_3)_{3-m}(X)_m$ , en los que X es halógeno, x es el número de unidades repetitivas entre 1 y 500, m es el número de grupos ligados, que varía de 0 a 3,  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes, y pueden ser alcoxi o alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, y  $R_3$  es H o alquilo, lineal o ramificado, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo mononuclear;

Grupos siloxano que contienen grupos amina, están representados por medio de la fórmula  $-A^1-Si(A^2-N((H)_k(R_1)_{2-k}))_y(OR_1)_z(R_3)_{3-(y+z)}$ , en la que: k puede variar de 0 a 2, y puede variar de 1 a 3, y z puede variar de 0 a 2,  $0 \leq y+z \leq 3$ , siendo  $R_1$  y  $R_2$  iguales o diferentes, y puede ser alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, grupos arilo mononucleares,  $R_3$  es H o alquilo, lineal o ramificado, que tiene en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo que interacciona y/o reacciona con los refuerzos utilizados en los compuestos elastoméricos vulcanizados.

Además, las cadenas principales son lineales o ramificadas, con una microestructura controlada, y presentan un contenido determinado de unidades 1,2-vinílicas, basadas en el dieno conjugado incorporado en el copolímero.

Los elastómeros con cadenas poliméricas radiales, o incluso una mezcla de cadenas radiales y lineales, también se pueden obtener en las condiciones apropiadas. Para que esto suceda, resulta necesario usar agentes de acoplamiento, tales como tetracloruro de estaño ( $SnCl_4$ ) y tetracloruro de silicio ( $SiCl_4$ ), con el control riguroso sobre la eficacia de las reacciones de acoplamiento.

Más específicamente, estos elastómeros son copolímeros obtenidos por medio de polimerización de uno o más monómeros del tipo dieno conjugado (por ejemplo, 1,3-butadieno) con uno o más monómeros con una estructura de vinilo aromático (por ejemplo, estireno), que presentan una distribución predominantemente aleatoria de sus meros constitutivos en la cadena principal, en los que las microestructuras de un mismo mero tienen preferentemente menos de 10 unidades, y tienen una estructura preferentemente lineal o ramificada. También presentan una microestructura controlada, con un contenido químico de unidades 1,2-vinílicas entre un 8 % y un 80 %, basado en el dieno conjugado total incorporado en el polímero, y también pueden presentar un contenido diferente de unidades 1,4-cis y 1,4-trans, así como también 3,4-vinilo, dependiendo del dieno conjugado empleado.

Estos elastómeros presentan, en una extremidad o ambas extremidades de sus cadenas poliméricas, un bloque pequeño con una estructura diferenciada de la cadena principal, homopolimérico (por ejemplo, polibutadieno o poliestireno) o copolimérico (por ejemplo, la copolimerización de dos o más dienos conjugados, o la copolimerización de dos o más monómeros con una estructura de vinilo aromático, o la copolimerización de uno o más dienos conjugados con uno o más monómeros con una estructura de vinilo aromático, incluyendo las posibles microestructuras diferentes para el(los) dieno(s) empleado(s), con la condición de que la estructura final de este bloque sea diferente de la cadena principal, seguido de un grupo arilo mononuclear terminal, y  $A^1$  y  $A^2$  son cadenas de hasta 12 átomos de carbono, lineales o ramificadas, alquilo, alilo o vinilo.

Para los elastómeros de la presente invención, los siloxanos preferentemente usados, como grupos funcionales terminales de sus cadenas poliméricas, en forma de estructuras que pueden venir representados por la fórmula general  $-[Si(R_1R_2)-O]_n-Si(R_1R_2)-OH$ , en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes, y pueden ser alcoxi o alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo, o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, y n representa el número de unidades del grupo funcional de siloxano antes de un grupo terminal de silano, que varían de 1 a 500.

Las secuencias de polisiloxanos o bloques también se pueden incorporar y distribuir a lo largo de las cadenas poliméricas aunque sean preferentemente terminales.

Las secuencias y microsecuencias pequeñas de uno de los monómeros del copolímero, situadas a lo largo de las cadenas poliméricas, también pueden formar parte de la estructura de estos elastómeros.

Más específicamente, los elastómeros de la presente invención presentan una composición en porcentaje en peso de su cadena principal que puede variar de un 5 % a un 50 % para el monómero de vinilo aromático (por ejemplo, estireno) y de un 50 % a un 95 % para el dieno conjugado (por ejemplo, 1,3-butadieno). Preferentemente, estos elastómeros presentan una composición de un 15 % a un 40 % para el % en peso/peso del monómero con una estructura de vinilo aromático y de un 70 %, 60 % a un 85 % para el % en peso/peso del dieno conjugado incorporado en el copolímero.

Tienen una microestructura controlada, con un contenido químico de unidades 1,2-vinílicas de un 8 % a un 80 %, en la cadena principal, basado en el dieno conjugado incorporado en el copolímero. Más preferentemente, el contenido

químico de las unidades 1,2-vinílicas encontrado dentro del intervalo de un 10 % a un 70 %, también puede presentar diferentes contenidos químicos en su microestructura de unidades 1,4-cis y 1,4-trans, así como también unidades de 3,4-vinilo, dependiendo del dieno conjugado empleado en la copolimerización.

5 Estos elastómeros presentan al final de sus cadenas poliméricas, en una o ambas de las extremidades, un bloque pequeño con una estructura diferenciada de la cadena principal, homopolimérico (por ejemplo, polibutadieno o poliestireno) o copolimérico, por ejemplo: copolimerización de dos o más dienos conjugados, o copolimerización de dos o más monómeros con una estructura de vinilo aromático, o copolimerización de uno o más dienos conjugados con uno o más monómeros con una estructura de vinilo aromático, incluyendo las posibles microestructuras diferentes para el(los) dieno(s) empleado(s) con la condición de que la estructura final de este bloque sea diferente de la cadena principal. Preferentemente, estos bloques pequeños al final de las cadenas poliméricas consisten en polibutadieno o poliestireno, seguido de una funcionalización terminal con los grupos funcionales de siloxano y silanol.

15 Para obtener esta funcionalización en las extremidades de las cadenas poliméricas, se usan preferentemente los siguientes: hexametildiclotrisiloxano (D3), que permite la incorporación de secuencias continuas del grupo funcional de siloxano  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}-$ , con diferentes longitudes, y un grupo terminal silano  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ .

20 Estos elastómeros tienen una viscosidad de Mooney (MI1+4 a 100 °C) dentro del intervalo de 30 a 90, y un peso molecular medio dentro del intervalo de  $P_m = 80.000$  a  $700.000$ , con una polidispersión dentro del intervalo de 1,05 a 4,0, cuando se analiza por medio de Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC), basado en patrones de poliestireno.

25 Estos elastómeros presentan temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , dentro del intervalo de  $-92$  °C a  $1$  °C, dependiendo del contenido químico del monómero de vinilo aromático del copolímero y la microestructura del dieno conjugado incorporado en el copolímero.

30 Presentan, en una o ambas extremidades de sus cadenas poliméricas, un bloque pequeño con una estructura polimérica diferenciada de la cadena principal. Este bloque puede ser homopolimérico (por ejemplo: polibutadieno o poliestireno) o copolimérico, (por ejemplo: copolimerización de dos o más dienos conjugados, o copolimerización de dos o más monómeros con una estructura de vinilo aromático, o copolimerización de uno o más dienos conjugados con uno o más monómeros con una estructura de vinilo aromático, incluyendo diferentes microestructuras posibles para el(los) dieno(s) empleado(s), con la condición de que la estructura final de este bloque sea diferente de la cadena principal. Estos bloques pequeños contienen de 5 a 250 meros incorporados por cadena. Es preferible que estos bloques contengan de 10 a 200 meros incorporados e incluso más preferible que contengan de 20 a 180 meros incorporados por cadena.

40 Los elastómeros de la presente invención también tienen una funcionalización terminal, que está basada en la incorporación preferente de una secuencia de grupos siloxano  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}-$ , que varía dentro del intervalo de 1 a 500 unidades por cadena polimérica, seguido de la terminación silano ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ ).

Una representación esquemática de las estructuras de estos elastómeros se muestra a continuación.



45 en la que A representa las cadenas principales de un polímero, seguido de la copolimerización entre uno o más dienos conjugados con uno o más monómeros con una estructura de vinilo aromático (por ejemplo, S-SBR), que tienen una distribución preferentemente aleatoria de sus meros constitutivos, estructura lineal o ramificada, y un contenido químico controlado de unidades de 1,2-vinilo, basado en el dieno conjugado incorporado;

50 B representa un bloque con una estructura diferenciada de la cadena principal, homopolimérico (por ejemplo: polibutadieno o poliestireno) o copolimérico (por ejemplo: copolimerización de dos o más dienos conjugados, o copolimerización de dos o más monómeros con una estructura de vinilo aromático, o copolimerización de uno o más dienos conjugados con uno o más monómeros con una estructura de vinilo aromático, incluyendo las posibles microestructuras diferentes para el(los) dieno(s) empleado(s), con la condición de que la estructura final de este bloque sea diferente de la de la cadena principal;

55 F son grupos terminales funcionales de las cadenas poliméricas de estos elastómeros preferentemente del tipo  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COX}$ , en la que X es halógeno,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CSSH}$ ,  $-\text{NCO}$ , amina, sililo, silanol o siloxano, así como también grupos polisiloxano, y siloxanos o polisiloxanos que contienen grupos amina; y preferentemente:

60 • Grupos amina:  $-\text{N}(\text{R}_1)_2$ ,  $-\text{NR}_1\text{R}_2$ ,  $-\text{NHR}_1$ ,  $-\text{NH}_2$ , en los que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son iguales o diferentes, pueden ser alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono;

- Grupos sililo, silanol y siloxano:  $-\text{SiH}_2(\text{OH})$ ,  $-\text{S}(\text{R}_1)_2(\text{OH})$ ,  $\text{SiH}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{SiR}_1(\text{OH})_2$ ,  $-\text{Si}(\text{OH})_3$ ,  $-\text{Si}(\text{OR}_1)_3$ ,  $-\text{Si}(\text{R}_1\text{R}_2\text{O})_x-\text{R}_3$ ,  $-\text{Si}(\text{R}_3)_{3-m}(\text{X})_m$ , en los que X es halógeno, x es el número de unidades repetitivas entre 1 y 500, m es el número de grupos ligados, que varía de 0 a 3,  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son iguales o diferentes, y pueden ser alcoxi o alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, y  $\text{R}_3$  es H o alquilo, lineal o ramificado, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo mononuclear;
  - Grupos siloxano que contienen grupos amina, están representados por medio de la fórmula  $-\text{A}^1-\text{Si}(\text{A}^2-\text{N}(\text{H})_k(\text{R}_1)_{2-k})_y(\text{OR}_1)_z(\text{R}_3)_{3-(y+z)}$ , en la que: k puede variar de 0 a 2, y puede variar de 1 a 3, y z puede variar de 0 a 2,  $0 \leq y+z \leq 3$ , siendo  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  iguales o diferentes, y puede ser alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, grupos arilo mononucleares,  $\text{R}_3$  es H o alquilo, lineal o ramificado, que tiene en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo mononuclear, y  $\text{A}_1$  y  $\text{A}_2$  son cadenas de hasta 12 átomos de carbono, lineales o ramificadas, preferentemente alquilo, alilo o vinilo.
- Los ejemplos de estos elastómeros, con sus características principales, se presentan en la Tabla 1 (grupo 1 de elastómeros) y en la Tabla 2 (grupo 2 de elastómeros), como se muestra a continuación, incluyendo los intervalos aplicables para cada punto:

Tabla 1 - Grupo 1 de elastómeros

	S-SBR B1	S-SBR B2	Aplicable
Relación estireno/butadieno (cadena principal) en peso, %	19,0/81,0	19,6/80,4	De 5/95 a 50/150
Contenido de unidades de 1,2-vinilo, % <sup>(a)</sup>	64,1	63,7	De 8 a 80
Viscosidad de Mooney (MI 1+4 a 100 °C)	60,9	58,3	De 30 a 90
Peso molecular y polidispersión (SEC, PS patrones)	Pm = 412.000 Pd = 1,2	Pm = 432.000 Pd = 1,3	De 80.000 a 700.000 Pd = 1,05-4,0
Temperatura de transición vítrea, DSC, °C	- 25,4	-25,5	De -92 a -1,1
Estructura del elastómero principal cadena RMN <sup>1</sup> H	Copolímero Estadístico 1,3-butadieno-estireno; cadenas lineales	Copolímero Estadístico 1,3-butadieno-estireno; cadenas lineales	Micro-secuencias de un mismo mero que tiene menos de 10 unidades
Bloque con meros de butadieno al final de la cadena principal	Bloque con una media de 50 meros de butadieno por cadena, seguido de funcionalización	Bloque con una media de 150 meros de butadieno por cadena, seguido de funcionalización	De 5 a 250
Funcionalización $-\text{[Si}-(\text{CH}_3)_2\text{-O-]}_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$	Terminal con una media de 8,0 grupos por cadena incluyendo el grupo silanol	Terminal con una media de 5,0 grupos por cadena incluyendo el grupo silanol	De 1 a 500
DSC = Calorimetría diferencial de barrido SEC = Cromatografía de exclusión por tamaño PS = poliestireno <sup>(a)</sup> = basado en el contenido de dieno incorporado en el copolímero			

Tabla 2 - Grupo 2 de elastómeros

	S-SBR C1	S-SBR C2	Intervalo Aplicable
Relación estireno/butadieno (cadena principal) en peso, %	21,4/78,6	23,3/76,7	De 5/95 a 50/150
Contenido de unidades de 1,2-vinilicas, % <sup>(a)</sup>	62,8	61,0	De 8 a 80
Viscosidad de Mooney (MI 1+4 a 100 °C)	56,4	54,9	De 30 a 90
Peso molecular y polidispersión (SEC, PS patrones)	Pm = 352.000 Pd = 1,34	Pm = 358.000 Pd = 1,4	De 80.000 a 700.000 Pd = 1,05-4,0
Temperatura de transición vítrea, DSC, °C	- 24,7	-19,3	De -92 a 1
Estructura de la cadena principal RMN <sup>1</sup> H	Copolímero Estadístico 1,3-butadieno-estireno; cadenas lineales	Copolímero Estadístico 1,3-butadieno-estireno; cadenas lineales	Micro-secuencias de un mismo mero que tiene menos de 10 unidades

Bloque con meros de estireno al final de la cadena principal	Bloque con una media de 54 meros de estireno por cadena, seguido de funcionalización	Bloque con una media de 130 meros de estireno por cadena, seguido de funcionalización	De 5 a 250
Funcionalización $-\text{[Si}-(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$	Terminal con una media de 3,0 grupos por cadena incluyendo el grupo silanol	Terminal con una media de 3,0 grupos por cadena incluyendo el grupo silanol	De 1 a 500
DSC = Calorimetría diferencial de barrido SEC = Cromatografía de exclusión por tamaño PS = poliestireno (a) = basado en el contenido de dieno incorporado en el copolímero			

### El proceso de producción

5 Para la producción de estos elastómeros, es necesario emplear un proceso de polimerización que permita un control refinado de la estructura polimérica del producto final.

10 La polimerización aniónica y su característica de "polimerización en vivo", permite la obtención de polímeros con una arquitectura controlada. Debido a su gran versatilidad, se pueden obtener diversas estructuras poliméricas, permitiendo un gran control sobre la microestructura y la macroestructura del polímero, incluyendo la incorporación de grupos funcionales en las cadenas poliméricas.

El proceso requiere una inspección rigurosa de los materiales empleados para retirar cualesquiera impurezas que podrían actuar como agentes de terminación y/o perjudicar el control de la polimerización.

15 Los elastómeros citados en la presente invención se obtienen por medio del presente proceso de polimerización, de forma que el empleo de las condiciones de reacción diferenciales y los aditivos que se pretenden incorporar determinen las características del producto final.

20 El proceso de polimerización de estos elastómeros se puede llevar a cabo de forma continua o por lotes. No obstante, el proceso por lotes normalmente resulta preferido, ya que proporciona un mejor control sobre las variables que afectan a la arquitectura molecular del polímero.

25 Las reacciones de polimerización, en sentido estricto, se llevan a cabo empleando disolventes, preferentemente apolares, tales como ciclohexano o n-hexano, aunque también se pueden utilizar otros disolventes de la clase alifática. Los disolventes de la clase aromática, tales como tolueno, también se pueden emplear. No obstante, su uso se debe evitar ya que afecta negativamente a las cinéticas de las reacciones, resultan más difíciles de retirar y por restricciones de tipo ambiental.

30 Normalmente, el iniciador que se emplea en estas polimerizaciones es n-butil-litio aunque, en general, los compuestos del grupo de alquil-litio también se pueden emplear. Los ejemplos de grupos alquilo de estos iniciadores son: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-amilo, sec-amilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-dodecilo y octadecilo.

35 Más específicamente, los iniciadores son: n-butil litio, sec-butil litio, n-propil-litio, isobutil-litio, t-butil litio y amil-litio.

Los iniciadores de alquil-dilitio o incluso alquil-multi-litio, como se describen en las patentes WO 02/02063 y GB 2368069, también se pueden utilizar para la obtención de estos elastómeros.

40 Los monómeros de 1,3-butadieno y estireno se usan principalmente para la producción de estos elastómeros, aunque también se pueden emplear otros dienos conjugados y otros monómeros vinil-aromáticos.

45 De los dienos conjugados, aparte de 1,3-butadieno, existen: 2-alquil-1,3-butadieno, 2,3-dialquil-1,3-butadieno, 2-alquil-3-alquil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno. Igual que estireno, también se pueden emplear otros monómeros vinil-aromáticos, tales como alfa-metil-estireno, orto, meta y para-divinilbenceno, orto, meta y para-metilestireno, para-t-butil-estireno, vinil-tolueno, metoxiestireno, vinilmesitileno.

50 Para el control del contenido químico de las unidades 1,2-vinílicas del dieno incorporado en el copolímero, se utilizan sustancias polares que actúan como bases de Lewis, tales como N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina (TMEDA), tetrahidrofurano (THF) o ditetrahidrofurilpropano (DTHFP). También se puede utilizar una amplia gama de éteres y aminas, por ejemplo: éter dimetílico, éter dietílico, éter di-n-propílico, éter diisopropílico, éter di-n-butílico, dioxano, éter dimetílico de etilen glicol, éter dietílico de etilen glicol, éter dimetílico de dietilen glicol, éter dietílico de dietilen glicol, éter dimetílico de trietilen glicol, trimetil amina, trietil amina, N-metil morfolina, N-etil morfolina, N-fenil morfolina.

La funcionalización terminal de estos elastómeros se introduce con el objetivo de mejorar la interacción de las cadenas poliméricas con los refuerzos de los compuestos vulcanizados. Normalmente se introduce utilizando un agente de terminación funcionalizado, o por medio de la reacción entre los terminales activos de las cadenas poliméricas y los compuestos que presentan grupos funcionales deseables.

5 En principio, se puede incorporar una amplia variedad de funcionalizaciones, en estos elastómeros. Es preferible que estas funcionalizaciones se incorporen en al menos una de las extremidades de las cadenas poliméricas, o en ambas.

10 Por ejemplo, se puede introducir un grupo funcional por medio de la utilización de un iniciador funcionalizado, y el otro mediante la utilización de un agente de terminación, también funcionalizado, al final de las cadenas poliméricas. Los grupos pueden ser iguales o diferentes.

15 Es preferible que los grupos funcionales estén unidos directamente al bloque polimérico pequeño con una estructura diferenciada, en lugar de unirse a la parte de la cadena polimérica que tiene una distribución aleatoria de meros (cadena principal) ya que en esta posición, la interacción y/o la reacción con los refuerzos resulta favorable.

20 También es preferible que el bloque polimérico pequeño con estructura diferenciada permanezca en estrecha proximidad con esta región de la interacción entre los refuerzos y los grupos funcionales, es decir, preferentemente al final de las cadenas poliméricas.

25 Se sabe que una gran diversidad de compuestos se pueden utilizar para la funcionalización de los polímeros, tales como óxido de etileno, benzofenona, dióxido de carbono, dialquilaminobenzaldehído, disulfuro de carbono, alcóxidos, alquilfenoxisilanos, fenoxisilanos.

Las patentes EP 396780 y EP 849333 proporcionan ejemplos de compuestos y procesos que se pueden emplear con este objetivo.

30 Los grupos funcionales terminales de las cadenas poliméricas de estos elastómeros, son preferentemente del tipo –OH, –COOH, –COX, donde X es un halógeno, –SH, –CSSH, –NCO, amina, sililo, silanol o siloxano, así como también los grupos polisiloxano y siloxano o los grupos amina que contienen polisiloxano.

Algunos de estos grupos pueden representarse mejor por medio de las siguientes estructuras:

- 35
- Grupos amina:  $-N(R_1)_2$ ,  $-NR_1R_2$ ,  $-NHR_1$ ,  $-NH_2$ , en los que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes, pueden ser grupos alquilo, lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono;
  - Grupos sililo, silanol y siloxano:  $-SiH_2(OH)$ ,  $-S(R_1)_2(OH)$ ,  $SiH(OH)_2$ ,  $-SiR_1(OH)_2$ ,  $-Si(OH)_3$ ,  $-Si(OR_1)_3$ ,  $-(SiR_1R_2O)_x-R_3$ ,  $-Si(R_3)_{3-m}(X)_m$ , en los que X es halógeno, x es el número de unidades repetitivas entre 1 y 500, m es el número de grupos de sustitución, que puede variar de 0 a 3,  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes, y pueden ser grupos alcoxi o alquilo, lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, y  $R_3$  es H o alquilo, lineal o ramificado, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo mononuclear;
  - Grupos siloxano que contienen grupos amina, están representados por medio de la fórmula  $-A^1-Si(A^2-N(H)_k(R_1)_{2-k})_y(OR_1)_z(R_3)_{3-(y+z)}$ , en la que: k puede variar de 0 a 2, y puede variar de 1 a 3, y z puede variar de 0 a 2,  $0 \leq y+z \leq 3$ , siendo  $R_1$  y  $R_2$  iguales o diferentes, y puede ser grupos alquilo, lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, grupos arilo mononucleares,  $R_3$  es H o alquilo, lineal o ramificado, que tiene en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, grupos arilo mononucleares, y  $R_3$  es H o alquilo, lineal o ramificado, que tiene en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo mononuclear; y  $A^1$  y  $A^2$  son cadenas de hasta 12 átomos de carbono, lineales o ramificadas, preferentemente, alquilo, alilo o vinilo.
- 40
- 45
- 50

55 Para los elastómeros de la presente invención, se otorga uso preferencial a hexametilciclotrisiloxano (D3), que permite la incorporación terminal de las secuencias continuas del grupo funcional  $-[Si(CH_3)_2-O-]$ , con diferente longitud, y un grupo terminal de silanol  $-Si(CH_3)_2-OH$ .

60 Como se ha comentado previamente, estos elastómeros se obtienen por medio del proceso de polimerización aniónica en solución. La utilización de este proceso de polimerización requiere que todos los materiales empleados estén desprovistos de impurezas que puedan perjudicar en modo alguno el resultado final de la polimerización, tal como humedad o agentes de transferencia de cadena.

La invención usa un método de polimerización dividido en etapas secuenciales, que permite un control grande de la arquitectura polimérica.

65 En la primera etapa, la copolimerización aleatoria de la cadena principal se lleva a cabo, en un reactor apropiado, implicando los monómeros seleccionados. Normalmente, se emplean un monómero con una estructura de vinilo

- aromático (por ejemplo, estireno) y un dieno conjugado (por ejemplo, 1,3-butadieno) en las proporciones apropiadas. La relación en porcentaje en peso entre estos monómeros varía dentro del intervalo de un 5 % a un 50 % para el monómero aromático de vinilo y de un 50 % a un 95 % para el dieno conjugado. Más específicamente, adopta un contenido químico dentro del intervalo de un 15 % a un 40 % en peso para el monómero aromático de vinilo, y dentro del intervalo de un 60 % a un 85 % en peso para el dieno conjugado, para estos copolímeros.
- La reacción de copolimerización se lleva a cabo en un disolvente apolar apropiado, normalmente usando ciclohexano o n-hexano.
- El porcentaje de la relación en peso de monómeros/disolvente se controla para garantizar que el contenido químico de los sólidos totales al final de la reacción se encuentre dentro del intervalo de un 8 % a un 30 %. Más específicamente, se emplea un intervalo de sólidos totales dentro de los valores de un 10 % a un 18 %, incluso más específicamente, resulta deseable que el contenido químico de los sólidos de estas reacciones esté entre un 12 % y un 16 %.
- Para el inicio de estas reacciones, se emplean compuestos organometálicos de litio. N-butil litio es el iniciador preferido, debido a su actividad apropiada con la copolimerización de 1,3-butadieno-estireno y su mayor disponibilidad comercial.
- La cantidad empleada de este iniciador está relacionada con la masa total de los monómeros empleados en la reacción y el peso molecular final deseado para el copolímero.
- También se usa un aditivo polar en esta etapa de la copolimerización, que actúa como base de Lewis, que se añade al medio de reacción, antes del comienzo de la reacción. Su función es aumentar el contenido químico de las unidades 1,2-vinílicas de las cadenas poliméricas. Estos copolímeros presentan un contenido químico de unidades 1,2-vinílicas dentro del intervalo de un 8 % a un 80 %, considerando el total del dieno incorporado con el copolímero.
- Resulta deseable que el contenido químico de las unidades 1,2-vinílicas esté dentro del intervalo de un 10 % a un 70 %. Más específicamente, se prefiere un contenido químico de unidades 1,2-vinílicas entre 55 % y 65 %.
- Este aditivo no se consume durante la copolimerización y la cantidad utilizada depende de la relación molar apropiada con la cantidad de iniciador empleada. Esta relación se escoge para permitir un mejor control de las cinéticas de reacción, así como también de la microestructura del dieno incorporado con el copolímero.
- La reacción de copolimerización, en sentido estricto, se logra dentro de un intervalo de temperatura entre 35 °C y 120 °C. Más específicamente, la copolimerización se logra entre 40 °C y 90 °C. Incluso más específicamente, la copolimerización se logra entre 50 °C y 80 °C, lo cual se mantiene hasta la conversión total de los monómeros, que normalmente tiene lugar entre 30 y 45 minutos. El control de la temperatura durante esta etapa es fundamental para la obtención del contenido químico deseado de unidades 1,2-vinílicas, que varía dependiendo de la temperatura de la reacción.
- La presión del reactor durante esta etapa varía normalmente dentro del intervalo de 2 kgf/cm<sup>2</sup> a 6 kgf/cm<sup>2</sup>.
- Una vez que se ha logrado la conversión total de los comonómeros en la primera etapa, en una segunda etapa se añade(n) una determinada cantidad de monómero(s) que formará el bloque terminal pequeño de las cadenas poliméricas principales.
- Esta adición se lleva a cabo sobre las cadenas aniónicas activas del copolímero, dentro del intervalo de temperatura entre 55 °C y 90 °C. Más específicamente, tiene lugar dentro del intervalo de temperatura entre 60 °C y 75 °C, estando la presión del reactor dentro del intervalo de 2 kgf/cm<sup>2</sup> a 6 kgf/cm<sup>2</sup>.
- El medio de reacción se mantiene en estas condiciones hasta la conversión total del(de los) monómero(s) añadido(s), que normalmente tiene lugar entre 10 y 20 minutos.
- Una vez que se logra la conversión total del(de los) monómero(s), en una tercera etapa, se añade el compuesto que funcionaliza el copolímero con las cadenas aniónicas todavía activas, que ahora incorporan un bloque terminal pequeño con una estructura diferenciada de la cadena principal, dentro del intervalo de temperatura entre 60 °C y 80 °C, y el mismo intervalo de presión empleado en la etapa anterior.
- Preferentemente, se emplea hexametilciclotrisiloxano (D<sub>3</sub>) como agente de funcionalización. Este compuesto cíclico permite, por medio de la apertura de su anillo, la incorporación de las secuencias continuas del grupo funcional de siloxano (–[–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–O–]–).





copolimerización se llevó a cabo semi-adiabáticamente, con la temperatura entre 50 °C y 70 °C, hasta la conversión total de los monómeros.

5 En la segunda etapa, se añadieron 9,3 g de estireno al reactor. Este monómero reacciona con las cadenas aniónicas activas del medio de reacción, formando un bloque pequeño de poliestireno en el extremo de las cadenas. Esta etapa de polimerización de estireno se logró con la temperatura entre 70 °C y 80 °C, hasta la conversión total del monómero.

10 Posteriormente, en una tercera etapa, se añadieron 0,3 g de hexametildiclotrisiloxano (D<sub>2</sub>), que reacciona con los terminales aniónicos activos de las cadenas poliméricas, formando una secuencia de grupos funcionales de siloxano. Esta tercera etapa se llevó a cabo con la temperatura entre 70 °C y 80 °C, durante un período de 15 a 20 minutos.

15 Finalmente, en la última etapa, se añadieron 0,3 g de alcohol cetílico, para desactivar todos los terminales aniónicos, formando el grupo terminal de silanol en las cadenas poliméricas. Esta etapa duró 10 minutos y se llevó a cabo con la temperatura entre 70 °C y 80 °C.

El elastómero obtenido de este modo, y todavía en solución, se estabilizó posteriormente con la adición de 0,7 g del trionilfenilfosfito de antioxidante y 0,4 g de 3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnato de octadecilo de antioxidante.

20 Se recuperó el elastómero producido por medio de secado mediante evaporación del disolvente de la solución polimérica en un horno abierto, calentado a 100 °C.

25 La viscosidad de Mooney (MI1+4 a 100 °C) del elastómero de producto fue de 55. El contenido químico total de estireno en el copolímero fue de un 23,3 % y el contenido químico de las unidades 1,2-vinílicas, basado en el 1,3-butadieno incorporado fue de un 61,0 %. Ambos resultados se obtuvieron usando espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H.

30 El peso molecular y la polidispersión del elastómero se determinaron por medio de Cromatografía de Exclusión por Tamaño, basado en los patrones de poliestireno, proporcionando los valores P<sub>m</sub> = 358.000 g/mol; M<sub>n</sub> = 260.000 g/mol y pd = 1,3, respectivamente.

Para obtener los resultados de caracterización de este elastómero, se adoptaron los mismos procedimientos y métodos analíticos usados en el ejemplo 1.

35 En la Tabla 4, se presentan los resultados de las caracterización de este elastómero.

Tabla 4

Elastómero	S-SBR Ejemplo 02
Viscosidad de Mooney (MI1+4) a 100 °C	55
Contenido total de estireno, en el copolímero, % en peso, RMN <sup>1</sup> H	23,3
Contenido de unidades 1,2-vinílicas, % <sup>(a)</sup>	61,0
Bloque con meros de butadieno en el extremo de la cadena principal	Media de 130 meros por cadena polimérica
Funcionalización $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$	Media de 3 grupos por cadena polimérica, incluyendo el grupo terminal de silanol
<sup>(a)</sup> = basado en el contenido de dieno incorporado en el copolímero	

#### Preparación de los compuestos vulcanizados y sus propiedades

40 Para una mejor evaluación de las propiedades de estos elastómeros, es necesario someterlos a ensayo en los compuestos vulcanizados empleados en la producción de neumáticos.

45 La preparación de estos compuestos sigue los métodos convencionales. Los diferentes componentes se mezclan en distintas etapas, en el equipo apropiado, seguido de la etapa final de vulcanizado, en la que tiene lugar las conexiones reticuladas que proporcionan la forma final.

50 En la receta de preparación de estos compuestos, así como los elastómeros a someter a ensayo, están otros elastómeros tales como caucho natural (NR) y polibutadieno (BR). Existen también otros componentes importantes, tales como cargas, entre ellas sílice, aceites, aceleradores, antiozonantes, antioxidantes, ácido esteárico, plastificantes, así como también un sistema de vulcanizado, que consiste básicamente en azufre o compuestos que producen azufre durante la etapa de vulcanizado.

Para comparar los resultados, se preparó un compuesto vulcanizado, usando un elastómero de referencia.

55

Los materiales usados en la preparación de los compuestos vulcanizados que contienen los elastómeros de la presente invención y el compuesto de referencia se presentan en las Tablas 6 y 9.

Los compuestos vulcanizados se prepararon de la siguiente forma:

En la primera etapa, se mezclaron todos los componentes en un mezclador tangencial de laboratorio, excepto los que pertenecían al sistema de vulcanizado. Una vez que se obtuvo la pre-mezcla, se añadieron los componentes del sistema de vulcanizado. La mezcla final, que contiene todos los componentes requeridos, se procesó después en un extrusor y se convirtió en la pre-forma de una banda de rodadura, usada para la producción de neumáticos.

Tras el vulcanizado a temperaturas y presiones elevadas, se prepararon las muestras de ensayo para posteriormente determinar las propiedades típicas de los compuestos vulcanizados. Los resultados se usan como indicadores de rendimiento final de estos materiales.

Se emplearon los siguientes métodos de ensayo para evaluar las propiedades de los compuestos:

- Dureza de Shore A, a temperatura ambiente y a 70 °C norma DIN 53 505;
- Resiliencia de rebote, a temperatura ambiente y a 70 °C, norma DIN 53 512;
- Resistencia a la tracción, a temperatura ambiente, norma DIN 53 504;
- Estiramiento hasta rotura, a temperatura ambiente, norma DIN 53 504;
- Módulo de tensión a un estiramiento de un 100 % y un 300 %, a temperatura ambiente, norma DIN 53 504;
- Tan delta a 0° C medido usando una deformación dinámica con una amplitud de un 0,2 %, con un 10 % de pre-deformación, a una frecuencia de 10 Hz;
- Módulo de almacenamiento medio E', con la temperatura de -25 °C a -5 °C, norma DIN 53 513, usando una deformación con una amplitud de un 0,2 %, con un 10 % de pre-deformación, a una frecuencia de 10 Hz;

### Ejemplo 3

Se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizados con los elastómeros del grupo 1.

Los elastómeros del grupo 1 son de tipo S-SBR. Sus principales cadenas poliméricas tienen una distribución aleatoria en sus meros constituyentes y una microestructura controlada, que contiene un bloque terminal de polibutadieno, seguido de una secuencia continua del grupo funcional de siloxano ( $-\text{[Si(CH}_3)_2\text{-O-]--}$ ) y una terminación de silanol ( $-\text{Si(CH}_3)_2\text{-OH}$ ).

En Tabla 5, se presentan las principales características de estos elastómeros.

Tabla 5

Elastómero	Composición S-SBR	Bloque de polibutadieno	Funcionalización Terminal
A <sub>2</sub> (referencia)	21,0 % de estireno; 63,0 % de 1,2-vinilo <sup>(a)</sup>	No presente	Grupos siloxano y Silanol terminal
B <sub>1</sub>	19,0 % de estireno; 64,1 de 1,2-vinilo <sup>(a)</sup>	Bloque con una media de 50 meros de butadieno por cadena	Siloxano con una media de 8,0 grupos por cadena que incluyen un grupo terminal de silanol
B <sub>2</sub>	19,6 % de estireno; 63,7 de 1,2-vinilo <sup>(a)</sup>	Bloque con una media de 150 meros de butadieno por cadena	Siloxano con una media de 5,0 grupos por cadena que incluyen un grupo terminal de silanol

<sup>(a)</sup> = basado en el contenido del dieno incorporado en el copolímero en el que, A<sub>2</sub> es el elastómero usado como referencia en los ensayos comparativos, que tiene una composición similar a los elastómeros B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>. No obstante, no tiene un bloque de polibutadieno en el extremo de las cadenas poliméricas, y se funcionaliza con el siloxano terminal y los grupos silanol, como se describe en la patente EP 110998.

Se prepararon los elastómeros B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> como se describe en el ejemplo 1, realizando los ajustes en las cantidades de los materiales empleados, según se requiera.

La receta usada para la preparación de los compuestos vulcanizados, usando los elastómeros A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>, se presenta en la Tabla 6.

Las cantidades relativas de los componentes se expresan como porcentaje de caucho, o pcb.

Tabla 6

Componentes, pcb	Compuestos vulcanizados					
	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> -BR	B <sub>1</sub> -BR	B <sub>2</sub> -BR
A <sub>2</sub> (referencia)	100	-	-	50	-	-
B <sub>2</sub>	-	-	100	-	-	50
B <sub>1</sub>	-	100	-	-	50	-
BR	-	-	-	50	50	50
Sílice	95	95	95	95	95	95
Aceite	35	35	35	45	45	45
6PPQ	2	2	2	2	2	2
TMQ	2	2	2	2	2	2
Antiozonante (cera)	2	2	2	2	2	2
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Silanol	8,075	8,075	8,075	6,650	6,650	6,650
DPG	2	2	2	2	2	2
CBS	2	2	2	1,6	1,6	1,6
Azufre	2	2	2	2	2	2

En la que: BR = caucho de polibutadieno;  
 6PPD = N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina;  
 TMQ = 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina  
 DPG = N,N-difenilguanidina  
 CBS = benzotriazol-2-ciclohexilsulfenamida;  
 Aceite = Tipo TDAE (Extracto Aromático Destilado y Tratado);  
 Sílice = VN-, Degusa AG, Alemania, área superficial: 175 m<sup>2</sup>/g, CTAB 160 m<sup>2</sup>/g;  
 Silanol (reactivo de funcionalización) = SILIQUEST A 1589, General Electric, EE.UU.

En la Tabla 7, se presentan los resultados obtenidos en los ensayos anteriormente mencionados para los diferentes compuestos preparados.

5

Tabla 7

Propiedad medida	Compuestos vulcanizados					
	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> -BR	B <sub>1</sub> -BR	B <sub>2</sub> -BR
Dureza de Shore A a temperatura ambiente	68,3	69,8	70,7	62,8	63,6	63,1
Dureza de Shore A, 70 °C	65,0	66,6	67,6	59,0	59,9	59,3
Resiliencia de rebote, % a temperatura ambiente	15,0	14,9	14,5	32,2	32,4	32,7
Resiliencia de rebote, % a 70 °C	50,4	48,9	48,9	46,9	44,9	45,5
Resistencia de tracción, MPa a temperatura ambiente	14,8	14,7	13,1	14,8	14,1	14,3
Estiramiento hasta rotura, % a temperatura ambiente	325	340	309	578	577	576
Tensión, MPa a una deformación de 100 %	3,18	3,26	3,26	1,66	1,79	1,78
Tensión, MPa a una deformación de 300 %	14,97	13,96	14,46	6,30	6,22	6,29
E', MPa con temperatura entre (-25 °C a -5 °C)	630	451	449	35	32	33

10 La medición del módulo de almacenamiento E', con la temperatura entre -25 °C y -5 °C, se puede considerar como un indicador de rendimiento para la resistencia al deslizamiento en hielo. Una reducción en los valores de E' indica una mejora de esta propiedad.

En la Tabla 7, se puede observar que tanto los compuestos vulcanizados B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>, comparados con el compuesto de referencia A<sub>2</sub>, como los compuestos vulcanizados B<sub>1</sub>-BR y B<sub>2</sub>-Br, en comparación con el compuesto de referencia A<sub>2</sub>-BR, presentan valores más bajos del módulo de almacenamiento E', lo que indica una mejora significativa de la resistencia al deslizamiento en hielo.

5 La resiliencia de rebote a temperatura ambiente se puede usar como indicador de la resistencia al deslizamiento en húmedo, donde los valores más bajos indican una mejora de esta propiedad.

10 La comparación de los resultados obtenidos para esta propiedad, entre los compuestos anteriormente mencionados y sus respectivas referencias, indica que permanecen prácticamente inalterados, y que el rendimiento de estos compuestos, en relación con la resistencia al deslizamiento en húmedo, se mantiene.

15 Los elastómeros de la presente invención, que tienen cadenas poliméricas principales con una distribución aleatoria de sus meros constituyentes y una microestructura controlada, que contiene un bloque terminal de polibutadieno, seguido de una secuencia continua del grupo funcional de siloxano (--[Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O]—y una terminación de silanol (--[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH), posibilitan la obtención de los compuestos vulcanizados elastoméricos, que tienen la ventaja de presentar una mejora significativa de la resistencia al deslizamiento en hielo, sin perjudicar a la resistencia de deslizamiento en húmedo. Ambas propiedades resultan deseables en los neumáticos de alto rendimiento.

20 Ejemplo 4

Se prepararon los compuestos vulcanizados elastoméricos con elastómeros del grupo 2.

25 Los elastómeros del grupo 2 son del tipo S-SBR. Sus principales cadenas poliméricas tienen una distribución aleatoria en sus meros constituyentes y una microestructura controlada, que contiene un bloque terminal de poliestireno, seguido de una secuencia continua de un grupo funcional de siloxano (--[Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O]—y una terminación de silanol (--[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH).

30 En la Tabla 8 se presentan las características de estos elastómeros.

Tabla 8

Elastómero	Composición de SBR	Bloque de poliestireno	Funcionalización terminal
A <sub>1</sub> (referencia)	21,0 % de estireno; 63,0 % de 1,2-vinilo <sup>(a)</sup>	No presente	Grupos terminales amina
C <sub>1</sub>	21,4 % de estireno; 62,8 % de 1,2-vinilo <sup>(a)</sup>	Bloque con una media de 54 meros de estireno por cadena	Siloxano con una media de 3,0 grupos por cadena incluyendo un grupo terminal silanol
C <sub>2</sub>	23,3 % de estireno; 61,0 % de 1,2-vinilo <sup>(a)</sup>	Bloque con una media de 130 meros de estireno por cadena	Siloxano con una media de 3,0 grupos por cadena incluyendo un grupo terminal silanol
<sup>(a)</sup> = basado en el contenido del dieno incorporado en el copolímero en el que, A <sub>1</sub> es el elastómero usado como referencia en los ensayos comparativos, que tiene una composición similar a los elastómeros C <sub>1</sub> y C <sub>2</sub> . No obstante, no tiene un bloque de polibutadieno en el extremo de las cadenas poliméricas, y se funcionaliza terminalmente con los grupos amina.			

35 Los elastómeros C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> se prepararon como se describe en el ejemplo 2, con ajustes realizados en las cantidades de los materiales empleados, según se requiera.

La receta usada para la preparación de los compuestos vulcanizados, usando los elastómeros A<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> se presenta en la Tabla 9.

40 Las cantidades relativas de los componentes de la receta se expresan como porcentaje de caucho, o pcb.

Tabla 9

Componentes, pcb	Compuestos vulcanizados						
	A <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> -NR	C <sub>2</sub> -NR	C <sub>1</sub> -BR	C <sub>2</sub> -BR
NR	-	-	-	50	50	-	-
BR	-	-	-	-	-	50	50
A <sub>1</sub> (referencia)	100	-	-	-	-	-	-
C <sub>1</sub>	-	100	-	50	-	50	-

C <sub>2</sub>	-	-	100	-	50	-	50
Sílice	95	95	95	95	95	95	95
Aceite	35	35	35	35	35	35	35
6PPD	2	2	2	2	2	2	2
TMQ	2	2	2	2	2	2	2
Antiozonante (Cera)	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	2	2	2	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	3	3	3	3
Silanol	9	8	8	8	8	8	8
DPG	2	2	2	2	2	2	2
CBS	2	2	2	2	2	2	2
Azufre	2	2	2	2	2	2	2

En la que: NR = caucho natural;  
 BR = poli(caucho de butadieno);  
 6PPD = N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina;  
 TMQ = 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina;  
 DPG = N,N-difenilguanidina;  
 CBS = benzotriazol-2-ciclohexilsulfenamida;  
 Aceite = Tipo TDAE (Extracto Aromático Destilado y Tratado);  
 Silanol = reactivo de funcionalización SILQUEST A-1589, General Electric, EE.UU.  
 Sílice = VN3, Degussa AG, Alemania, área superficial: 175 m<sup>2</sup>/g, CTAB 160 m<sup>2</sup>/g;

En la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos anteriormente mencionados para los diferentes compuestos preparados.

5

Tabla 10

Propiedad medida	Compuestos vulcanizados						
	A <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> -NR	C <sub>2</sub> -NR	C <sub>1</sub> -BR	C <sub>2</sub> -BR
Dureza de Shore A a temperatura ambiente	75,3	73,5	76,5	72,8	72,5	72,1	71,8
Dureza de Shore A, 70 °C	70,4	70,5	70,0	69,2	67,9	69,3	68,1
Resiliencia de rebote, % a temperatura ambiente	15,6	14,9	13,3	22,0	19,3	32,2	28,6
Tan delta a 0 °C	0,540	0,554	0,576	0,365	0,384	0,276	0,289
Tensión, MPa a una deformación de 100 %	3,60	3,50	3,62	2,49	2,37	2,61	2,47
Resiliencia de rebote, % a 70 °C	42,5	44,4	37,0	44,9	40,9	47,7	43,9

10

La medición de la resiliencia de rebote a temperatura ambiente y tan delta a 0 °C son indicadores convencionales de la resistencia al deslizamiento en húmedo. Existe siempre una mejora del rendimiento de esta propiedad cuando los valores para la resiliencia de rebote a temperatura ambiente se reducen y los valores para tan delta a 0 °C aumentan.

15

Los resultados presentados en la Tabla 10 indican una mejora de esta propiedad, para los compuestos vulcanizados C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, cuando se comparan con el compuesto de referencia A<sub>1</sub>, ya que tanto C<sub>1</sub> como C<sub>2</sub> tienen resiliencias de rebote reducidas a temperatura ambiente, y un aumento de los valores de tan delta a 0 °C.

20

La combinación de las mediciones de la resiliencia de rebote a 70 °C y la tensión a una deformación de 100 % se usan para una evaluación del rendimiento de manejo de un neumático. La disminución de los valores de la resiliencia de rebote a 70 °C indica una mejora del rendimiento de manejo del neumático, y con ello un aumento de los valores de la tensión a un 100 % de deformación.

25

A partir de la comparación entre los resultados de los compuestos vulcanizados C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> con relación al compuesto de referencia A<sub>1</sub>, se puede apreciar que los valores de la resiliencia de rebote a 70 °C y la tensión a un 100 % de deformación, únicamente presentan variaciones discretas, indicando que el rendimiento de manejo permanece inalterado.

Los elastómeros de la presente invención, que tienen cadenas poliméricas con una distribución aleatoria en sus meros constituyentes y una microestructura controlada, que contienen un bloque de poliestireno, seguido de una secuencia continua del grupo funcional de siloxano (–[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O]–) y una terminación de silanol (–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH),

posibilitan la obtención de compuestos vulcanizados elastoméricos, que tienen la ventaja de combinar propiedades tales como buen rendimiento en cuanto a resistencia al deslizamiento en húmedo, sin afectar al rendimiento de manejo. Estas propiedades resultan deseables en los neumáticos de alto rendimiento.

## REIVINDICACIONES

1. Copolímero de 1,3-butadieno-estireno que contiene en su cadena principal un segmento aleatorio, seguido de un bloque homopolimérico o copolimérico, que tiene una estructura diferente a la cadena principal funcionalizada, **caracterizado por** comprender la siguiente estructura:



en la que

A representa las cadenas principales de un polímero, formado por medio de copolimerización entre uno o más dienos conjugados con uno o más monómeros que tienen una estructura de vinilo aromático, que tiene una distribución aleatoria de sus meros constitutivos, estructura lineal o ramificada, y un contenido controlado de unidades 1,2-vinílicas, basado en el dieno conjugado incorporado, en donde uno o más dienos conjugados comprenden 1,3-butadieno y dichos uno o más monómeros que tienen estructura de vinilo aromático comprenden estireno;

B representa un bloque homopolimérico o copolimérico con una estructura diferenciada de la cadena principal, que comprende copolimerización de dos o más dienos conjugados, o copolimerización de dos o más monómeros con estructura de vinilo aromático, o copolimerización de uno o más dienos conjugados con uno o más monómeros que tienen estructura de vinilo aromático, incluyendo las posibles microestructuras diferentes para el(los) dieno(s) empleado(s), con la condición de que la estructura final del bloque sea diferente de la cadena principal; y

F es un grupo terminal funcional de las cadenas poliméricas de tipo -OH, -COOH, -COX, en donde X es halógeno, -SH, -CSSH, -NCO, amina, sililo, silanol o siloxano, además de grupos polisiloxano y siloxano o polisiloxano que contienen grupos amina; y siendo preferentemente:

Grupos amina:  $-N(R_1)_2$ ,  $-NR_1R_2$ ,  $-NHR_1$ ,  $-NH_2$ , en los que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes, pueden ser alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono;

Grupos sililo, silanol y siloxano:  $-SiH_2(OH)$ ,  $-S(R_1)_2(OH)$ ,  $SiH(OH)_2$ ,  $-SiR_1(OH)_2$ ,  $-Si(OH)_3$ ,  $-Si(OR_1)_3$ ,  $-(SiR_1R_2O)_x-R_3$ ,  $-Si(R_3)_{3-m}(X)_m$ , en los que X es halógeno, x es el número de unidades repetitivas entre 1 y 500, m es el número de grupos de ligando, que varía de 0 a 3,  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes, y pueden ser alcoxi o alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, y  $R_3$  es H o alquilo, lineal o ramificado, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo mononuclear;

Grupos siloxano que contienen grupos amina, están representados por medio de la fórmula  $-A^1-Si(A^2-N(H)_k(R_1)_{2-k})_y(OR_1)_z(OR_3)_{3-(y+z)}$ , en la que: k puede variar de 0 a 2, y puede variar de 1 a 3, y z puede variar de 0 a 2, y  $0 \leq y+z \leq 3$ , siendo  $R_1$  y  $R_2$  iguales o diferentes, y pueden ser alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, grupos arilo mononucleares,  $R_3$  es H o alquilo, lineal o ramificado, que tiene en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo mononuclear, y  $A^1$  y  $A^2$  son cadenas de hasta 12 átomos de carbono, lineales o ramificadas, preferentemente alquilo, alilo o vinilo.

**caracterizado por** el hecho de que el elastómero presenta una composición en porcentaje en peso/peso en su cadena principal que varía respectivamente de un 5 % a un 50 % para el monómero vinílico aromático y de un 50 % a un 95 % para el dieno conjugado.

2. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** uno o más dienos conjugados con uno o más monómeros que tienen una estructura de vinilo aromático en la que los dienos conjugados están seleccionados entre 1,3-butadieno, 2-alquil-1,3-butadieno, 2,3-dialquil-1,3-butadieno, 2-alquil-3-alquil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno y los monómeros vinílicos aromáticos están seleccionados entre estireno, alfa-metil-estireno, orto, meta y para divinilbenceno, orto, meta y para-metilestireno, para-t-butil-estireno, vinil-tolueno, metoxiestireno, vinilmesitileno, entre otros.

3. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por** bloques poliméricos pequeños que tienen una estructura diferenciada, ubicada en el extremo de las cadenas poliméricas cuya longitud varía entre 5 y 250 meros.

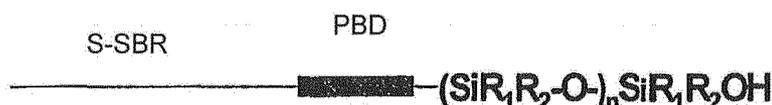
4. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por** grupos terminales funcionales de las cadenas poliméricas seleccionados de  $-[Si(R_1R_2)-O]_n-Si(R_1R_2)-OH$ , en donde  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes, y pueden ser alcoxi o alquilo, lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o vinilo, que tienen en cada caso de 1 a 20 átomos de carbono, y n representa el número de unidades del grupo siloxano funcional antes de un grupo silanol terminal.

5. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por** una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) que varía de 30 a 90, un peso molecular medio que varía de 80.000 a 700.000, con una polidispersión que varía de 1,05 a 4,0, como se determina por medio de Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC).

6. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por** una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) que varía de -92 °C a 1 °C, preferentemente entre -50 °C y 0 °C, como se determina por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

7. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** la siguiente estructura:

10

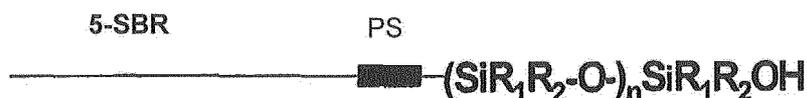


en la que

15 S-SBR representa una cadena copolimérica de 1,3-butadieno-estireno;  
 $R_1$  y  $R_2 = \text{CH}_3$ ;  
 PBD = bloque de polibutadieno en el que el número de meros varía de 5 a 250 unidades; preferentemente entre 10 y 200 unidades y más preferentemente entre 20 y 180 unidades;  
 $n$  = número de unidades de siloxano, que varía entre 1 y 500.

20

8. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** la siguiente estructura:



en la que

25 S-SBR representa una cadena copolimérica de 1,3-butadieno-estireno;  
 $R_1$  y  $R_2 = \text{CH}_3$ ;  
 PS = bloque de poliestireno en el que el número de meros varía de 5 a 250; preferentemente entre 10 y 200 unidades y más preferentemente entre 20 y 180 unidades;  
 $n$  = número de unidades de siloxano, que varía entre 1 y 500.

30

9. Un proceso para preparar un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por** comprender las etapas de:

- 35
- una primera etapa de copolimerización aleatoria que corresponde a un monómero de estructura de vinilo aromático y un dieno conjugado con una relación en porcentaje que varía entre monómeros de un 5 % a un 50 % en peso/peso para el monómero de vinilo aromático, y que varía de un 50 % a un 95 % en peso/peso para el dieno conjugado;
  - 40 • una segunda etapa de adición de una determinada cantidad del(de los) monómero(s) en un intervalo de temperatura de 55 °C y 90 °C, variando la presión del reactor desde 1,96 bares (2 kgf/cm<sup>2</sup>) hasta 5,88 bares (6 kgf/cm<sup>2</sup>);
  - una tercera etapa de adición de un compuesto de funcionalización del copolímero en un intervalo de temperatura entre 60 °C y 80 °C, en el mismo intervalo de presión que se usa en la etapa anterior; y
  - 45 • una etapa de estabilización que comprende la adición de los antioxidantes trionilfenilfosfito y 3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnato de octadecilo.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por** el hecho de que en la etapa de copolimerización la relación en porcentaje entre estos monómeros varía de un 15 % a un 40 % en peso/peso del monómero de vinilo aromático y de un 60 % a un 85 % en peso/peso del dieno conjugado.

50

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por** el hecho de que el disolvente empleado en la etapa de copolimerización pertenece a la clase de los alifáticos, es preferentemente uno entre ciclohexano y n-hexano.

55 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por** el hecho de que en la etapa de copolimerización la relación en porcentaje en peso/peso de monómeros/disolvente corresponde a un contenido de sólidos entre un 8 % y un 30 % en peso/peso.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por** el hecho de que la etapa de copolimerización emplea un iniciador organometálico de litio que comprende al menos uno entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-amilo, sec-amilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-dodecilo, octadecilo e isobutil litio.
- 5
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por** el hecho de que la etapa de copolimerización tiene lugar a una temperatura de entre 35 °C y 120 °C.
- 10
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por** el hecho de que el tiempo de reacción de la etapa de formación de bloques que tiene una estructura diferente de la cadena principal varía entre 10 y 20 minutos.
16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado por** el hecho de que la etapa de funcionalización de elastómero ocurre en un tiempo de reacción que varía entre 15 y 20 minutos.