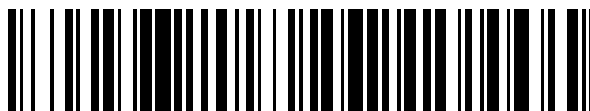


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 133**

51 Int. Cl.:

C08F 36/06 (2006.01)

C08F 12/08 (2006.01)

C08F 36/08 (2006.01)

C08F 4/46 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2013 PCT/EP2013/065399**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15010710**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2013 E 13741711 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 3024855**

54 Título: **Iniciadores de la polimerización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:
TRINSEO EUROPE GMBH (100.0%)
Zugerstrasse 231
8810 Horgen, CH

72 Inventor/es:
THIELE, SVEN K. H.;
DÖRING, CHRISTIAN;
RÖSSLE, MICHAEL y
HEIDENREICH, DANIEL

74 Agente/Representante:
PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 635 133 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

Iniciadores de la polimerización

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a los iniciadores de la polimerización y a su preparación. La invención también se refiere a los polímeros, incluyendo los polímeros modificados (es decir, modificados en el extremo de la cadena), preparados con los iniciadores de la invención y a composiciones poliméricas fabricadas a partir de las mismas. La invención se refiere además al uso de estas composiciones en la preparación de composiciones vulcanizadas y artículos preparados a partir de esas composiciones. Las composiciones poliméricas son útiles para la preparación de composiciones elastoméricas vulcanizadas que presentan una pérdida relativamente baja de histéresis, unas buenas propiedades de agarre y una resistencia elevada a la abrasión. Dichas composiciones son útiles en muchos artículos, incluyendo bandas de rodadura de neumáticos que presentan una baja acumulación de calor, baja resistencia a la rodadura y una elevada resistencia a la abrasión, junto con un buen equilibrio de otras propiedades físicas y químicas deseables, por ejemplo, buen agarre en mojado, agarre en hielo, resistencia a la tracción y excelente procesabilidad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El aumento del precio del petróleo y una legislación nacional que demanda la reducción de emisiones de dióxido de carbono en los automóviles ha obligado a los productores de neumáticos y caucho a producir unos neumáticos "eficientes" y, por consiguiente, que ahorren combustible. Un enfoque general para obtener unos neumáticos eficientes es producir unas formulaciones de neumáticos que presentan una pérdida de histéresis reducida. Una fuente importante de histéresis en los polímeros elastoméricos vulcanizados se atribuye a los extremos de la cadena libres del polímero, es decir, la sección de la cadena de polímero elastomérico entre el último reticulado y el extremo de la cadena del polímero. Este extremo libre del polímero no participa en el proceso eficiente de recuperación elástica y, como resultado de ello, la energía transmitida a esta sección del polímero se pierde. Esta energía disipada conduce a una histéresis pronunciada bajo una deformación dinámica. Otra fuente de histéresis en los polímeros elastoméricos vulcanizados se atribuye a una distribución insuficiente de las partículas de relleno en la composición polimérica elastomérica vulcanizada. La pérdida de histéresis de un polímero elastomérico reticulado está relacionada con su valor de $\tan \delta$ a 60°C (ver ISO 4664-1:2005; Caucho, vulcanizado o termoplástico; determinación de las propiedades dinámicas - parte 1: Directrices generales). En general, se prefieren las composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas que presentan valores de $\tan \delta$ relativamente pequeños a 60°C ya que presentan una pérdida de histéresis inferior. En el producto neumático final esto se traduce en una resistencia a la rodadura inferior y una mejor economía del combustible.

Está ampliamente aceptado que se puede fabricar un neumático con una baja resistencia a la rodadura a costa de un deterioro de las propiedades de agarre en mojado. Por ejemplo, si, en una solución de caucho de estireno-butadieno aleatoria (SSBR aleatoria), la concentración de la unidad de poliestireno se reduce en relación con la concentración total de la unidad de polibutadieno, y la concentración de la unidad de 1,2-polibutadieno se mantiene constante, la temperatura de la transición vítrea de la SSBR se reduce y, como resultado, se reducen tanto el $\tan \delta$ a 60 °C como el $\tan \delta$ a 0°, lo que corresponde generalmente a una mejora en la resistencia a la rodadura y un deterioro del rendimiento de agarre en mojado del neumático. De forma similar, si, en una SSBR aleatoria, la concentración de la unidad de 1,2-polibutadieno se reduce en relación con la concentración total de la unidad de polibutadieno, y la concentración de la unidad de poliestireno se mantiene constante, la temperatura de la transición vítrea de la SSBR se reduce y, como resultado, se reducen tanto el $\tan \delta$ a 60 °C como el $\tan \delta$ a °C, lo que equivale generalmente a una mejora en la resistencia a la rodadura y un deterioro del rendimiento de agarre en mojado del neumático. Por consiguiente, cuando se evalúe correctamente el rendimiento del caucho vulcanizado se debería supervisar tanto la resistencia a la rodadura, en relación con el $\tan \delta$ a 60 °C, como el agarre en mojado, en relación con el $\tan \delta$ a 0 °C, junto con el aumento de acumulación de calor del neumático.

Un enfoque generalmente aceptado para reducir la pérdida de histéresis es reducir el número de extremos libres de las cadenas de los polímeros elastoméricos. Se han descrito diferentes técnicas en la bibliografía, incluyendo el uso de "agentes de acoplamiento" como el tetracloruro de estaño, que podría hacer funcional el extremo de la cadena del polímero y reaccionar con componentes de una composición elastomérica, por ejemplo con un relleno o con porciones no saturadas de un polímero. En las patentes siguientes se describen ejemplos de estas técnicas y agentes de acoplamiento: U.S. 3.281.383; U.S. 3.244.664 y U.S. 3.692.874 (por ejemplo, tetraclorosilano); U.S. 3.978.103; U.S. 4.048.206; U.S. 4.474.908; U.S. 6.777.569 (mercaptosilanos bloqueados) y U.S. 3.078.254 (un hidrocarburo sustituido por varios halógenos, como 1,3,5-tri(bromometil) benceno); U.S. 4.616.069 (compuestos de

estaño y compuestos orgánicos amino o amina); y U.S. 2005/0124740.

El artículo de referencia "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 grupos terminales funcionales hidroxilo (-OH) y mercapto (-SH), obtenidos mediante la reacción de polímeros vivos con haloalcanos que contienen funciones éter de sililo y tioéter de sililo. El grupo butildimetilsililo terciario (TBDMS) es preferido como grupo protector para los grupos funcionales -OH y -SH en las reacciones de terminación porque se ha descubierto que los éteres y tioéteres de sililo correspondientes son ambos estables y compatibles con polímeros vivos aniónicos.

10

El documento WO 2007/047943 describe el uso de un modificador del extremo de la cadena omega sulfato silano representado por la fórmula $(RO)_xR_ySi-R'-S-SiR_3$, donde x es 1, 2 o 3, y es 0, 1 o 2, $x+y=3$, R es un alquilo, y R' es un arilo, alquilarilo o alquilo, para producir un polímero elastomérico modificado en el extremo de la cadena, que se usa como componente en una composición polimérica elastomérica vulcanizada o en las bandas de rodadura de un neumático.

15

Más específicamente, según el documento WO 2007/047943, se hace reaccionar un compuesto de sulfuro de silano con polímeros vivos iniciados aniónicamente para producir polímeros "modificados en el extremo de la cadena", que se mezclan posteriormente con cargas, agentes de vulcanización, aceleradores o extendedores de aceite para producir una composición polimérica elastomérica vulcanizada con baja pérdida de histéresis.

20

Las composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas se describen como que presentan valores de $\tan \delta$ inferiores a 60 °C, particularmente en comparación con compuestos basados en los correspondientes polímeros no modificados, sin afectar negativamente los valores de $\tan \delta$ a 0 °C y las características de procesamiento. Se ha demostrado que las formulaciones poliméricas curadas ejemplares que comprenden polímeros modificados dan como resultado una reducción de los valores de $\tan \delta$ a 60 °C y de los valores de acumulación de calor pero unos valores equivalentes de $\tan \delta$ a 0 °C. Se describen como útiles en la preparación de bandas de rodadura que presentan menor resistencia a la rodadura, al mismo tiempo que mantienen unas buenas propiedades de agarre en mojado. En caso de que el modificador contenga dos o tres grupos alcoxilo ($x=2$ o 3), el polímero funcionalizado resultante comprende grupos -Si-OR y grupos -S-SiR₃, que son convertidos en condiciones adecuadas, como las que están presentes habitualmente durante la mezcla de reacción de polímeros funcionalizados con rellenos, en grupos silanol (-Si-OH) y grupos tiol (-S-H). Los grupos silanol y los grupos tiol son reactivos en relación con los rellenos que contienen grupos silanol de superficie, como sílice. Por consiguiente, la formación de enlaces entre polímeros funcionalizados y sílice está prevista. Aunque las propiedades de histéresis del caucho curado pueden mejorarse significativamente a través de la aplicación de la tecnología descrita en el documento WO 2007/047943, el impacto de la tecnología es limitado debido al hecho de que solo se puede funcionalizar un extremo de cadena polimérica utilizando el compuesto modificador descrito. Por consiguiente, existe la necesidad de una modificación eficaz del segundo extremo de cadena polimérica.

25

30

35

40

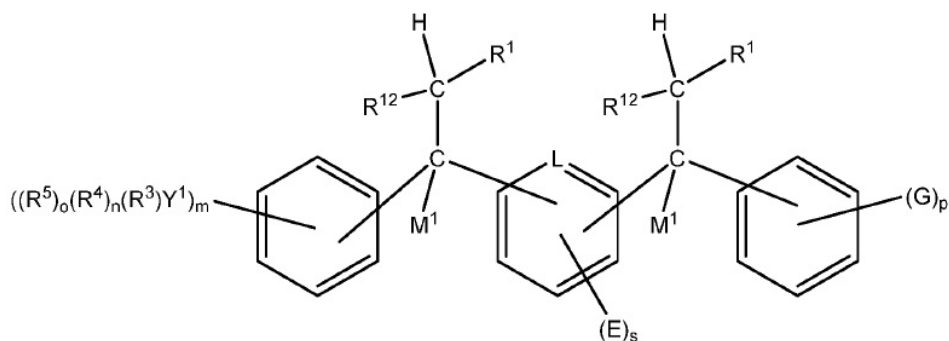
Hadjichristidis et al., Prog. Polym. Sci. El documento 31 (2006) 1068-1132, describe arquitecturas macromoleculares de polimerizaciones vivas y controladas/vivas.

Existe la necesidad de procedimientos de modificación y polímeros resultantes, que incluyen polímeros modificados, que se pueden usar para optimizar más las propiedades dinámicas de vulcanizados que contienen sílice y negro de carbón, incluyendo una pérdida de histéresis baja y una resistencia a la abrasión elevada, que corresponde a un agarre en mojado elevado, una baja resistencia a la rodadura y una resistencia a la abrasión elevada de los neumáticos. Además, existe la necesidad de disminuir más la acumulación de calor del vulcanizado durante la exposición térmica y bajo estrés mecánico. Estas necesidades se han satisfecho mediante la siguiente invención.

45

50 RESUMEN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la invención proporciona un iniciador de la polimerización de acuerdo con la Fórmula 1:



Fórmula 1,

o aductos de base Lewis del mismo,
donde

5

cada M^1 se selecciona independientemente de entre litio, sodio y potasio;
cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{100}) y alquenido (C_2-C_{100}), sustituido
opcionalmente por uno o más grupos arilo (C_6-C_{12}) y opcionalmente enlazado al átomo de carbono C por
hasta 25 unidades de monómeros seleccionados de entre monómeros dieno conjugados y compuestos de
10 vinilo aromáticos, especialmente butadieno, isopreno y estireno;

10

cada R^{12} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{10}), arilo (C_6-C_{12}) y alquilarilo
(C_7-C_{18});

cada Y^1 se selecciona independientemente de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo
de silicio;

15

R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), dialquilamina (C_1-C_6)
(solo cuando Y^1 es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y, cuando Y^1 no es un átomo de
silicio, $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$, donde R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo
(C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); n y o son cada uno un número entero seleccionado de entre 0
y 1; y $n+o=1$ cuando $Y^1=N$, $n+o=0$ cuando $Y^1=S$, y $n+o=2$ cuando $Y^1=Si$;

20

m es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3;
cada E se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y -
 $Y^3(R^9)(R^{10})_t(R^{11})_u$, donde

25

Y^3 se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^9 , R^{10} y R^{11}
se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), dialquilamino (C_1-C_6) (solo
cuando Y^3 es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}), y, cuando Y^3 no es un átomo de
silicio, $-SiR^{20}R^{21}R^{22}$, donde R^{20} , R^{21} y R^{22} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo
(C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); t y u son cada uno un número entero seleccionado de
entre 0 y 1; y $t+u=1$ cuando $Y^3=N$, $t+u=0$ cuando $Y^3=S$, y $t+u=2$ cuando $Y^3=Si$;

30

s es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2;
cada G se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y -
 $Y^2(R^6)(R^7)_q(R^8)_r$, donde

35

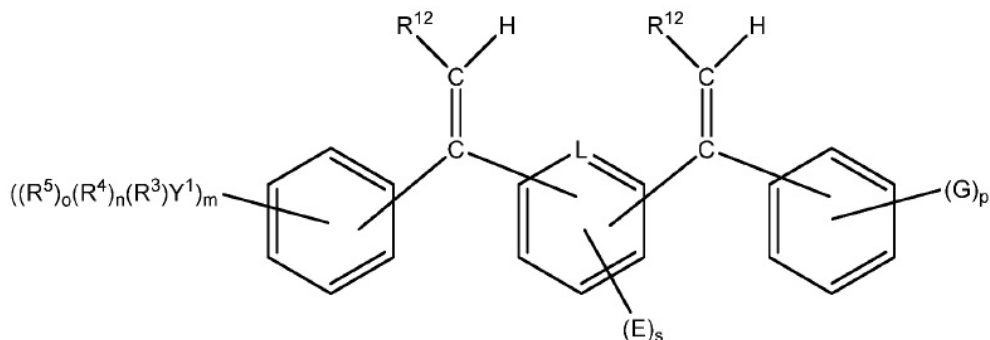
Y^2 se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^6 , R^7 y R^8
se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), dialquilamino (C_1-C_6) (solo
cuando Y^2 es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y, cuando Y^2 no es un átomo de
silicio, $-SiR^{17}R^{18}R^{19}$, donde R^{17} , R^{18} y R^{19} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo
(C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); q y r son cada uno un número entero seleccionado de
entre 0 y 1; y $q+r=1$ cuando $Y^2=N$, $q+r=0$ cuando $Y^2=S$, y $q+r=2$ cuando $Y^2=Si$;

40

p es un número entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3;
L se selecciona de entre nitrógeno, $>C-H$ y $>C-Y^3(R^9)(R^{10})_t(R^{11})_u$, donde Y^3 , R^9 , R^{10} , R^{11} , t y u son
independientemente como se han definido anteriormente.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación del iniciador de polimerización
de la Fórmula 1, que incluye los aductos de base Lewis del mismo, que comprende la etapa de reacción (i) de un
compuesto de la Fórmula 2

45



Fórmula 2

donde L, E, G, Y¹, R³, R⁴, R⁵, R¹², m, n, o, p y s son cada uno como se ha definido en la Fórmula 1, con (ii) por lo menos un compuesto de la Fórmula 3

5



Fórmula 3

donde M¹ y R¹ son cada uno como se ha definido en la Fórmula 1, y opcionalmente (iii) una base Lewis.

10

En un tercer aspecto, la invención proporciona un polímero de la invención, que incluye un polímero modificado, que es el producto de la reacción de

- i) un iniciador de la polimerización de la Fórmula 1 o un aducto de la base Lewis del mismo y
- 15 ii) por lo menos un tipo de monómeros polimerizables seleccionados de entre olefinas conjugadas y compuestos de vinilo aromáticos.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación del polímero de la invención, que incluye un polímero modificado, que comprende la etapa de reacción de

20

- i) un iniciador de la polimerización de la Fórmula 1 o un aducto de la base Lewis del mismo y
- ii) por lo menos un tipo de monómeros polimerizables seleccionados de entre olefinas conjugadas y compuestos de vinilo aromáticos.

- 25 En un quinto aspecto, la invención proporciona una primera composición polimérica que comprende el polímero de la invención, que incluye el polímero modificado, y uno o más componentes seleccionados de entre (i) componentes que se añaden o que se forman como resultado del proceso de polimerización usado para fabricar el polímero y (ii) componentes que se mantienen después de haber extraído el disolvente del proceso de polimerización. Los componentes que se añaden al proceso de polimerización incluyen, especialmente, aceites (aceites extendedores),
- 30 estabilizadores y otros polímeros.

En un sexto aspecto, la invención proporciona una segunda composición polimérica que comprende el polímero de la invención, que incluye el polímero modificado, y uno o más rellenos. La segunda composición polimérica es el resultado de la mezcla mecánica del polímero de la invención, que incluye el polímero modificado, obtenido después

35 de la extracción del disolvente del proceso de polimerización, y uno o más rellenos y otros componentes opcionales.

La primera y la segunda composición polimérica puede además comprender opcionalmente por lo menos un agente vulcanizante.

- 40 En un séptimo aspecto, la invención proporciona una composición polimérica vulcanizada que se obtiene mediante la vulcanización de la primera o la segunda composición polimérica, que comprende por lo menos un agente vulcanizante.

- En un octavo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación de la composición polimérica vulcanizada del séptimo aspecto, que comprende la etapa de vulcanización de la primera o de la segunda
- 45 composición polimérica, que comprende por lo menos un agente vulcanizante.

En un noveno aspecto, la invención proporciona un artículo que comprende por lo menos un componente formado a partir de una composición polimérica vulcanizada de la invención. El artículo puede ser, por ejemplo, un neumático, una banda de rodadura, una pared lateral de neumático, una pieza de automóvil, un componente de calzado, una pelota de golf, una correa, una junta, un sello o una manguera.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

INICIADOR DE LA POLIMERIZACION (COMPUESTO DIINICIADOR)

10

El iniciador de la polimerización del primer aspecto de la invención es un compuesto de la Fórmula 1 como se ha definido anteriormente. El iniciador de la polimerización de la invención incluye por lo menos dos carbaniones que están cada uno enlazado a un átomo de metal M¹.

15

En una realización preferida, M¹ es litio;

R¹ es idéntico y se selecciona de entre alquilo (C₁-C₁₀);

cada R¹² se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₀), preferiblemente hidrógeno;

Y¹ e Y² son idénticos;

20 R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y¹ no es un átomo de

silicio, -SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, donde R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈);

cada E se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈);

cada G se selecciona independientemente de entre Y²(R⁶(R⁷)_q(R⁸)_r), donde R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno

independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y² no es un átomo de silicio, -SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹, donde R¹⁷, R¹⁸ y

R¹⁹ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈);

25

p es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3;

L se selecciona de entre nitrógeno y >C-H; y

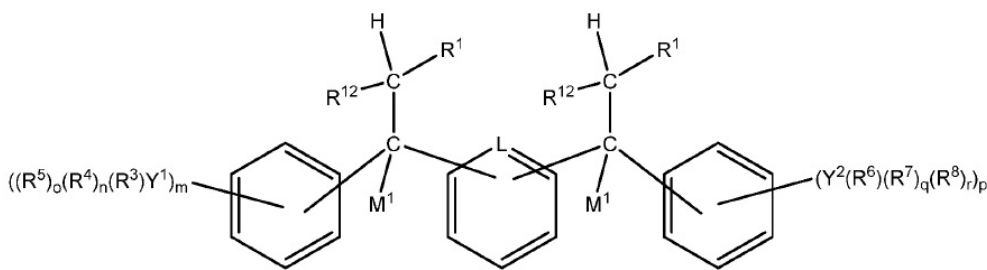
todos los otros sustituyentes o grupos son como se ha definido de forma general en la Fórmula 1.

En una realización, Y¹, Y² e Y³ son cada uno un átomo de azufre. En otra realización, Y¹, Y² e Y³ son cada uno un

30

átomo de nitrógeno. En incluso otra realización, Y¹, Y² e Y³ son cada uno un átomo de silicio.

En una realización preferida, denominada "Realización 1", el iniciador de la polimerización de la Fórmula 1 está representado por la Fórmula 5 siguiente:



Fórmula 5,

35

o un aducto de la base de Lewis del mismo, donde

40

M¹ es litio;

cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈);

p es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3;

L se selecciona de entre nitrógeno y >C-H; y

todos los demás sustituyentes o grupos son generalmente como se han definido anteriormente para la

45

Fórmula 1.

En una realización del iniciador de la polimerización de la Fórmula 5,

cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₇);

R¹² es hidrógeno;
 R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀) y, cuando Y¹ no es un átomo de silicio, -SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, donde R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆); y
 5 R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀) y, cuando Y² no es un átomo de silicio, -SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹, donde R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆).

En una realización preferida del iniciador de la polimerización de la Fórmula 5, cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀);

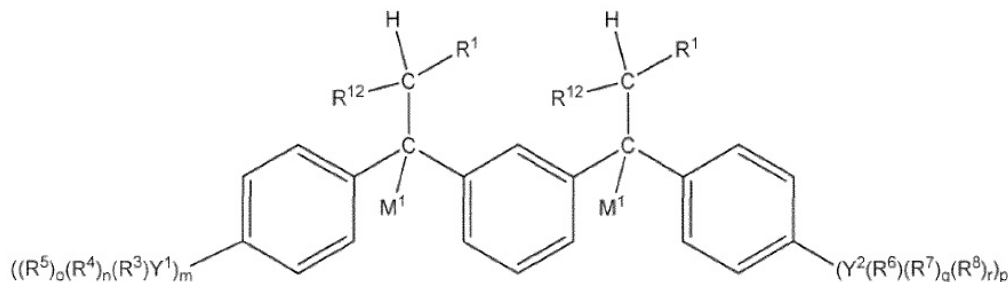
R¹² es hidrógeno;

10 R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y¹ no es un átomo de silicio, -SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, donde R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀); R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y² no es un átomo de silicio, -SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹, donde R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀); m y p se seleccionan cada uno independientemente de entre un número entero 1 y 2;

15 todos los demás sustituyentes o grupos son generalmente como se ha definido en el presente documento para la Realización 1.

En otra realización preferida, denominada "Realización 2", el iniciador de la polimerización de la Fórmula 1 está representado por la Fórmula 6 siguiente:

20



Fórmula 6,

o un aducto de la base de Lewis del mismo, donde

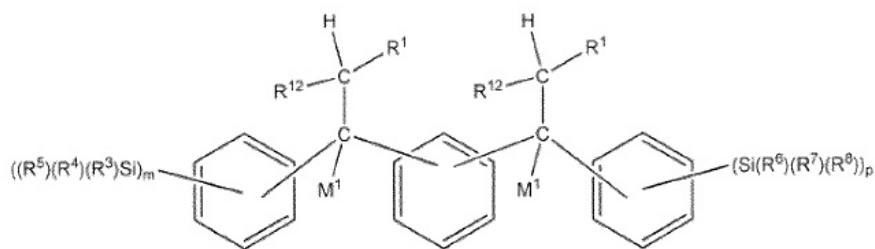
25 M¹ es litio;
 cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀);
 R¹² es hidrógeno;
 R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y¹ no es un átomo de silicio, -SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, donde R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀);
 30 m y p son cada uno independientemente un número entero seleccionado de entre 1 y 2;
 R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y² no es un átomo de silicio, -SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹, donde R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀); y
 35 todos los demás sustituyentes o grupos son como se han definido generalmente para la Fórmula 1 anterior.

En una realización del iniciador de la polimerización de la Fórmula 6, cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₇);

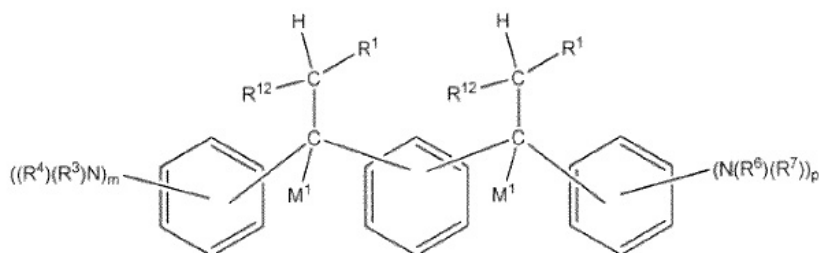
R¹² es hidrógeno;

40 R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀) y, cuando Y¹ no es un átomo de silicio, -SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, donde R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆); y R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀) y, cuando Y² no es un átomo de silicio, -SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹, donde R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀).

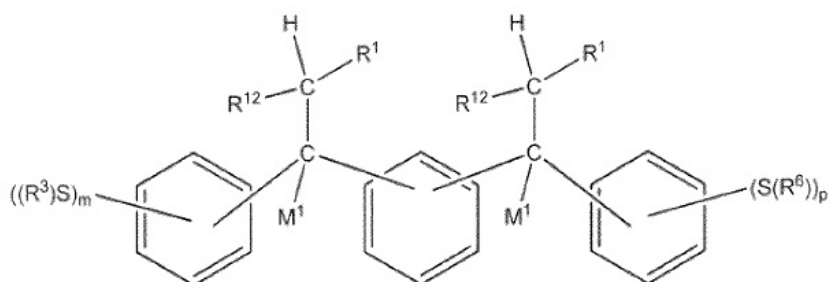
45 En unas realizaciones más específicas, el iniciador de la polimerización está representado por la Fórmula 17, 18 o 19 siguiente:



Fórmula 17



Fórmula 18



Fórmula 19

o aductos de base de Lewis del mismo,

5 donde

M^1 es litio;

cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}); y

10 todos los demás sustituyentes o grupos son como se han definido generalmente para la Fórmula 1 anterior.

10

En una realización del iniciador de la polimerización representado por la Fórmula 17, 18 o 19,

cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{10});

R^{12} es hidrógeno;

15 R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}) y, cuando Y^1 no es un átomo de silicio, $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$; donde R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan de entre alquilo (C_1-C_{10}); y

R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}) y, cuando Y^2 no es un átomo de silicio, $-SiR^{17}R^{18}R^{19}$, donde R^{17} , R^{18} y R^{19} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{10}).

En una realización de la Fórmula 17, 18 o 19,

20 cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_7);

R^{12} es hidrógeno;

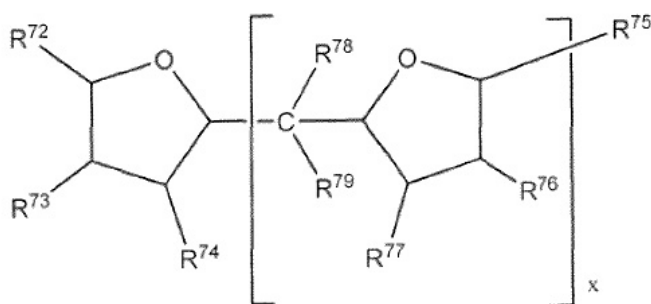
R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{10}) y, cuando Y^1 no es un átomo de silicio, $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$; donde R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan de entre alquilo (C_1-C_{10}); y

R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1 - C_{18}) y, cuando Y^2 no es un átomo de silicio, $-SiR^{17}R^{18}R^{19}$, donde R^{17} , R^{18} y R^{19} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1 - C_{10}).

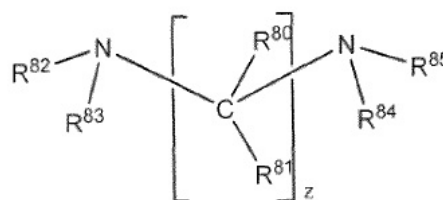
Entre los iniciadores de la polimerización representados por las Fórmulas 1, 5, 6, 17, 18 y 19, los de las Fórmulas 6, 5, 17, 18 y 19 son los preferidos, y los de la Fórmula 18 son los más preferidos.

BASE DE LEWIS

Las bases de Lewis adecuadas para formar aductos de base de Lewis con el iniciador de la polimerización de la Fórmula 1 de la invención, incluyendo realizaciones del mismo, como las de las Fórmulas 5, 6 y 17 a 19, incluyen los descritos en la Sección "Agentes aleatorizadores" así como de acuerdo con las Fórmulas 20 y 21 siguientes:



Fórmula 20



Fórmula 21,

15 donde

R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} , R^{77} , R^{78} , R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} y R^{85} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1 - C_{18}), arilo (C_6 - C_{18}) y alquilarilo (C_7 - C_{18});

z es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; y

20 x es un número entero seleccionado de entre 1, 2, 3, 4, y 5.

Las bases de Lewis preferidas para su uso en el iniciador de la polimerización de la Fórmula 1 de la invención son las de las Fórmulas 20 y 21, y son especialmente preferidas las de la Fórmula 21, donde z es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3.

25

PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR EL INICIADOR DE LA POLIMERIZACIÓN

Los iniciadores de la polimerización de la invención se elaboran, como en el segundo aspecto de la invención, a partir de los compuestos precursores iniciadores de la polimerización correspondientes a la Fórmula 2, que incluyen por lo menos dos enlaces olefínicos en conjugación con un anillo aromático.

30

El procedimiento de elaboración del iniciador de la polimerización de la Fórmula 1, incluyendo los aductos de las bases de Lewis de los mismos, comprende la etapa de reacción de un compuesto precursor del iniciador de la Fórmula 2 con por lo menos un compuesto de la Fórmula 3 y opcionalmente una base de Lewis. La reacción se lleva a cabo normalmente en una relación del compuesto de la Fórmula 3 y el compuesto de la Fórmula 2 en términos de equivalentes molares de entre 1,1 a 16 a 1:1:1 a 16:1, preferiblemente de entre 1,5 a 4 e incluso más preferiblemente de entre 1,8 a 2,2. Se realiza preferiblemente en un disolvente no polar, incluyendo un disolvente hidrocarburo, incluyendo un disolvente alifático y aromático, preferiblemente un disolvente alifático, tal como hexano, heptano, pentano, isopar, ciclohexano y metilciclohexano, y se lleva a cabo usualmente durante un periodo de 2 segundos a 3 días, preferiblemente de 5 segundos a 2 horas, incluso más preferiblemente de 10 segundos a 10 días, a una temperatura que varía de -60 °C a 130 °C, preferiblemente de 0 °C a 100 °C e incluso más preferiblemente de 20 °C a 70 °C.

Se puede obtener un iniciador de la polimerización de la invención en el que R^1 está unido al átomo de carbono C por hasta 25 unidades de monómeros mediante una reacción previa del compuesto de la Fórmula 3 con monómeros seleccionados de entre monómeros dieno conjugados y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente butadieno, isopreno y estireno, produciendo, de este modo, un compuesto de la Fórmula 3 donde R^1 está unido a M^1 por una

45

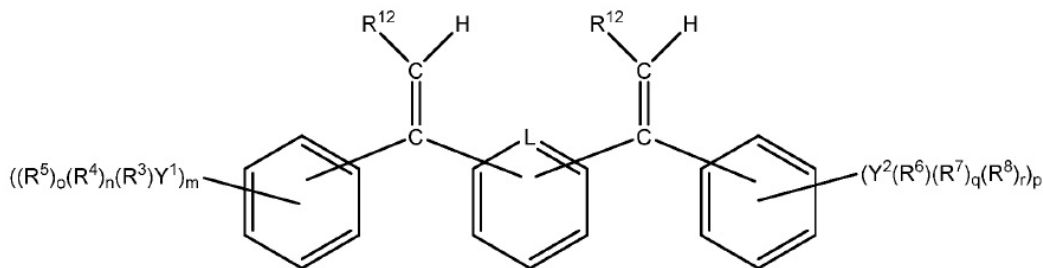
cadena oligomérica de hasta 25 unidades de monómeros. Posteriormente, este "oligómero" resultante Fórmula 3, se hace reaccionar con el compuesto precursor iniciador de Fórmula 2, como se describe en el presente documento.

La base de Lewis opcional se puede añadir al compuesto precursor de Fórmula 2 antes de la adición de y la reacción con el compuesto de Fórmula 3, para estar presente en la reacción desde el principio. Como alternativa, puede añadirse durante la reacción o después de completarse la reacción. Cualquiera de estas adiciones alternativas dará como resultado la formación de un aducto de la base de Lewis del iniciador de la polimerización de la Fórmula 1. Cuando una base de Lewis está presente en la reacción para elaborar el iniciador de la polimerización de la invención, normalmente se usa en una relación de compuesto precursor del iniciador de la Fórmula 2 con respecto a la base de Lewis en términos de equivalentes molares desde 0,1 a 20, preferiblemente desde 0,4 a 5,0 e incluso más preferiblemente de 0,5 a 3,0.

Para aumentar la estabilidad de almacenamiento (vida media) del iniciador de la polimerización, es posible poner en contacto la mezcla resultante de reacción que contiene el iniciador de la polimerización y que incluye el metal alcalino M^1 con una cantidad limitada de uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre monómeros de dieno conjugados y compuestos de vinilo aromáticos, seleccionados preferiblemente de entre estireno, butadieno e isopreno. Para este propósito, se utiliza adecuadamente una cantidad de hasta 1000 equivalentes, preferiblemente hasta 200 equivalentes, mucho más preferiblemente hasta 75 equivalentes de monómero polimerizable por equivalente de metal alcalino.

Las realizaciones preferidas de la reacción y de los compuestos de las Fórmulas 2 y 3 son aquellas que proporcionan un iniciador de la polimerización de la Fórmula 1 y realizaciones de las mismas como se ha definido en el presente documento en la descripción del iniciador de la polimerización.

En una realización, denominada "Realización 3", el iniciador de la polimerización de la Fórmula 5 como se ha definido anteriormente se obtiene mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula 7 siguiente



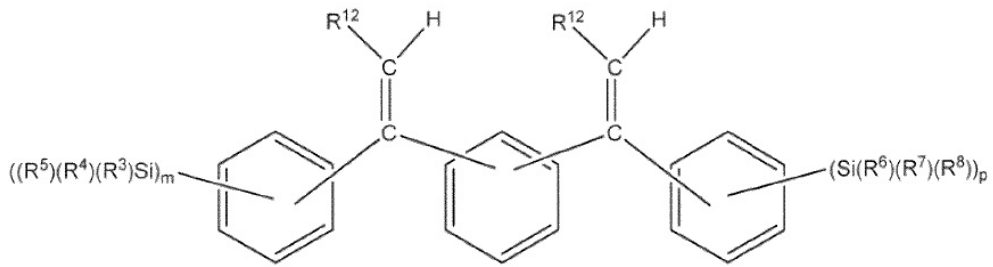
Fórmula 7

donde L , Y^1 , Y^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{12} , m , n , o , p , q y r son como se ha definido para la Fórmula 5, con por lo menos un compuesto de la Fórmula 3, donde M^1 y R^1 son como se ha definido para la Fórmula 5, y opcionalmente una base de Lewis.

Las realizaciones preferidas de la reacción de la Realización 3 y de los compuestos de las Fórmulas 7 y 3 son las que proporcionan un iniciador de la polimerización de la Fórmula 5 (Realización 1) y las realizaciones de las mismas como se ha definido en el presente documento en la descripción del iniciador de la polimerización.

En una realización, el iniciador de la polimerización de la Fórmula 17 como se ha definido anteriormente se obtiene mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula 22 siguiente

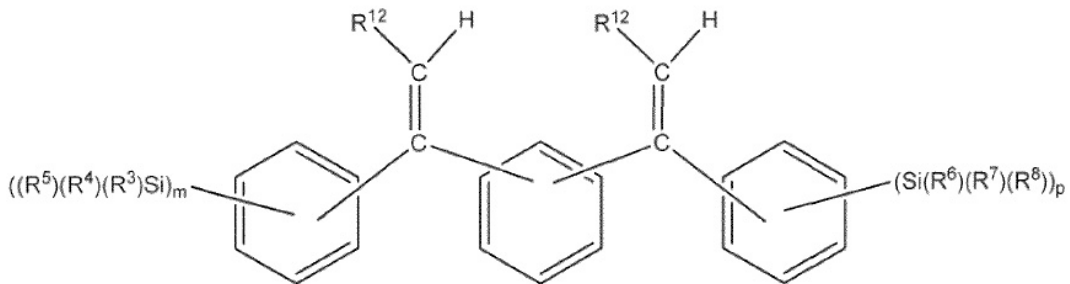
40



Fórmula 22

donde R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{12} , m y p son como los definidos para la Fórmula 17, con por lo menos un compuesto de la Fórmula 3, donde M^1 y R^1 son como los definidos para la Fórmula 17, y 5 opcionalmente una base de Lewis.

En una realización, el iniciador de la polimerización de la Fórmula 18 como se ha definido anteriormente se obtiene mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula 23 siguiente

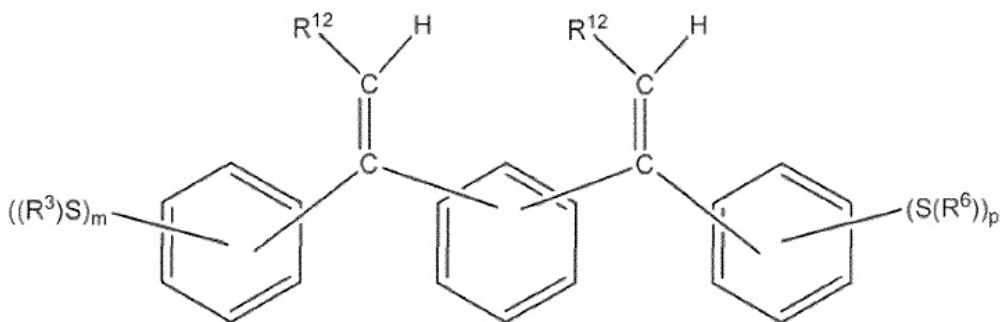


Fórmula 23

10

donde R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^{12} , m y p son como se han definido para la Fórmula 18, con por lo menos un compuesto de la Fórmula 3, donde M^1 y R^1 son como los definidos para la Fórmula 18, y opcionalmente una base de Lewis.

15 En una realización, el iniciador de la polimerización de la Fórmula 19 como se ha definido anteriormente se obtiene mediante la reacción de un compuesto de la Fórmula 24 siguiente

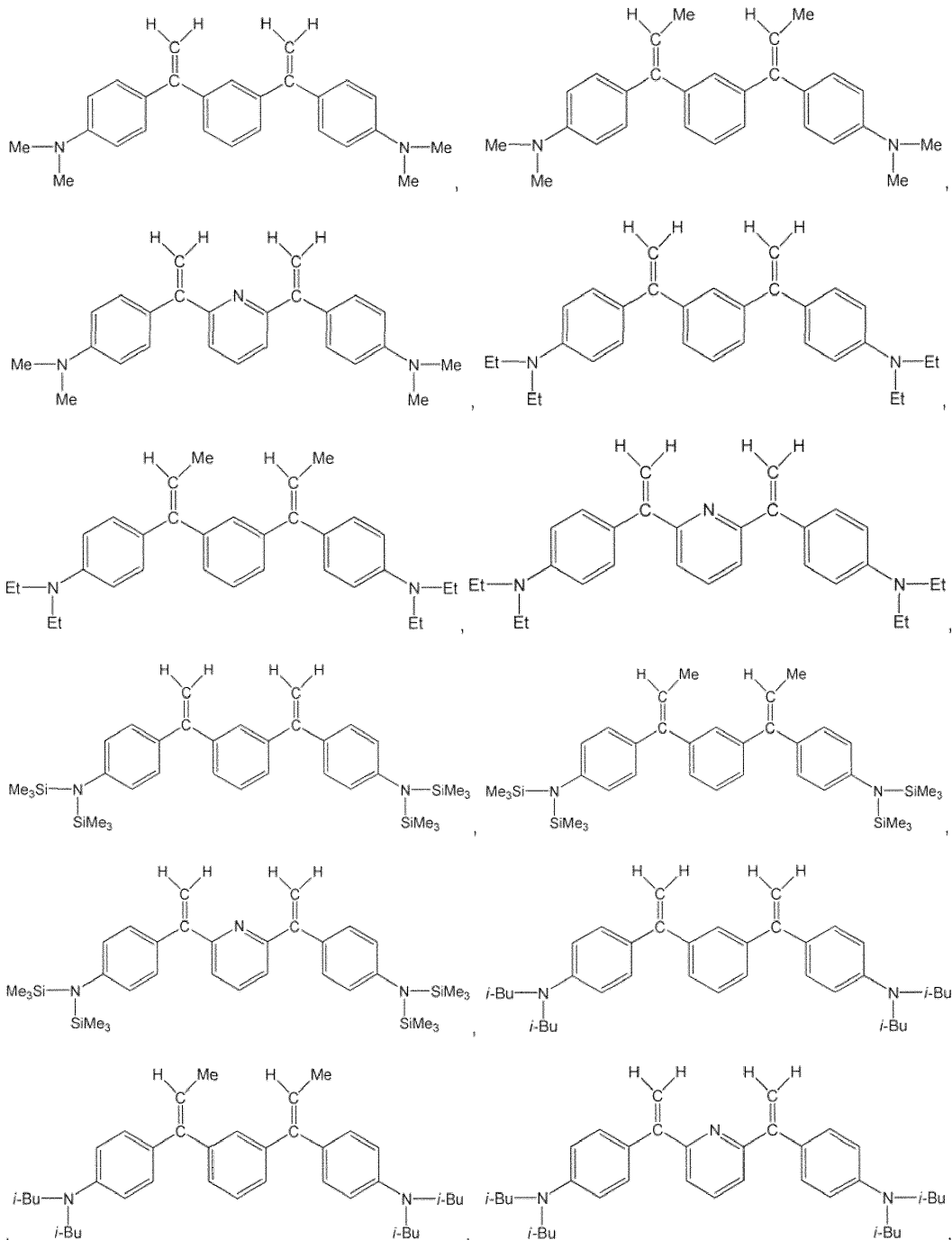


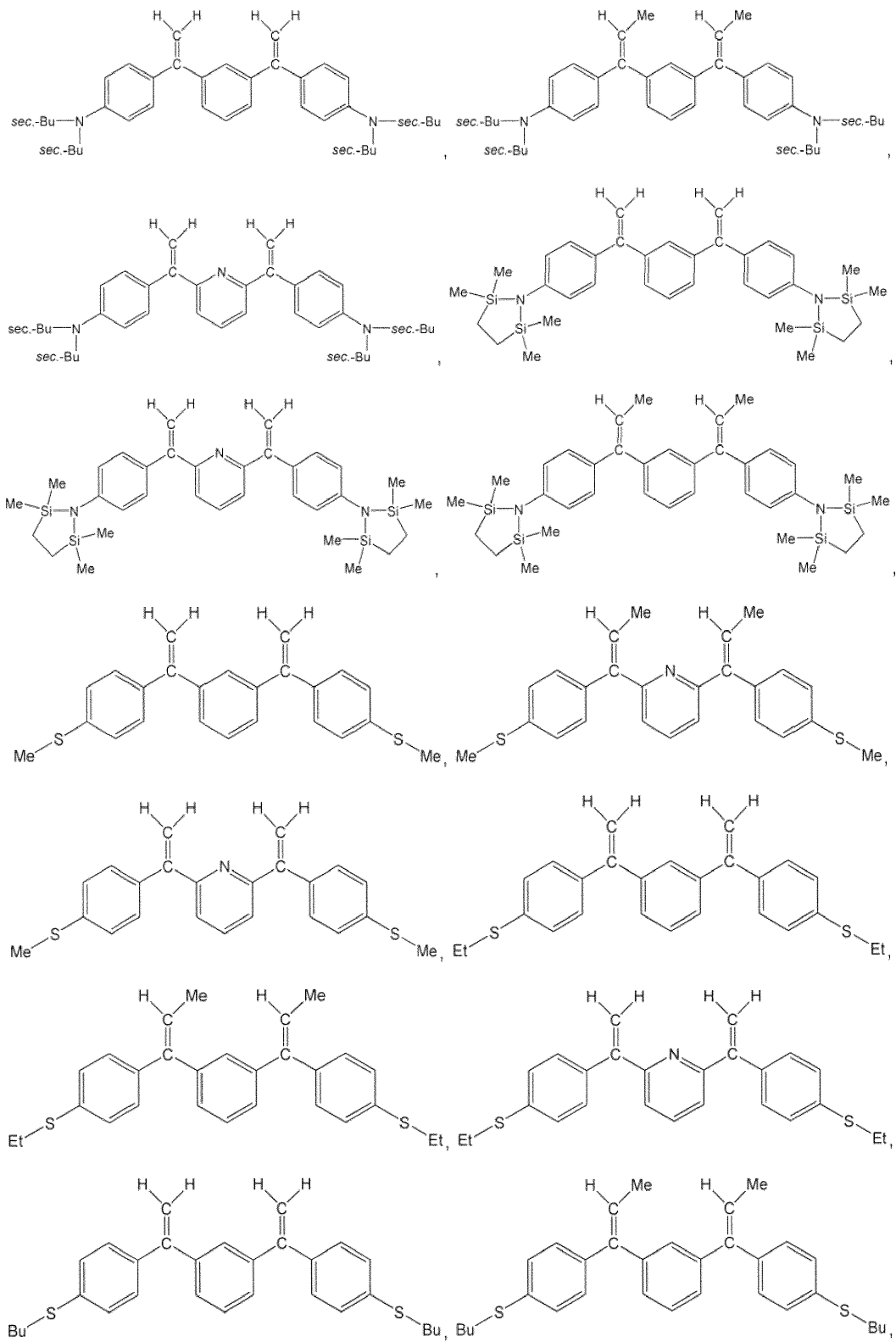
Fórmula 24

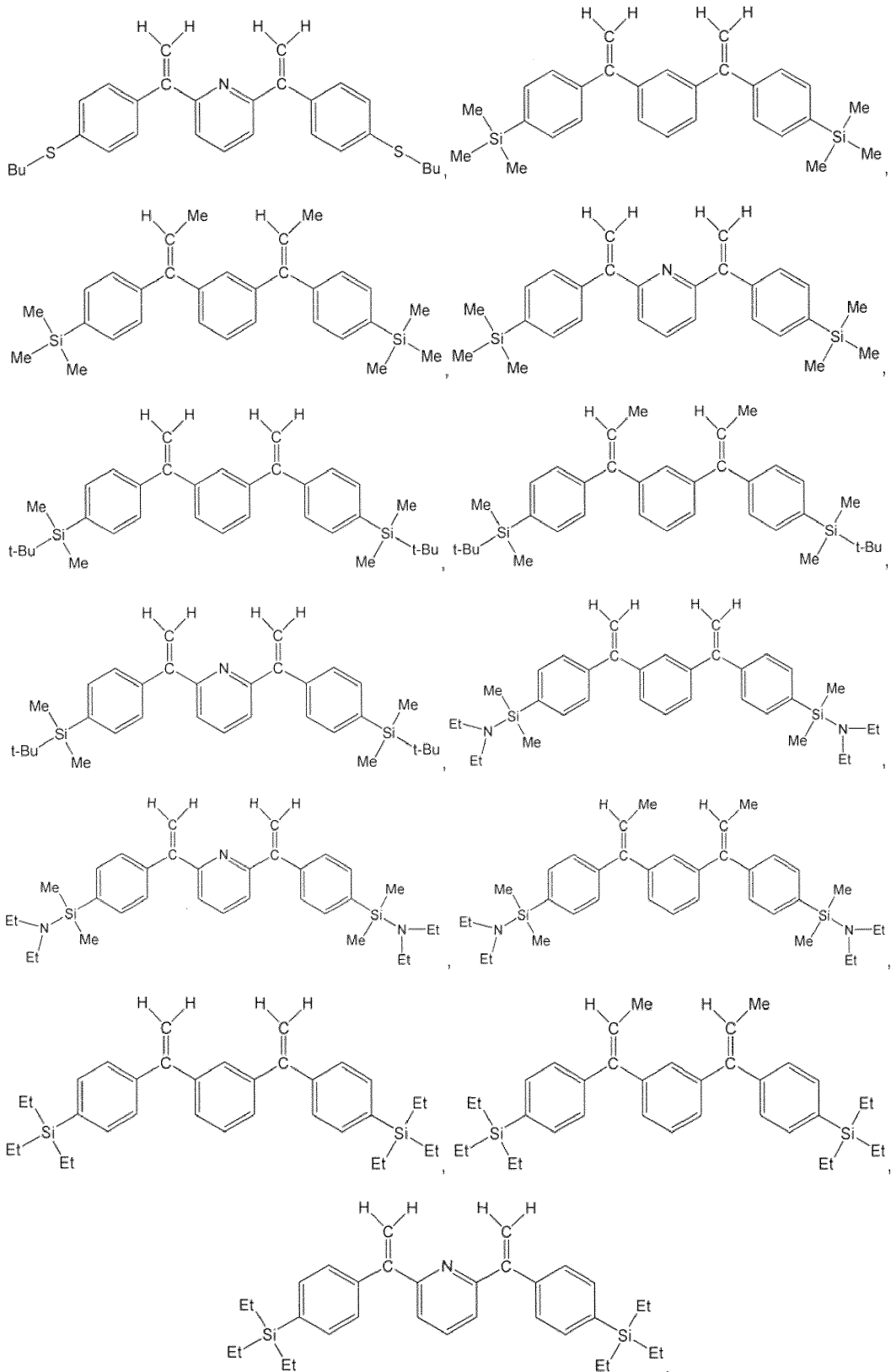
20 donde R^3 , R^6 , R^{12} , m y p son como los definidos para la Fórmula 19, con por lo menos un compuesto de la Fórmula 3, donde M^1 y R^1 son como los definidos para la Fórmula 19, y opcionalmente una base de Lewis.

Las realizaciones preferidas de la reacción y de los compuestos de las Fórmulas 22, 23 y 24 y la Fórmula 3 son los que proporcionan un iniciador de la polimerización de la Fórmula 17, 18 o 19, respectivamente, y las realizaciones de las mismas como se ha definido en el presente documento en la descripción del iniciador de la polimerización.

5 Los compuestos precursores de iniciadores de la polimerización útiles incluyen los siguientes:







POLÍMERO

El polímero del tercer aspecto de la invención, incluyendo el polímero modificado, es el producto de la reacción de:

- i) un iniciador de la polimerización de la Fórmula 1 o un aducto de la base de Lewis del mismo y
- 5 ii) por lo menos un tipo de monómeros polimerizables seleccionados de entre las olefinas conjugadas y los compuestos de vinilo aromáticos.

Generalmente, para producir un polímero de la invención, se pueden usar uno o más iniciadores de la polimerización de la invención.

10

En realizaciones específicas del polímero de la invención, el iniciador de la polimerización usado para su preparación es uno o más seleccionado de entre las realizaciones y las realizaciones preferidas como se ha definido en el presente documento en la descripción del iniciador de la polimerización.

15 En una realización del polímero de la invención, denominada "Realización 4", el iniciador de la polimerización es un compuesto de la Fórmula 5 o un aducto de la base de Lewis del mismo, definido en el presente documento como "Realización 1" en la descripción del iniciador de la polimerización y que incluye unas realizaciones y unas realizaciones preferidas de la misma.

20 En una realización del polímero de la invención, el iniciador de la polimerización es un compuesto de la Fórmula 6 o un aducto de la base de Lewis del mismo, definido en el presente documento como "Realización 2" en la descripción del iniciador de la polimerización y que incluye unas realizaciones y unas realizaciones preferidas de la misma.

25 En otra realización del polímero de la invención, el iniciador de la polimerización se selecciona de entre un compuesto de la Fórmula 17, 18 o 19 o un aducto de la base de Lewis del mismo, definido en el presente documento en la descripción del iniciador de la polimerización y que incluye unas realizaciones y unas realizaciones preferidas de la misma.

30 El iniciador de la polimerización de la Fórmula 1, incluyendo las realizaciones de las Fórmulas 5, 6, 17, 18 y 19, se puede hacer reaccionar, opcionalmente en presencia de una base de Lewis, con una fracción de la cantidad total de monómeros necesarios para elaborar el polímero deseado y que después se puede almacenar durante un periodo de tiempo, por ejemplo desde segundos hasta semanas, antes de que reaccione con la cantidad restante de monómeros para completar el proceso de polimerización. En una realización, la fracción de la cantidad total de monómeros es de entre 1 a 40 monómeros equivalentes en base a la cantidad de iniciador de la polimerización.

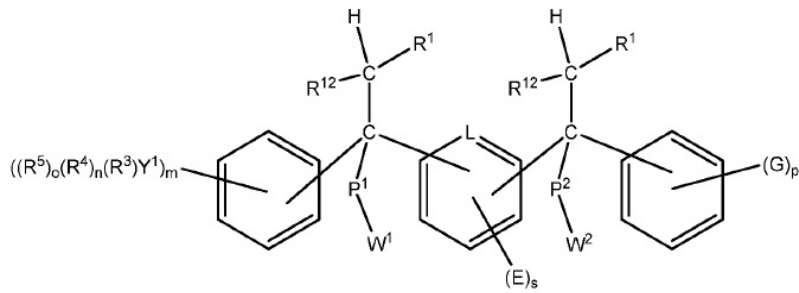
35

En una realización preferida, el polímero de la invención es un polímero modificado y es el producto de

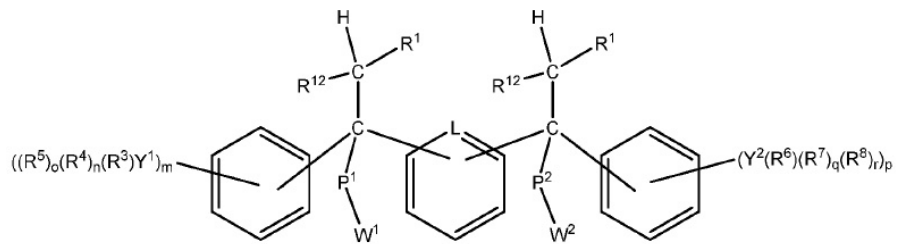
40 primero, la reacción de un iniciador de la polimerización de la Fórmula 1, incluyendo las Fórmulas 5, 6, 17, 18 y 19 y unas realizaciones de las mismas, o un aducto de la base de Lewis de las mismas con por lo menos un tipo de monómeros polimerizables seleccionados de entre olefinas conjugadas y compuestos de vinilo aromáticos, formando de este modo, un polímero vivo omega, omega'-dianiónico y además, la reacción de un polímero vivo omega, omega'-dianiónico con un agente modificador del extremo de la cadena descrito a continuación, formando de este modo el polímero modificado como un polímero modificado omega,omega' que está modificado con por lo menos dos extremos de la cadena.

45

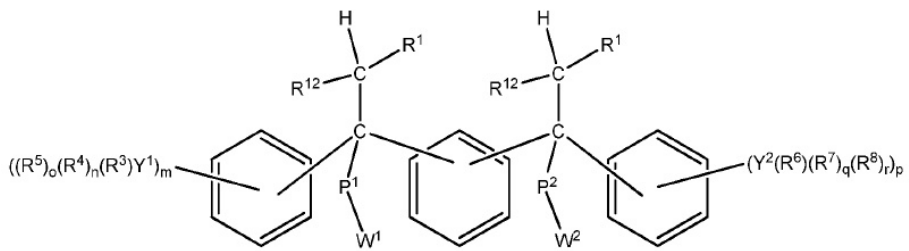
El polímero, incluyendo el polímero modificado, de acuerdo con el tercer aspecto de la invención, se puede representar estructuralmente, por ejemplo, mediante las Fórmulas P1 a P6 siguientes:



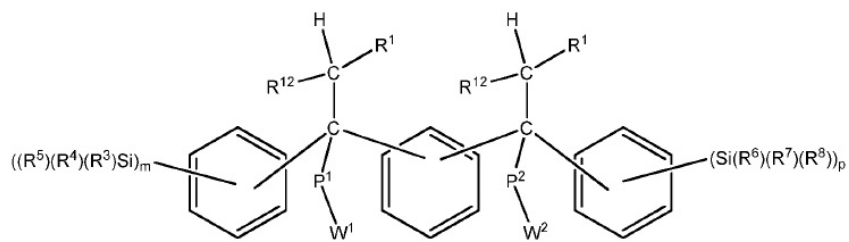
F6rmula P1,



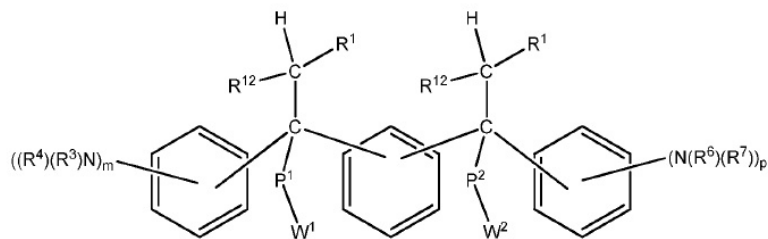
F6rmula P2,



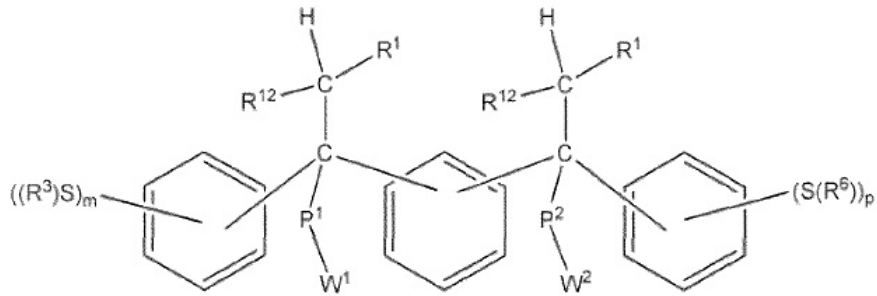
F6rmula P3,



F6rmula P4,



F6rmula P5,



Fórmula P6

y los aductos de base de Lewis de las mismas,

5 donde

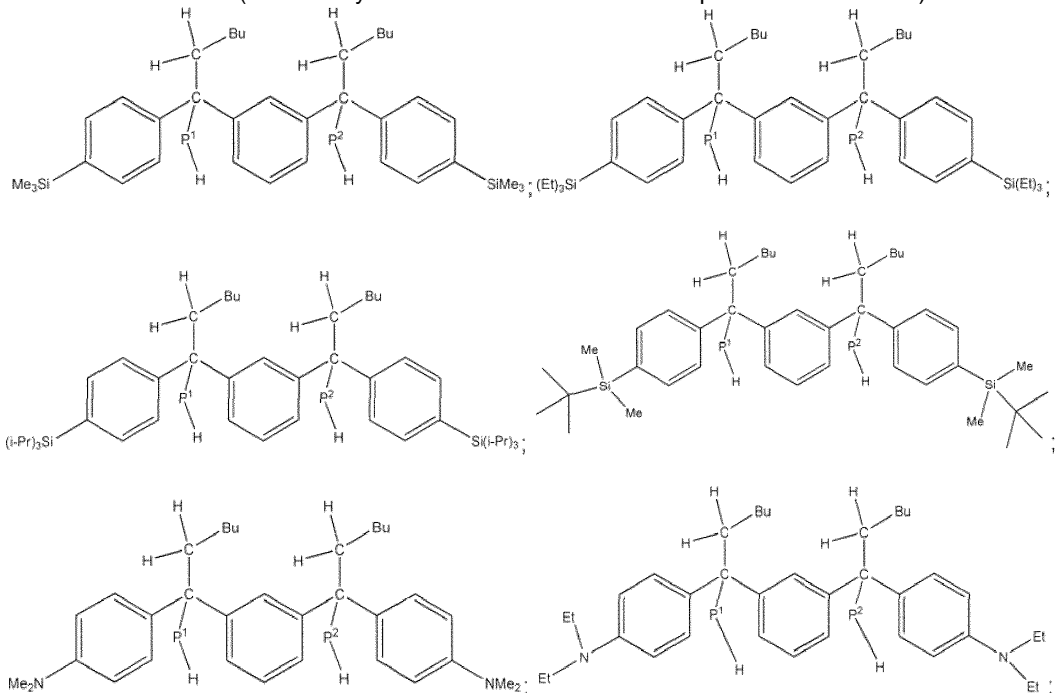
P¹ y P² son cada uno independientemente una cadena polimérica formada a partir de unidades de monómeros seleccionados de entre olefinas conjugadas y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente butadieno, isopreno, estireno y alfa-metilestireno, donde el número total de unidades de monómeros por molécula polimérica puede
10 oscilar entre 10 a 50.000, preferiblemente de entre 20 a 40.000;

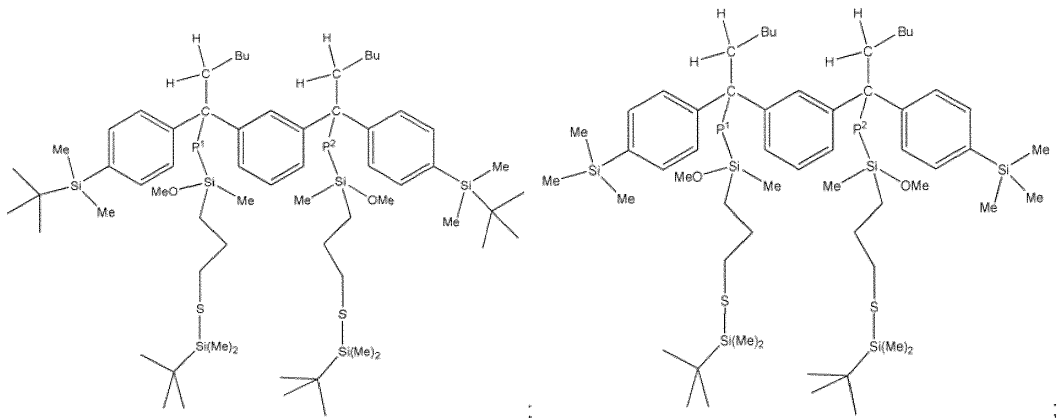
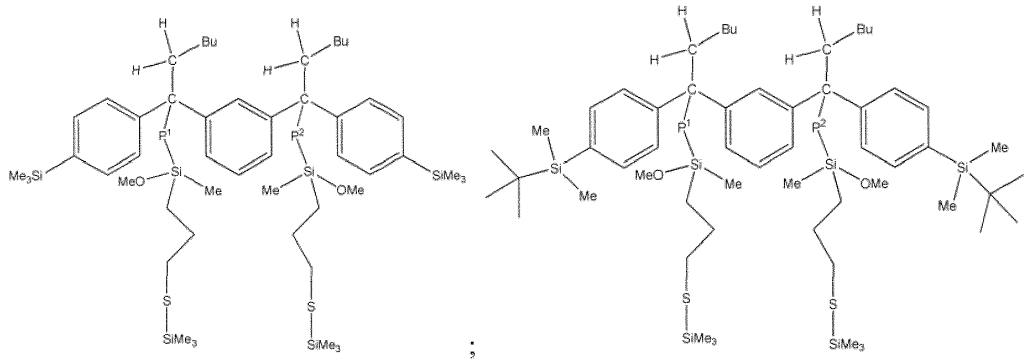
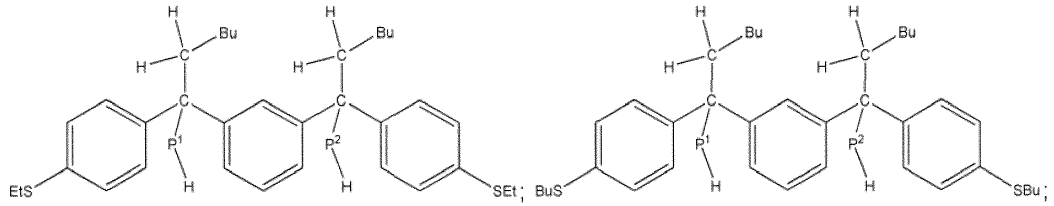
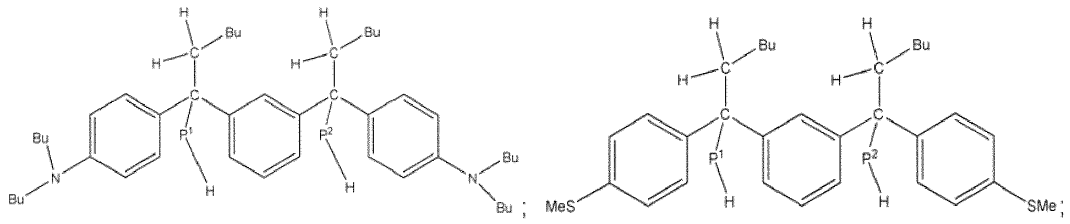
W¹ y W² se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno y un grupo modificador del extremo de la cadena producido por la reacción del extremo cadena de P¹ y/o P² con un agente modificador del extremo de la cadena como se describe en el presente documento; y

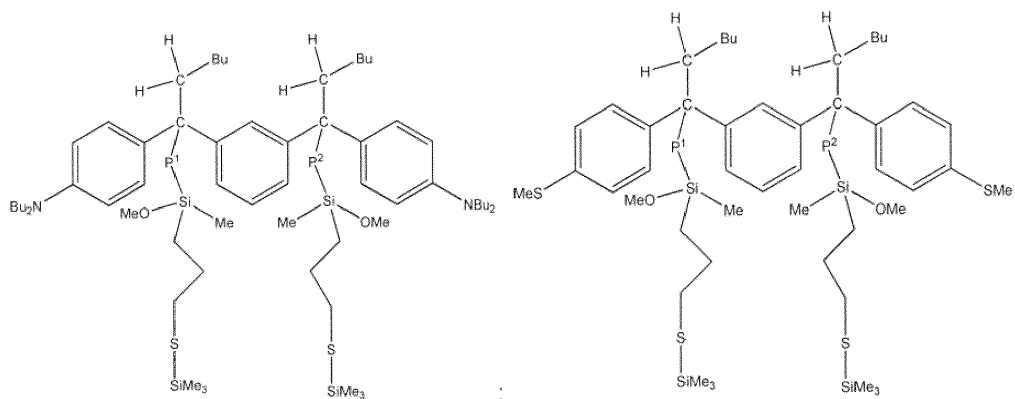
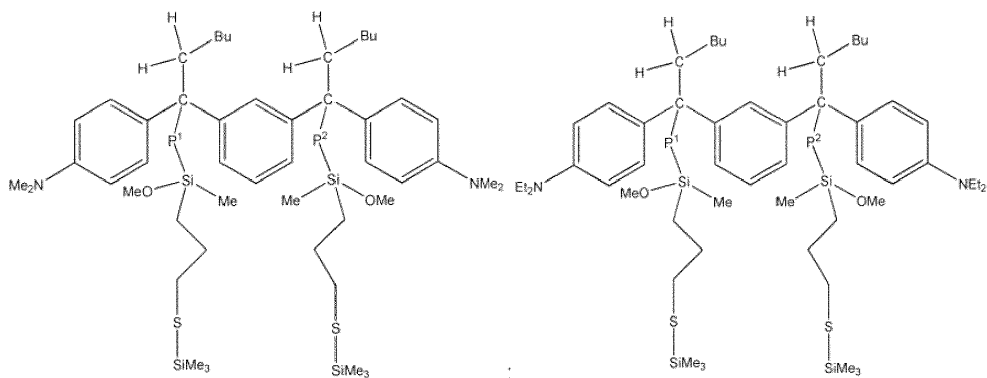
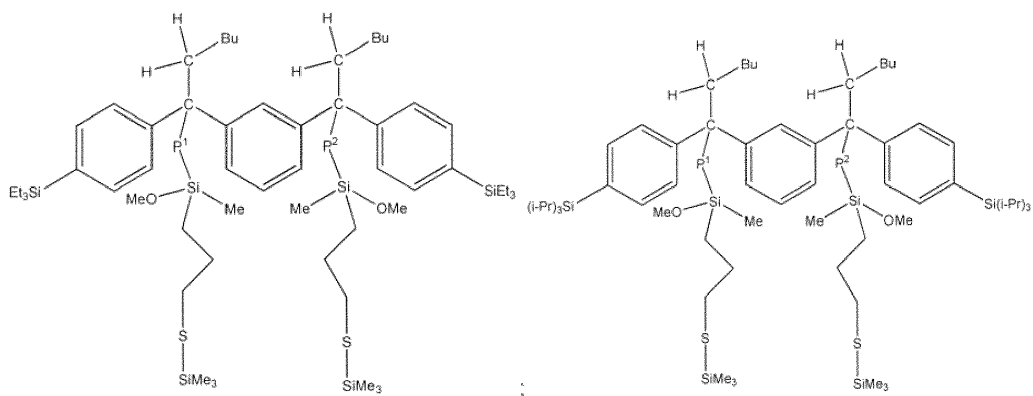
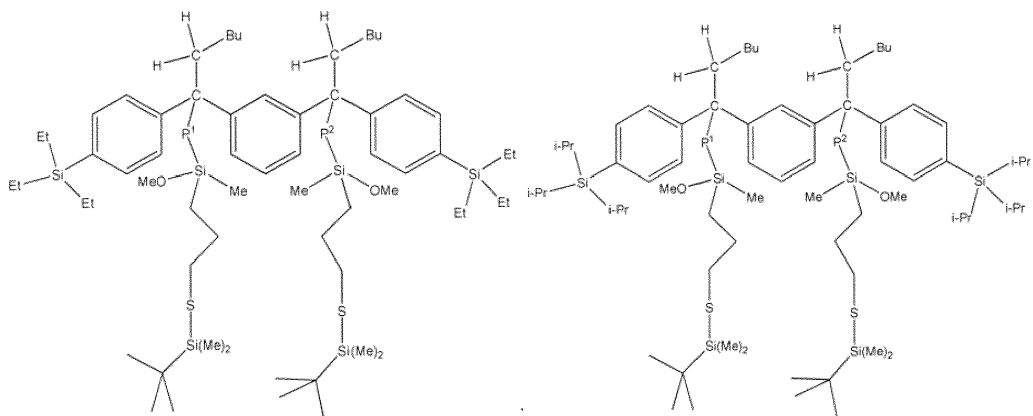
15 todos los otros sustituyentes o grupos son los definidos generalmente para la Fórmula 1 (con respecto a la Fórmula P1), Fórmula 5 (con respecto a la Fórmula P2), Fórmula 6 (con respecto a la Fórmula P3), Fórmula 17 (con respecto a la Fórmula P4), Fórmula 18 (con respecto a la Fórmula P5), y Fórmula 19 (con respecto a la Fórmula P6).

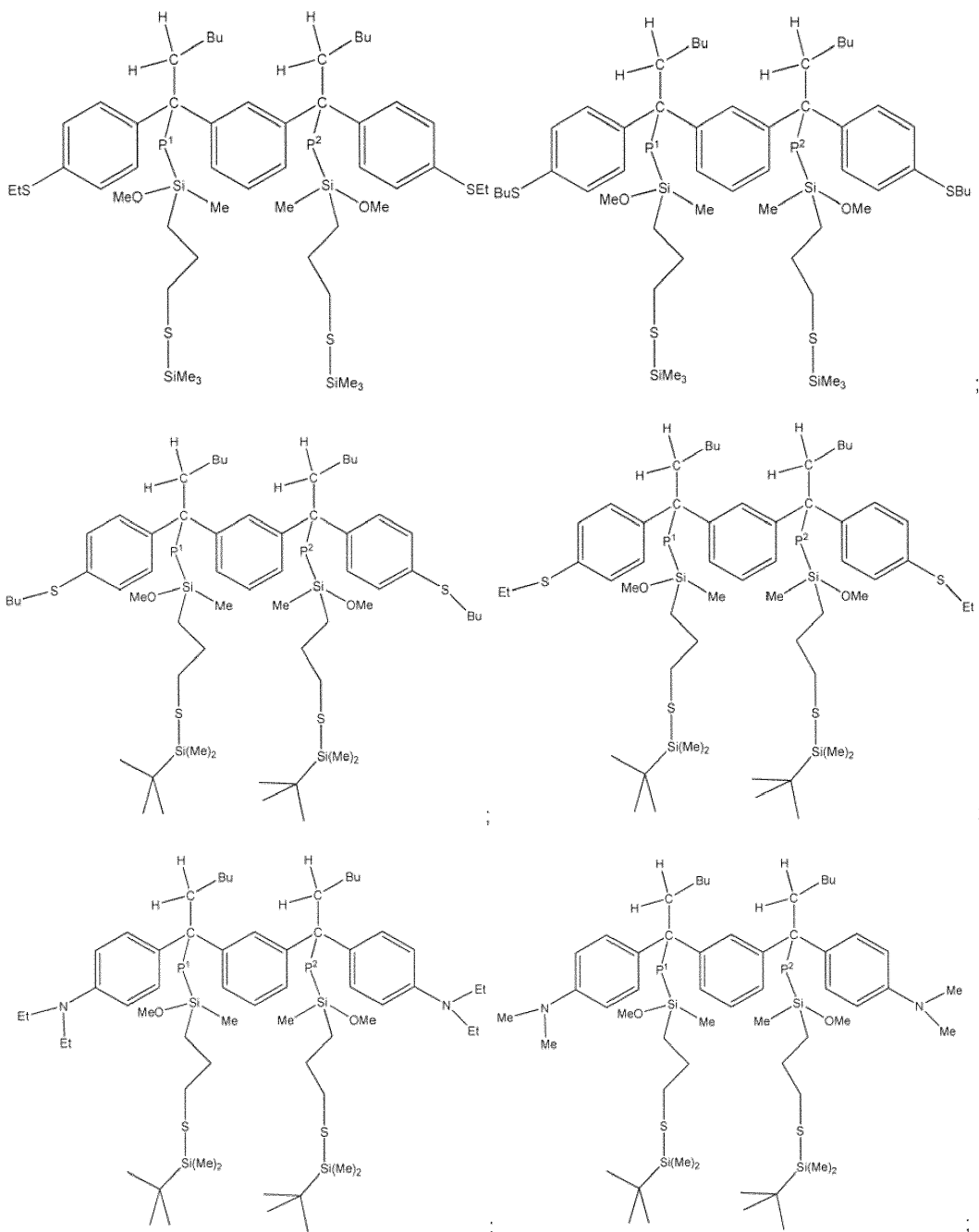
Los polímeros y los polímeros modificados de las Fórmulas P4, P5 y P6 son los preferidos.

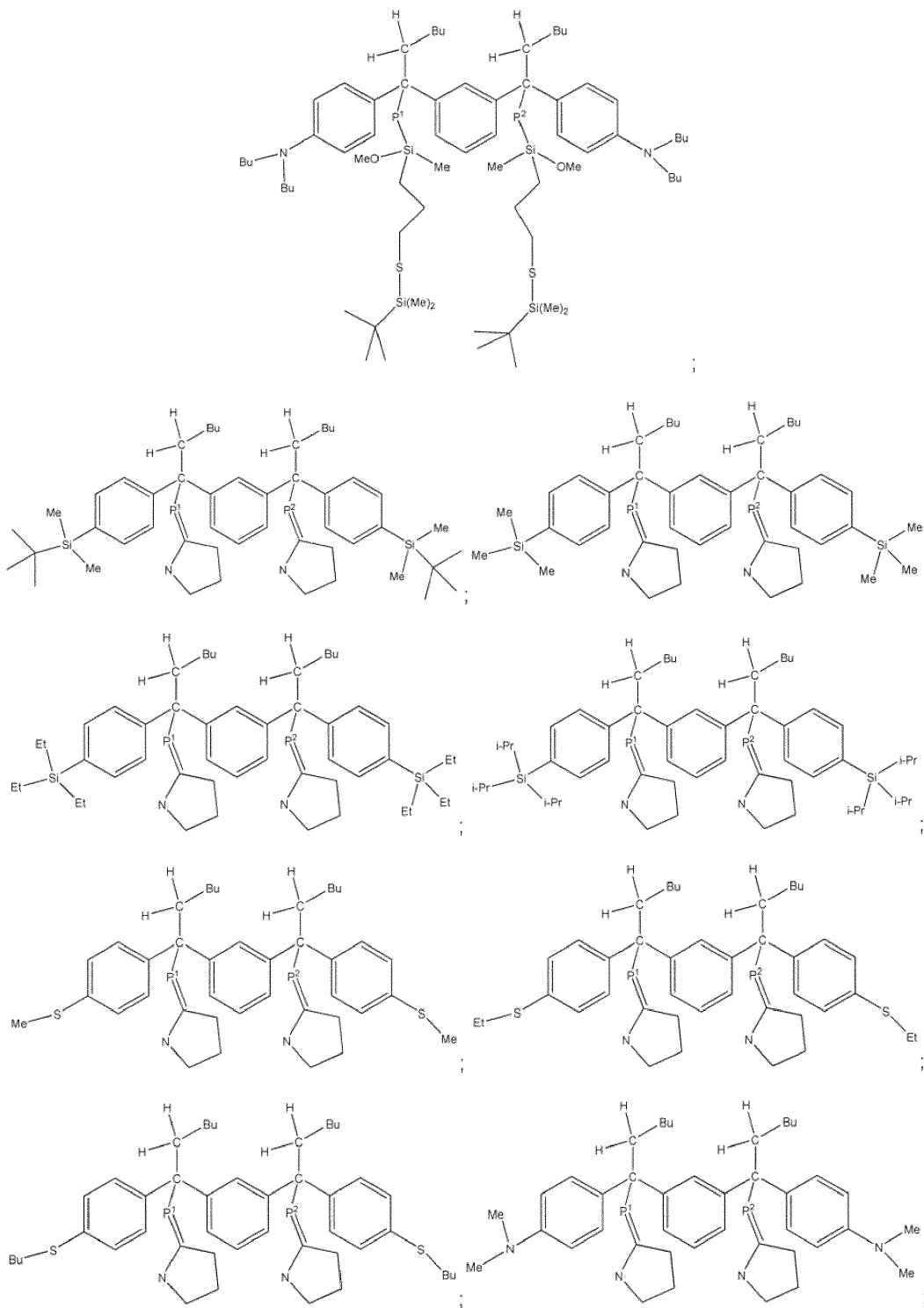
20 Los polímeros y los polímeros modificados específicos preferidos incluyen los siguientes, incluyendo aductos de bases de Lewis de los mismos (siendo P¹ y P² como se han definido en el presente documento):

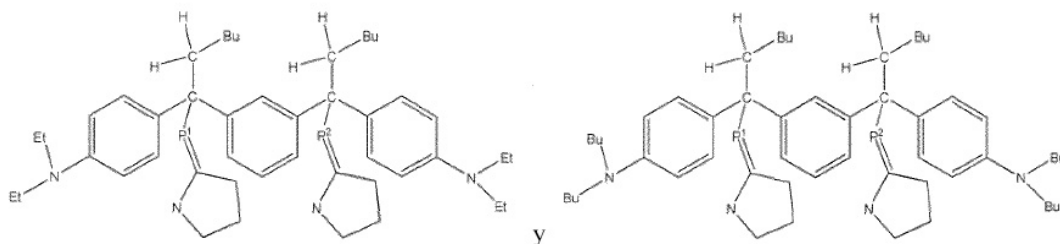










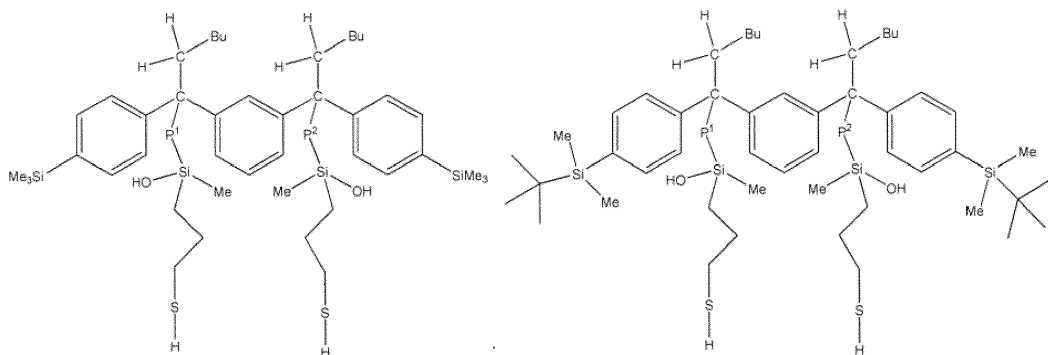


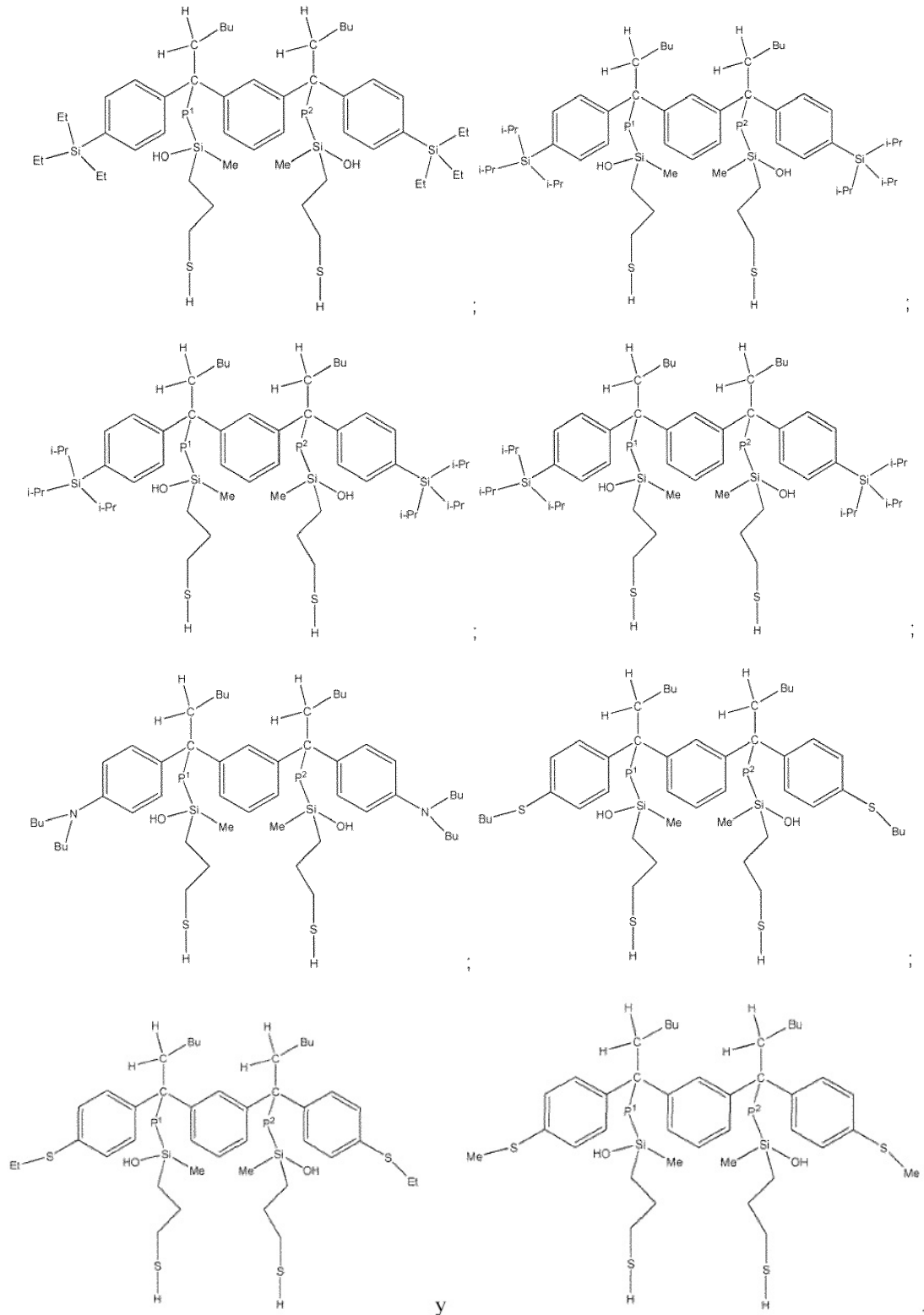
Se cree que los grupos resultantes del proceso de modificación del extremo de la cadena usando agentes modificadores del extremo de la cadena que presentan un grupo trihidrocarbilsililo terminal, incluyendo trialquilsililo, 5 trialquilarilsililo y triarilsililo; un grupo trihidrocarbilestanilo, incluyendo trialquilestanilo, trialquilarilestanilo y triarilestanilo; un grupo dihidrocarbilsilendilo, incluyendo dialquilsilendeilo, dialquilarilsilendilo y diarilsilendilo; o un grupo dihidrocarbilestanendiilo, incluyendo dialquilestanendiilo, dialquilarilestanendiilo y diarilestanendiilo, funcionan como grupos protectores que impiden la reacción posterior no intencionada de la cadena del polímero. Dichos grupos protectores se pueden eliminar por exposición a un compuesto que contiene un grupo hidroxilo reactivo (-OH), como agua, alcoholes, ácidos aniónicos o ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácidos carboxílicos). Tales condiciones están típicamente presentes durante la vulcanización. En aquellos casos en los que el grupo terminal del compuesto modificador del extremo de la cadena está unido a sulfuro, la exposición a un grupo hidroxilo reactivo y la desprotección darán como resultado la formación de un grupo tiol no protegido (-SH) como el grupo terminal de la cadena polimérica. Dependiendo de las condiciones de tratamiento para el polímero modificado (por ejemplo, separación por vapor), pueden estar presentes tanto el polímero modificado no protegido como el polímero modificado protegido.

Se cree que ciertos grupos terminales del polímero, tal como un grupo tiol desprotegido, son reactivos frente a cargas tales como sílice y/o negro de humo, lo que puede dar lugar a una distribución más homogénea de la carga dentro de una composición polimérica.

Los ejemplos específicos preferidos de los polímeros que contienen grupos tiol terminales no protegidos incluyen los siguientes, incluyendo aductos de base de Lewis de los mismos (siendo P¹ y P² como se definen en el presente documento):

25





El producto de reacción como polímero modificado en el extremo de la cadena contiene típicamente grupos silanol y 10 grupos alcoxisililo en una cantidad total de 0,0001 a 3,00 mmol/gram de polímero, preferiblemente de 0,0005 a 1,8

mmol/gram, más preferiblemente de 0,0010 a 1,0 mmol/gram e incluso más preferiblemente de 0,0020 a 0,2 mmol/gram.

El producto de reacción como un polímero modificado en el extremo de la cadena contiene preferiblemente grupos sulfuro (en forma de grupos tiol y/o grupos protectores unidos a sulfuro) en una cantidad total de 0,0001 a 0,80 mmol/gram de polímero, preferiblemente de 0,0005 a 0,50 mmol/gram, más preferiblemente de 0,0010 a 0,30 mmol/gram e incluso más preferiblemente de 0,0020 a 0,20 mmol/gram de polímero.

Para la mayoría de las aplicaciones, el polímero es preferiblemente un homopolímero derivado de una diolefina conjugada, un copolímero derivado de un monómero de diolefina conjugada con un monómero de vinilo aromático y/o un terpolímero de uno o dos tipos de diolefinas conjugadas con uno o dos tipos de compuestos vinílicos aromáticos. Los ejemplos de polímeros particularmente útiles incluyen homopolímeros de butadieno o isopreno y copolímeros y terpolímeros aleatorios o en bloque de butadieno, isopreno y estireno, especialmente un copolímero aleatorio de butadieno con isopreno y un copolímero aleatorio o en bloque de butadieno con estireno.

Aunque no existen unas limitaciones específicas con respecto a la cantidad de monómero de vinilo aromático usado en el polímero, para la mayoría de aplicaciones los monómeros de vinilo aromáticos constituyen entre 1 a 60 %, preferiblemente entre 2 a 55 % y más preferiblemente entre 5 a 50 % en peso, en base al peso total del polímero. Una cantidad de menos del 2 % en peso puede conducir a un equilibrio deteriorado de resistencia a la rodadura, deslizamiento en húmedo y resistencia a la abrasión y a una resistencia a la tracción reducida, mientras que una cantidad de más del 60 % en peso puede conducir a un aumento de la pérdida de histéresis. El polímero puede ser un copolímero en bloque o aleatorio de un monómero de vinilo aromático, y preferiblemente el 40 % en peso o más de las unidades monoméricas de vinilo aromático están unidas por separado, y el 10 % en peso o menos son "bloques" poliméricos de ocho o más monómeros de vinilo aromáticos unidos sucesivamente (la longitud de las unidades de vinilo aromático unidas sucesivamente puede medirse por un procedimiento de ozonólisis-cromatografía de permeación en gel desarrollado por Tanaka et al. (Polymer, Vol. 22, pp. 1721-1723 (1981))). Los copolímeros fuera de este intervalo tienden a mostrar una pérdida de histéresis creciente.

Aunque no existen limitaciones específicas con respecto al contenido de enlaces 1,2 y/o enlaces 3,4 (denominados en lo sucesivo en el presente documento "contenido de enlace vinílico") de la porción de diolefina conjugada del polímero, para la mayoría de las aplicaciones el contenido de enlace vinílico es inferior al 90 % en peso, particularmente preferiblemente inferior al 80 % en peso (en base al peso total del polímero). Si el contenido de vinilo en el polímero excede el 90 % en peso, el producto resultante puede presentar resistencia a la tracción deteriorada y resistencia a la abrasión y una pérdida de histéresis relativamente grande.

MONÓMEROS

Los monómeros utilizados en la preparación del polímero de la invención se seleccionan de olefinas conjugadas y compuestos vinílicos aromáticos.

Las olefinas conjugadas adecuadas incluyen dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno y 1,3-ciclooctadieno y una combinación de dos o más de los mismos. 1,3-butadieno e isopreno son las olefinas conjugadas preferidas, y 1,3-butadieno es particularmente preferido.

Los compuestos de vinilo aromático adecuados incluyen estireno, estireno sustituido con alquilo C₁₋₄, tal como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, -metilestireno y estilbenceno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, (4-vinilbencil)dimetilaminoetil éter, N,N-dimetilaminoetilestireno, terc-butoxiestireno y vinilpiridina y una combinación de dos o más de los mismos. El estireno es un compuesto vinílico aromático particularmente preferido.

Además de las olefinas conjugadas y los compuestos de vinilo aromáticos mencionados anteriormente, es posible aprovechar uno o más monómeros seleccionados de entre olefinas y diolefinas no conjugadas, como α -olefinas C₂-C₂₀ y diolefinas C₄-C₂₀ no conjugadas, especialmente norbornadieno, etilidenonorborno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno y divinilbenceno incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno.

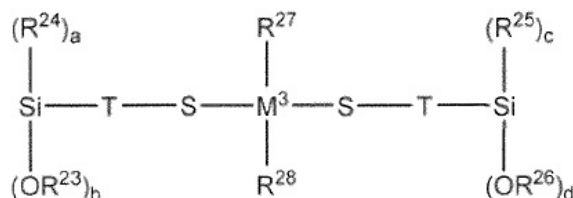
En una realización, la cantidad de divinilbenceno, incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, es del 1 % en moles o menos (en base a la cantidad molar total de los monómeros utilizados para

preparar el polímero).

AGENTES MODIFICADORES DE EXTREMO DE CADENA

- 5 Para controlar aún más las propiedades del polímero, se pueden usar uno o más agentes modificadores del extremo de la cadena (o de forma breve "agentes modificantes") para la reacción con los extremos terminales de la(s) cadena(s) del polímero en el polímero de la invención. Normalmente, los agentes modificadores del extremo de la cadena silano-sulfuro omega, como los descritos en los documentos WO 2007/047943, WO 2009/148932, US 6,229,036 y US 2013/0131263, cada uno incorporado en el presente documento por referencia en su totalidad, se
- 10 pueden usar para este propósito, específicamente mediante la reacción con el polímero (polímero vivo aniónico) obtenido a través de la reacción del compuesto iniciador de la polimerización de la invención con una olefina conjugada o un compuesto de vinilo aromático como componente monómero.

- En una realización preferida, el agente modificador del extremo de la cadena se selecciona de entre uno o más
- 15 agentes modificadores del extremo de la cadena representados por las Fórmulas 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 siguientes y los aductos de base de Lewis de los mismos.



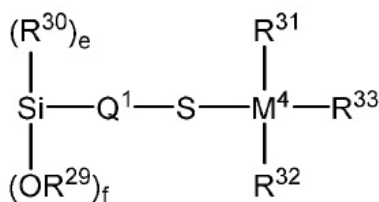
Fórmula 8

- 20 En la Fórmula 8, M^3 es un átomo de silicio o un átomo de estaño;
 T es por lo menos divalente y se selecciona de entre arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y alquilo (C_1-C_{18}), donde cada grupo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre di(C_1-C_7 hidrocarbilo)amino, bis(tri(C_1-C_{12} alquil)silil)amino, tris(C_1-C_7 hidrocarbilo)sililo, alquilarilo (C_7-C_{18}) y arilo (C_6-C_{18});
 R^{23} y R^{26} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_4);
 25 R^{24} , R^{25} , R^{27} y R^{28} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18});
 a y c se seleccionan cada uno independientemente de entre 0, 1 y 2; b y d se seleccionan cada uno independientemente de entre 1, 2 y 3; $a+b=3$; y $c+d=3$.
- 30 Las especies específicas preferidas de agente modificador del extremo de la cadena de la Fórmula 8 incluyen los siguientes compuestos y sus aductos de base de Lewis correspondientes:
- 35 $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_3-Si(OPr)_3$,
 40 $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_3-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_3-Si(OPr)_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$,
 45 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_2-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_2-Si(OPr)_3$,
 50 $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_2-Si(OPr)_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-Si(OMe)_3$,

(MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 5 (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
 10 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 15 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
 20 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
 25 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
 30 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
 (PiO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
 (PiO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
 35 (PtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
 40 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me),
 45 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 50 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 55 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 60 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),

(PiO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 5 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 10 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃,
 15 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃,
 20 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,
 25 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
 30 (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 35 (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 40 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 45 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
 50 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
 55 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
 60 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),

- (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
 5 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
 10 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me),
 15 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 20 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 25 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 30 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 35 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 40 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me).



Fórmula 9

- 45 En la Fórmula 9, M⁴ es un átomo de silicio o un átomo de estaño;
 Q¹ es por lo menos divalente y se selecciona de entre arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y alquilo (C₁-C₁₈), donde cada grupo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre di(C₁-C₇ hidrocarbilo)amino, bis(tri(C₁-C₁₂ alquil)silil)amino, tris(C₁-C₇ hidrocarbilo)sililo, alquilarilo (C₇-C₁₈) y arilo (C₆-C₁₈);
 R²⁹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₄), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈);
 50 R³¹, R³² y R³³ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), alcoxilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈);

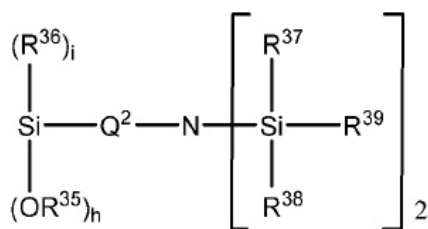
R³⁰ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), alcoxilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y R³⁴-(C₂H₄O)_g-O-, donde R³⁴ se selecciona de ente alquilo (C₅-C₂₃), alcoxilo (C₅-C₂₃), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₂₅) y g se selecciona de entre 4, 5 y 6;

e se selecciona de entre 0,1 y 2; f se selecciona de entre 1, 2 y 3; y e+f=3.

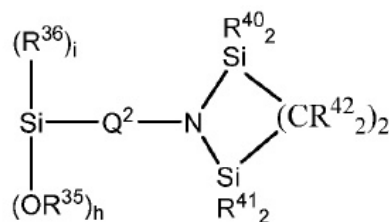
5

Las especies específicas preferidas de agente modificador del extremo de la cadena de la Fórmula 9 incluyen los siguientes compuestos y sus aductos de base de Lewis correspondientes:

- 10 (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,
 15 ((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)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,
 20 (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,
 25 (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,
 30 (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,
 35 (BuO) (Me)₂Si-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,
 40 (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, (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,
 45 (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,
 50 ((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,
 55 (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,
 60 ((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 and (BuO) (Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃.

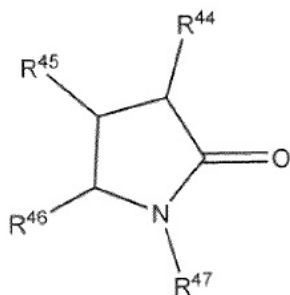


Fórmula 10

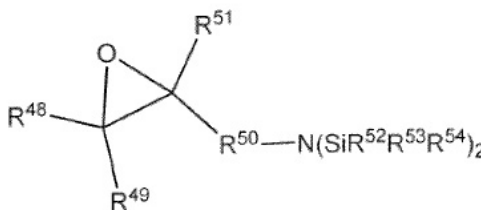


Fórmula 11

- En las Fórmulas 10 y 11, Q² es por lo menos divalente y se selecciona de entre arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y alquilo (C₁-C₁₈), donde cada grupo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre di(C₁-C₇ hidrocarbilo)amino, bis(tri(C₁-C₁₂ alquil)silil)amino, tris(C₁-C₇ hidrocarbilo)sililo, alquilarilo (C₇-C₁₈) y arilo (C₆-C₁₈); R³⁵ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₄), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); R³⁷, R³⁸, R³⁹, R⁴⁰, R⁴¹ y R⁴² se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), alcoxilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); R³⁶ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), alcoxilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y R⁴³-(C₂H₄O)_j-O-, donde R⁴³ se selecciona de entre alquilo (C₅-C₂₃), alcoxilo (C₅-C₂₃), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₂₅); y j se selecciona de entre 4, 5 y 6; i se selecciona de entre 0,1 y 2; h se selecciona de entre 1,2 y 3; y i+h=3.



Fórmula 12

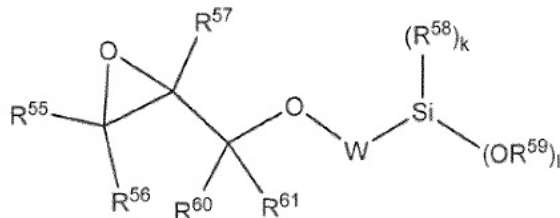


Fórmula 13,

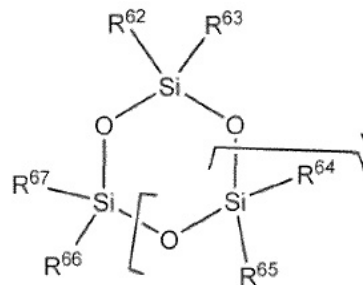
15

- En las Fórmulas 12 y 13, R⁴⁴, R⁴⁵, R⁴⁶, R⁴⁷, R⁴⁸, R⁴⁹, R⁵¹, R⁵², R⁵³ y R⁵⁴ se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) y alquilarilo (C₇-C₁₆); y R⁵⁰ es por lo menos divalente y se selecciona de entre arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y alquilo (C₁-C₁₈), donde cada grupo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre di(C₁-C₇ hidrocarbilo)amino, bis(tri(C₁-C₁₂ alquil)silil)amino, tris(C₁-C₇ hidrocarbilo)sililo, alquilarilo (C₇-C₁₈) y arilo (C₆-C₁₈).

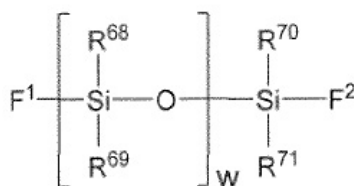
20



Fórmula 14



Fórmula 15,



Fórmula 16

- En las Fórmulas 14,15 y 16, R⁵⁵, R⁵⁶, R⁵⁷, R⁵⁸, R⁶⁰, R⁶¹, R⁶², R⁶³, R⁶⁴, R⁶⁵, R⁶⁶, R⁶⁷, R⁶⁸, R⁶⁹, R⁷⁰ y R⁷¹ se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) y alquilarilo (C₇-C₁₆);
- 5 R⁵⁹ se selecciona de entre alquilo (C₁-C₄), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈);
- W es por lo menos divalente y se selecciona de entre arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y alquilo (C₁-C₁₈), donde cada grupo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre di(C₁-C₇ hidrocarbilo)amino, bis(tri(C₁-C₁₂ alquil)silil)amino, tris(C₁-C₇ hidrocarbilo)sililo, alquilarilo (C₇-C₁₈); y arilo (C₆-C₁₈);
- k se selecciona de entre 0, 1 y 2; 1 se selecciona de entre 1,2 y 3; k+1=3; y v se selecciona de entre 1 a 20;
- 10 F¹ y F² se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, hidroxilo, cloro, bromo, yodo, -SiR⁵²R⁵³R⁵⁴, donde R⁵², R⁵³, R⁵⁴ son iguales o diferentes y son como se ha definido para las Fórmulas 12 y 13, vinilo, arilo (C₆-C₁₆), alquilarilo (C₇-C₁₆) y alquilo (C₁-C₁₆), donde cada grupo hidrocarbilo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre hidroxilo, di(C₁-C₇ hidrocarbilo)amino, bis(tri(C₁-C₁₂ alquil)silil)amino y un grupo epoxi.
- 15 Si se utiliza más de un agente modificador de extremo de cadena para fines de modificación del extremo de la cadena, los agentes modificadores del extremo de la cadena se pueden añadir uno tras otro a una solución del polímero aniónico vivo, o pueden mezclarse juntos antes de añadir la mezcla resultante a una solución del polímero aniónico vivo.
- 20 Los agentes modificadores del extremo de la cadena se pueden añadir intermitentemente (o a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero se añaden preferiblemente a una velocidad de conversión de la polimerización de más del 80 por ciento y más preferiblemente a una velocidad de conversión de más del 90 por ciento. Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena polimérica no termina antes de la reacción con el agente modificador del extremo de la cadena; es decir, los extremos de cadena
- 25 polimérica viva están presentes y son capaces de reaccionar con el agente modificador. La reacción de modificación del extremo de cadena puede ocurrir antes, después o durante la adición de cualquier agente de acoplamiento. Preferiblemente, la reacción de modificación del extremo de cadena se completa después de la adición de cualquier agente de acoplamiento. Véase, por ejemplo, el documento WO 2009/148932, incorporado en el presente documento por referencia.
- 30 En una realización, más del 20 por ciento, preferiblemente más del 35 por ciento e incluso más preferiblemente más del 50 por ciento de las cadenas del polímero, determinadas mediante GPC, formadas en el transcurso del proceso de polimerización, están enlazadas con un agente modificador del extremo de la cadena en el proceso de modificación del extremo de la cadena del polímero.
- 35 En una realización, más del 50 por ciento, preferiblemente más del 60 por ciento e incluso más preferiblemente más del 75 por ciento, determinado mediante GPC, del polímero vivo de la invención (todavía presente después de la reacción de acoplamiento) reacciona con un agente modificador del extremo de la cadena.
- 40 PROCESO DE MODIFICACIÓN DEL EXTREMO DE CADENA**
- El iniciador de la polimerización de la invención reacciona con los monómeros para formar una molécula del polímero vivo "omega,omega'-carbaniónico" de la invención. La reacción de por lo menos una molécula del polímero vivo con por lo menos un equivalente del agente modificador del extremo de la cadena da como resultado una
- 45 molécula polimérica modificado. En caso de que ambos extremos de la cadena del polímero de una molécula de un polímero lineal (que comprende dos posiciones de extremos de cadena del polímero omega,omega' carbaniónico) se modifiquen con un agente modificador del extremo de la cadena, se forma una molécula polimérica lineal omega,omega'-dimodificado. Por consiguiente, cada extremo de la cadena del polímero carbaniónico reacciona con un equivalente del agente modificador del extremo de la cadena. Si los agentes de acoplamiento (como los descritos
- 50 en el presente documento) reaccionan con una o ambas posiciones del extremo de la cadena carbaniónica, se forma una molécula polimérica ramificada y modificada . Esto también se puede formar cuando los monómeros capaces de

reaccionar con más de una cadena del polímero en crecimiento, como divinilbenceno, se añaden a la mezcla de polimerización en cualquier momento durante la polimerización.

El agente modificador del extremo de cadena puede añadirse directamente a la solución de polímero sin dilución; sin embargo, puede ser beneficioso añadir el agente modificador de forma disuelta, tal como en un disolvente inerte (por ejemplo, ciclohexano). La cantidad de agente modificador del extremo de la cadena que se debe añadir a la polimerización puede variar dependiendo de las especies de monómeros, del agente de acoplamiento, del agente modificador del extremo de la cadena, de las condiciones de la reacción y de las propiedades del polímero deseadas, pero normalmente es de entre 0,1 a 5 equivalentes molares, preferiblemente de entre 0,2 a 4,0 equivalentes molares y más preferiblemente de entre 0,5 a 3,0 equivalentes molares por equivalente molar de metal alcalino en el compuesto iniciador. La reacción de modificación del extremo de la cadena de polímero se puede realizar a una temperatura que varía de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de 15 °C a 120 °C e incluso más preferiblemente de 40 °C a 100 °C. No hay limitación en cuanto a la duración de la reacción de modificación del extremo de la cadena. Sin embargo, con respecto a un proceso de polimerización económico, por ejemplo, en el caso de un procedimiento de polimerización por lotes, la reacción de modificación del extremo de la cadena se detiene normalmente de aproximadamente 5 a 60 minutos después de la adición del agente modificador.

Un procedimiento para preparar el polímero modificado de la invención comprende al menos las siguientes etapas A a C:

Etapa A: reacción del iniciador de la polimerización de la invención como el representado por la Fórmula 1, 5, 6, 17, 18 o 19 (cada uno como los definidos en el presente documento), preferiblemente por la Fórmula 6, 17, 18 o 19, con uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre olefinas conjugadas y compuestos de vinilo aromático, preferiblemente seleccionados de entre butadieno, estireno, isopreno, alfa metil-estireno y combinaciones de los mismos, en un disolvente de la polimerización. Los disolventes de polimerización adecuados incluyen disolventes no polares alifáticos y no polares aromáticos, preferiblemente hexano, heptano, butano, pentano, isopar, ciclohexano, tolueno y benceno.

Etapa B: opcionalmente reacción de parte de las moléculas del polímero del producto de reacción de la etapa A con por lo menos un tipo de agente de acoplamiento seleccionado de entre SnCl_4 , $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$, $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$, R_1SnCl_3 , SiCl_4 , $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$, $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$, R_1SiCl_3 , $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$, $\text{Sn}(\text{OMe})_4$, $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ y $\text{Si}(\text{OEt})_4$, donde R_1 es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo.

Etapa C: reacción del producto de reacción de la etapa A o B con por lo menos un agente modificador del extremo de la cadena, seleccionado preferiblemente de entre las Fórmulas 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 (como las descritas en el presente documento), para formar un polímero con extremo de la cadena modificado.

AGENTES ALEATORIZADORES

Además de las bases de Lewis usadas preferiblemente para la formación de los compuestos diiniciadores de la polimerización de la invención, se pueden añadir opcionalmente bases de Lewis adicionales a la mezcla de reacción para ajustar la microestructura (como contenidos de uniones de vinilo) de la porción de diolefina conjugada de una olefina del tipo homo-, co- o terpolímero o para ajustar la distribución de la composición del compuesto de vinilo aromático en el dieno conjugado que contiene co- o terpolímero como monómero, sirviendo, de este modo, como un componente aleatorizador. Las bases de Lewis adicionales son, por ejemplo, compuestos de éter, como éter dietílico, di-n-butil éter, etilenglicol dietil éter, etilenglicol dibutil éter, dietilenglicol dimetil éter, propilenglicol dimetil éter, propilenglicol dietil éter, propilenglicol dibutil éter, alquiltetrahidrofuril éteres, como metiltetrahidrofuril éter, etiltetrahidrofuril éter, propiltetrahidrofuril éter, butiltetrahidrofuril éter, hexiltetrahidrofuril éter, octiltetrahidrofuril éter, tetrahidrofurano, 2,2-(bistetrahidrofuril)propano, bistetrahidrofurilformal, éter metílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, éter etílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, éter butílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, α -metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano, y compuestos de amina terciaria, como butil éter de trietilamina, piridina, N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina, dipiperidinetano, éter metílico de N,N-dietiletanolamina, éter etílico de N,N-dietiletanolamina y N,N-dietiletanolamina.

55 AGENTES DE ACOPLAMIENTO

Las composiciones de polimerización de la invención pueden hacerse reaccionar opcionalmente con uno o más agentes de acoplamiento para formar polímeros ramificados.

Los agentes de acoplamiento incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tetrafluoruro de estaño,

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

Los agentes de acoplamiento se pueden añadir intermitentemente (o a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero se añaden preferiblemente a una velocidad de conversión de la polimerización de más del 80 por ciento y más preferiblemente a una velocidad de conversión de más del 90 por ciento. El agente de acoplamiento se añadirá típicamente solamente después de haberse alcanzado ya un alto grado de conversión.

Por ejemplo, se puede añadir continuamente un agente de acoplamiento durante la polimerización, en los casos en que se desee un acoplamiento asimétrico. Dicha adición continua se realiza normalmente en una zona de reacción separada de la zona donde tiene lugar la mayor parte de la polimerización. El agente de acoplamiento se puede añadir en una solución de hidrocarburo, por ejemplo, en ciclohexano, a la mezcla de polimerización, con mezcla adecuada para la distribución y reacción. Típicamente, se usa de 0,01 a 2,0 moles, preferiblemente de 0,02 a 1,5 moles y más preferiblemente de 0,04 a 0,6 moles del agente de acoplamiento para cada 4,0 moles de extremos de cadenas poliméricas aniónicas vivas.

Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena polimérica no termina antes de la reacción con el agente de acoplamiento; es decir, los extremos de cadena polimérica viva están presentes y son capaces de reaccionar con el agente de acoplamiento en una reacción de acoplamiento de cadena polimérica. La reacción de acoplamiento se produce antes, después o durante la adición de cualquier agente modificador del extremo de la cadena. La reacción de acoplamiento se completa preferiblemente antes de la adición del agente modificador del extremo de la cadena. En algunas realizaciones, entre el 5 y el 20 por ciento de los extremos de cadena polimérica viva, según se determina mediante GPC, han reaccionado con el agente de acoplamiento antes de la adición del agente modificador del extremo de cadena. En otras realizaciones, entre el 20 y el 35 por ciento de los extremos de cadena polimérica viva han reaccionado con el agente de acoplamiento antes de la adición del agente modificador del extremo de cadena. Aún en otra realización, entre el 35 y el 50 por ciento de los extremos de cadena polimérica viva han reaccionado con el agente de acoplamiento antes de la adición del agente modificador del extremo de cadena.

También se puede usar una combinación de diferentes agentes de acoplamiento como Bu_2SnCl_2 y SnCl_4 ; Me_2SiCl_2 y $\text{Si}(\text{OMe})_4$; Me_2SiCl_2 y SiCl_4 ; SnCl_4 y $\text{Si}(\text{OMe})_4$; SnCl_4 y SiCl_4 , para unir las cadenas del polímero. Es particularmente deseable utilizar una combinación de agentes de acoplamiento de estaño y silicio en compuestos de banda de rodadura que contienen tanto sílice como negro de humo. En tal caso, la relación molar del estaño con respecto al compuesto de silicio estará normalmente dentro del intervalo de 20:80 a 95:5; más típicamente de 40:60 a 90:10 y preferiblemente de 60:40 a 85:15. Mucho más típicamente, se emplea una cantidad de aproximadamente 0,001 a 4,5 mmol de agente de acoplamiento por 100 gramos de polímero. Normalmente se prefiere utilizar de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 mmol de agente de acoplamiento por 100 gramos de polímero para obtener la viscosidad Mooney deseada y para permitir la posterior funcionalización del extremo de cadena de la fracción de polímero vivo restante. Las cantidades mayores tienden a producir polímeros que contienen grupos terminalmente reactivos o acoplamiento insuficiente y solo permiten una modificación insuficiente del extremo de la cadena.

La reacción de acoplamiento de polímero puede llevarse a cabo en un intervalo de temperaturas de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de 15 °C a 120 °C e incluso más preferiblemente de 40 °C a 100 °C. No hay limitación para la duración de la reacción de acoplamiento. Sin embargo, con respecto a un proceso de polimerización económico, por ejemplo, en el caso de un procedimiento de polimerización por lotes, la reacción de acoplamiento se detiene normalmente de aproximadamente 5 a 60 minutos después de la adición del agente de acoplamiento.

PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR POLÍMERO

El procedimiento de preparación del polímero de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención comprende las etapas de reacción

- i) un iniciador de la polimerización de la Fórmula 1 o un aducto de la base de Lewis del mismo y
 5 ii) por lo menos un tipo de monómeros polimerizables seleccionado de entre olefinas conjugadas y compuestos de vinilo aromático.

En unas realizaciones específicas del procedimiento para la elaboración del polímero, el iniciador de la polimerización es uno o más seleccionado de entre las realizaciones y las realizaciones preferidas como las
 10 definidas en el presente documento en la descripción del iniciador de la polimerización.

En una realización del procedimiento para la elaboración del polímero de la invención, denominada "Realización 5", el iniciador de la polimerización es un compuesto de la Fórmula 5 o un aducto de la base de Lewis del mismo, como el definido en el presente documento como "Realización 1" en la descripción del iniciador de la polimerización y que
 15 incluye unas realizaciones y unas realizaciones preferidas del mismo.

En otra realización del procedimiento para la elaboración del polímero, el iniciador de la polimerización es un compuesto de la Fórmula 6 o un aducto de la base de Lewis del mismo, como el definido en el presente documento como "Realización 2" en la descripción del iniciador de la polimerización y que incluye unas realizaciones y unas
 20 realizaciones preferidas del mismo.

En incluso otra realización del procedimiento para la elaboración del polímero, el iniciador de la polimerización se selecciona de entre un compuesto de la Fórmula 17, 18 y 19 o un aducto de la base de Lewis del mismo, como el definido en el presente documento en la descripción del iniciador de la polimerización y que incluye unas
 25 realizaciones y unas realizaciones preferidas del mismo.

En otra realización, el procedimiento para preparar el polímero modificado comprende las etapas de:

- primero, la reacción de un iniciador de la polimerización de la Fórmula 1, incluyendo las Fórmulas 5, 6, 17, 18 y 19 y
 30 unas realizaciones de las mismas, o un aducto de la base de Lewis de las mismas con por lo menos un tipo de monómeros polimerizables seleccionados de entre olefinas conjugadas y compuestos de vinilo aromático, formando de este modo, un polímero vivo omega, omega'-dianiónico, y después, la reacción del polímero vivo omega, omega'-dianiónico con un compuesto modificador del extremo de la cadena descrito a continuación, formando, de este modo, el polímero modificado como un polímero omega, omega'-
 35 modificado que está modificado en por lo menos dos extremos de la cadena.

El procedimiento para preparar el polímero se lleva a cabo convencionalmente en un disolvente de polimerización como una polimerización en solución, donde el polímero formado es sustancialmente soluble en la mezcla de reacción, o como una suspensión/polimerización en suspensión, donde el polímero formado es sustancialmente
 40 insoluble en el medio de reacción. Los disolventes de polimerización adecuados incluyen disolventes no polares alifáticos y no polares aromáticos, preferiblemente hexano, heptano, butano, pentano, isopar, ciclohexano, tolueno y benceno. La polimerización en solución tiene lugar normalmente a presiones más bajas, preferiblemente por debajo de 10 MPa, preferiblemente en un intervalo de temperatura de 0 a 120 °C. La polimerización se realiza generalmente bajo condiciones de polimerización discontinua, continua o semicontinua.

La información generalmente aplicable sobre las tecnologías de polimerización incluyendo los compuestos iniciadores de la polimerización; compuestos coordinadores polares y aceleradores, cada uno para aumentar la reactividad del iniciador, para organizar aleatoriamente los compuestos de vinilo aromático, para organizar aleatoriamente las unidades de 1,2-polibutadieno o 1,2-poliisopreno o 3,4-poliisopreno introducidas en el polímero,
 45 las cantidades de cada compuesto; monómero(s); y condiciones adecuadas del proceso se describen en el documento WO 2009/148932, incorporado en su totalidad en el presente documento por referencia.

El procedimiento para la elaboración del polímero de acuerdo con la invención proporcionará de forma convencional el polímero de la invención, incluyendo el polímero modificado, en el disolvente de la reacción, opcionalmente junto
 55 con unas moléculas de polímero (no novedosas) adicionales lineales sin modificar, ramificadas y acopladas y unas moléculas del polímero (no novedosas) adicionales modificadas, con todas las moléculas del polímero elaboradas a partir de cadenas del polímero vivo formado en el proceso de polimerización del polímero. Las moléculas del polímero modificado de la invención se pueden formar mediante la modificación de polímeros vivos usando agentes modificadores como los descritos en el presente documento. Las moléculas de polímeros adicionales (no
 60 novedosas) no modificadas y las adicionales (no novedosas) modificadas no están unidas a un compuesto iniciador

de la invención y pueden ser el resultado del uso de compuestos iniciadores (no novedosos) que contienen un grupo polar, reacciones de terminación de la cadena o de modificación del extremo de la cadena de polímero vivo, reacciones de transferencia de cadena o reacciones de acoplamiento de cadena del polímero vivo, este último siendo preparado mediante el uso de uno o más agentes de acoplamiento como los descritos en el presente documento. Las "moléculas poliméricas adicionales no modificadas» o las "moléculas poliméricas adicionales modificadas» constituyen unos componentes que se han formado como resultado del proceso de polimerización y que permanecen después de la eliminación del disolvente del proceso de polimerización. El polímero o el polímero modificado de la invención constituye generalmente por lo menos un 10 % en peso del total del polímero producido en el procedimiento de la invención, preferiblemente por lo menos un 40 % en peso, más preferiblemente por lo menos un 60 % en peso y el más preferente por lo menos un 80 % en peso. El polímero modificado o no modificado adicional, por el contrario, constituye habitualmente un 1 % en peso o más del total del polímero producido en el procedimiento de la invención, habitualmente un 5 % en peso o más e incluso más habitualmente un 10 % en peso o más.

15 COMPOSICIONES POLIMÉRICAS

La primera composición polimérica de acuerdo con el quinto aspecto de la invención comprende el polímero de la invención, incluyendo el polímero modificado, y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden o se forman como resultado del proceso de polimerización usados para fabricar el polímero y (ii) componentes que permanecen después de la eliminación del disolvente del proceso de polimerización. Generalmente, la primera composición polimérica es el resultado sin disolvente del procedimiento de fabricación del polímero, que comprende además componentes seleccionados de entre aceites (aceites extendedores), estabilizadores y polímeros (no novedosos) adicionales. Los aceites adecuados son como se definen en el presente documento. Los polímeros adicionales pueden prepararse por separado, por ejemplo en un reactor de polimerización diferente, en solución, y pueden añadirse al reactor antes de completar el proceso de fabricación del polímero para el polímero.

La segunda composición polimérica de la invención obtenida después de la eliminación del disolvente y del agua de proceso del proceso de polimerización tiene preferiblemente una viscosidad Mooney (ML 1 + 4, 100 °C, medida de acuerdo con la norma ASTM D 1646 (2004) usando un instrumento Monsanto MV2000) de hasta 150, preferiblemente de 20 a 120, y más preferiblemente de 30 a 100. Si la viscosidad Mooney de la composición polimérica es superior a 150, la capacidad de procesamiento, tal como se refleja mediante la incorporación de carga y la acumulación de calor en el mezclador interno, la banda del laminador, la velocidad de extrusión, el hinchamiento de la matriz de extrusión, la suavidad, etc., es probable que se vea afectada negativamente porque la maquinaria de composición usada por el fabricante de neumáticos no está diseñada para manejar tales grados de caucho Mooney y el coste de procesamiento aumenta. En algunos casos, una viscosidad Mooney de menos de 20 puede no ser preferida debido al aumento de la pegajosidad y el flujo en frío del polímero no reticulado, lo que da como resultado una manipulación difícil, una resistencia verde baja y una mala estabilidad dimensional durante el almacenamiento. En otros casos, cuando se usa la composición polimérica como un suavizante, compatibilizador o auxiliar de procesamiento en formulaciones poliméricas, puede preferirse una viscosidad Mooney de menos de 20.

La distribución de peso molecular preferida de la composición polimérica como se obtiene después de la separación del disolvente del proceso de polimerización, reflejada por la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (M_w/M_n), varía de 1,0 a 10,0, preferiblemente de 1,1 a 8,0 y más preferiblemente de 1,2 a 4,5.

En la primera composición, el polímero presente está compuesto preferiblemente de por lo menos un 15 % en peso del polímero obtenido en la reacción de polimerización, más preferiblemente por lo menos un 30 % en peso e incluso más preferiblemente por lo menos un 45 % en peso. La cantidad restante de polímero está compuesta por los polímeros adicionales mencionados anteriormente. Ejemplos de polímeros adecuados se identifican en el documento WO 2009/148932 e incluyen preferiblemente copolímero de estireno-butadieno, cauchos naturales, poliisopreno y polibutadieno. Es deseable que dichos polímeros adicionales tengan una viscosidad Mooney (ML1 + 4, 100 °C medida de acuerdo con la norma ASTM D 1646 (2004)) en el intervalo de 20 a 150, preferiblemente de 30 a 100.

La segunda composición polimérica de acuerdo con el sexto aspecto de la invención comprende el polímero de la invención, incluyendo el polímero modificado, y uno o más rellenos. La segunda composición polimérica es generalmente el resultado de un proceso mecánico de mezcla que implica el polímero de la invención y uno o más rellenos. Normalmente incluye componentes que se añaden y que se mezclan mecánicamente con el polímero de la primera composición polimérica.

CARGAS

La primera y la segunda composición polimérica puede comprender opcionalmente por lo menos un agente vulcanizante como se define más ampliamente a continuación

- 5 La segunda composición polimérica que comprende un relleno se puede preparar mediante el amasado de la primera composición polimérica, que opcionalmente comprende uno o más componentes seleccionados de entre aceites, estabilizadores y otros polímeros, y uno o más rellenos en una amasadora a una temperatura de entre 140 y 180 °C.
- 10 Alternativamente, la segunda composición polimérica se puede preparar mediante el amasado de la primera composición polimérica y uno o más rellenos en una amasadora a una temperatura entre 140 y 180 °C para formar una "primera etapa" de la segunda composición. La formación de la "primera etapa" de la segunda composición puede implicar una o más etapas de mezcla, preferiblemente de 2 a 7 etapas de mezcla. Después del enfriamiento, se añaden a la "primera etapa" de la segunda composición agentes vulcanizantes como azufre, aceleradores de la vulcanización, opcionalmente óxido de zinc y similares y la segunda composición resultante de la "segunda etapa" se mezcla usando un mezclador Brabender, un mezclador Banbury o una laminadora de molino abierto para crear la forma deseada.

ACEITES

- 20 Se pueden usar uno o más aceites junto con el polímero no reticulado para reducir los valores de la viscosidad de Mooney o para mejorar la procesabilidad de la primera composición polimérica y varias propiedades de rendimiento de las segundas composiciones poliméricas (vulcanizadas).
- 25 Los aceites se pueden añadir al polímero antes del final del proceso de preparación del polímero y como un componente separado del proceso de preparación de la primera o segunda composición polimérica de acuerdo con las presentes indicaciones. Para ejemplos representativos y clasificación de aceites véanse los documentos WO 2009/148932 y US 2005/0159513, cada uno de los cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.
- 30 Los aceites representativos incluyen MES (solvato de extracción suave), RAE (extracto aromático residual, incluyendo T-RAE (extracto aromático residual tratado) y S-RAE), DAE (extracto aromático destilado, incluyendo TDAE (extracto aromático destilado tratado)) y NAP (aceites nafténicos ligeros y pesados, incluyendo Nyltex 4700, Nyltex 8450, Nyltex 5450, Nyltex 832, Tufflo 2000 y Tufflo 1200). Además, pueden usarse aceites nativos, incluyendo
- 35 aceites vegetales, como aceites extendedores. Los aceites representativos también incluyen variaciones funcionalizadas de estos aceites, particularmente aceites epoxidados o hidroxilados. Los aceites pueden contener concentraciones variables de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos y pueden tener diferentes temperaturas de transición vítrea.

40 AUXILIARES DE PROCESAMIENTO

- Opcionalmente, se pueden añadir auxiliares de procesamiento a la primera composición polimérica. Usualmente se añaden para reducir la viscosidad. Como resultado, se reduce el periodo de mezcla y/o se reduce el número de etapas de mezcla y, en consecuencia, se consume menos energía y/o se consigue un rendimiento más alto durante
- 45 el proceso de extrusión del compuesto de caucho. Se describen auxiliares de procesamiento representativos en Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000 y en Werner Kleemann, Kurt Weber, Elastverarbeitung-Kennwerte und Berechnungsmethoden, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (Leipzig, 1990), cada uno de los cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad. Los ejemplos de auxiliares de procesamiento representativos incluyen en particular:
- 50 (A) ácidos grasos, incluyendo ácido oleico, prioleno, pristereno y ácido esteárico;
 (B) sales de ácidos grasos, incluyendo Aktiplast GT, PP, ST, T, T-60, 8, F; Deoflow S; Kettlitz Dispergator FL, FL Plus; Dispergum 18, C, E, K, L, N, T, R; Polyplastol 6, 15, 19, 21, 23; Struktol A50P, A60, EF44, EF66, EM16, EM50, WA48, WB16, WB42, WS180, WS280 y ZEHDL;
- 55 (C) agentes dispersantes, incluyendo Aflux 12, 16, 42, 54, 25; Deoflow A, D; Deogum 80; Deosol H; Kettlitz Dispergator DS, KB, OX; Kettlitz-Mediaplast 40, 50, Pertac/GR; Kettlitz-Dispergator SI; Struktol FL y WB 212; y
 (D) agentes de dispersión para rellenos blancos muy activos, incluyendo Struktol W33 y WB42.

10

Los ejemplos de negro de humo adecuados incluyen el fabricado convencionalmente por un procedimiento de horno, por ejemplo, que tiene una superficie específica de adsorción de nitrógeno de 50-200 m²/gy una absorción de aceite DBP de 80-200 ml/100 gramos, tal como negro de humo de la clase FEF, HAF, ISAF o SAF, y negro de humo electroconductor. En algunas realizaciones, se utiliza negro de humo de tipo de alta aglomeración. El negro de

15

carbón se usa típicamente en una cantidad de 2 a 100 partes en peso, o de 5 a 100 partes en peso, o de 10 a 100 partes en peso, o de 10 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

Ejemplos de cargas de sílice adecuadas incluyen sílice de proceso en húmedo, sílice de proceso en seco y sílice de tipo silicato sintético. La sílice con un pequeño diámetro de partícula y una alta área superficial muestra un alto

20

efecto de refuerzo. La sílice de diámetro pequeño y de aglomeración elevada (es decir, que tiene un área superficial grande y una elevada capacidad de absorción de aceite) presenta una excelente dispersabilidad en la composición polimérica, dando como resultado una procesabilidad superior. Un diámetro de partícula medio de sílice en términos del diámetro de partícula primario puede ser de 5 a 60 nm, o de 10 a 35 nm. La superficie específica de las partículas de sílice (medidas mediante el procedimiento BET) puede ser de 35 a 300 m²/g. La sílice se usa

25

típicamente en una cantidad de 10 a 100 partes en peso, o de 30 a 100 partes en peso, o de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

Las cargas de sílice pueden usarse en combinación con otras cargas, incluyendo negro de humo, nanotubos de carbono, carga de doble fase de carbono-sílice, grafeno, grafito, arcilla, carbonato de calcio, carbonato de magnesio

30

y combinaciones de los mismos.

Se pueden añadir juntos negro de humo y sílice, en cuyo caso la cantidad total de negro de humo y sílice es de 30 a 100 partes en peso o de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

35

La carga de doble fase de carbono-sílice es el llamado negro de humo recubierto con sílice obtenido recubriendo con sílice la superficie de negro de humo y disponible en el mercado con la marca CRX2000, CRX2002 o CRX2006 (productos de Cabot Co.). Se añade una carga de doble fase de carbono-sílice en las mismas cantidades que se han descrito anteriormente con respecto a sílice.

40 AGENTES DE ACOPLAMIENTO DE SILANO

En algunas realizaciones, se añade un agente de acoplamiento de silano (usado para la compatibilización de polímeros y rellenos) a la composición que comprende el polímero de la invención y silicio, silicato laminado (como magadiíta) o relleno de carbono-silicio de fase dual. La cantidad típica de un agente de acoplamiento de silano

45

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

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

50

- Kautschuk Technologie, (Carl Hanser Verlag 2006):
- (A) silanos bifuncionales, incluyendo Si230 ((EtO)₃Si(CH₂)₃Cl), Si225 ((EtO)₃SiCH=CH₂), A189 ((EtO)₃Si(CH₂)₃SH), [(EtO)₃Si(CH₂)₃S_x(CH₂)₃Si(OEt)₃] con x = 3,75 (Si69) o 2,35 (Si75), Si264 ((EtO)₃Si(CH₂)₃SCN) y Si363 ((EtO)Si((CH₂-CH₂-O)₅(CH₂)₁₂CH₃)₂(CH₂)₃SH) (Evonic Industries AG), 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano (NXT) y
- (B) silanos monofuncionales, incluyendo Si203 ((EtO)₃-Si-C₃H₇) y Si208 ((EtO)₃-Si-C₈H₁₇).

55

Se dan ejemplos adecuados adicionales de agentes de acoplamiento de silano en el documento WO 2009/148932 e incluyen bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propil)tetrasulfuro, bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propil) disulfuro, bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etil) tetrasulfuro, bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etil)disulfuro, tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propil-N,N-

60

dimetiltiocarbamoilo y tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propilbenzotiazol.

AGENTES VULCANIZANTES

- 5 En la invención, se puede usar cualquier agente vulcanizante que se usa convencionalmente en la fabricación de productos de caucho y se puede usar una combinación de dos o más agentes de vulcanizantes.

El azufre, los compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre, los sistemas aceleradores de azufre y los peróxidos son los agentes vulcanizantes más comunes. Los ejemplos de compuestos que contienen
 10 azufre que actúan como donantes de azufre incluyen ditiodimorfolina (DTDM), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT). Los ejemplos de aceleradores de azufre incluyen derivados amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehídoamina, tiazoles, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Los ejemplos de peróxidos incluyen di-terc-butil-peróxidos, di-(terc-butil-peroxi-trimetil-ciclohexano), di-(terc-butil-peroxi-isopropil-)benceno, dicloro-benzoilperóxido, dicumilperóxidos,
 15 terc-butil-cumil-peróxido, dimetil-di(terc-butil-peroxi)hexano, dimetil-di(terc-butil-peroxi)hexina y di(terc-butil-peroxi)valerato de butilo (Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technolgy 2000).

Otros ejemplos e información adicional referente a los agentes vulcanizantes se pueden encontrar en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3rd, Ed., (Wiley Interscience, N.Y. 1982), volumen 20, pp. 365-468,
 20 (specifically "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" pp. 390-402).

Si es necesario, se puede usar un acelerador de vulcanización del tipo sulfeno amida, del tipo guanidina o del tipo tiuram junto con un agente de vulcanizante. Opcionalmente, se pueden añadir otros aditivos tales como blanco de zinc, auxiliares de vulcanización, agentes preventivos del envejecimiento, adyuvantes de procesamiento y similares.
 25 Habitualmente, se añade un agente vulcanizante a la composición polimérica en una cantidad de entre 0,5 a 10 partes en peso o, en algunas realizaciones, de entre 1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total. Los ejemplos de aceleradores de vulcanización y cantidades de los mismos añadidos en relación con el polímero total se proporcionan en el documento WO 2009/148932.

- 30 Los sistemas aceleradores de azufre pueden o no contener óxido de cinc. El óxido de cinc se utiliza preferiblemente como un componente del sistema acelerador de azufre.

COMPOSICIÓN POLIMÉRICA VULCANIZADA

35 La composición polimérica vulcanizada de acuerdo con el séptimo aspecto de la invención se obtiene mediante la vulcanización de la primera o la segunda composición polimérica que comprende por lo menos un agente vulcanizante. Dado que las composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas de la invención presentan una baja resistencia a la rodadura, una baja acumulación de calor dinámico y mejor rendimiento de deslizamiento en mojado, son adecuadas para su uso en la fabricación de neumáticos, bandas de rodadura, paredes laterales y
 40 carcasas de neumáticos, así como otros productos industriales, como correas, mangueras, amortiguadores de vibración y componentes de calzado.

La composición polimérica vulcanizada es el resultado de un proceso reactivo de formación de reticulado polímero-polímero que se realiza en (i) una mezcla del polímero y por lo menos un agente vulcanizante, (ii) la primera
 45 composición polimérica que comprende por lo menos un agente vulcanizante, o (iii) la segunda composición polimérica que comprende por lo menos un agente vulcanizante. Por consiguiente, el proceso de reacción convierte un polímero esencialmente no reticulado o una composición polimérica esencialmente no reticulada, especialmente una primera composición polimérica o una segunda composición polimérica que contiene cada una por lo menos un agente vulcanizante, en una composición polimérica vulcanizada (o reticulada).
 50

La composición polimérica reticulada (vulcanizada) de la invención presenta una acumulación de calor reducida, una elasticidad de rebote reducida a 0 °C y unas propiedades físicas bien equilibradas, incluyendo una o más de las siguientes: resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción, módulo y desgarró, mientras que una composición que comprende el polímero sin reticular (antes de la vulcanización) mantiene buenas características de procesamiento.
 55 La composición es útil para la preparación de bandas de rodadura que presentan una resistencia a la rodadura inferior, un agarre en mojado superior, un agarre en hielo superior y una acumulación de calor inferior, manteniendo unas buenas propiedades de desgaste.

Para un polímero vulcanizado, el contenido de gel es preferiblemente superior al 50 % en peso, más preferiblemente superior al 75 % en peso e incluso más preferiblemente superior al 90 % en peso, en base al peso del polímero. El
 60

contenido de gel se puede determinar mediante la disolución de 0,2 gramos de polímero en 150 ml de tolueno durante 24 horas a temperatura ambiente, separando los restos insolubles, secándolos y midiendo la cantidad de restos insolubles.

- 5 La invención también proporciona un artículo que comprende por lo menos un componente formado a partir de una composición polimérica vulcanizada de la invención. El artículo puede ser un neumático, una banda de rodadura, una pared lateral de neumático, una pieza de automóvil, un componente de calzado, una pelota de golf, una correa, una junta, un sello o una manguera.
- 10 Para la producción de neumáticos de vehículos, los siguientes polímeros son de especial interés para su uso junto con el polímero de la invención: caucho natural; cis polibutadieno bajo (LCBR) que comprende menos de un 20 % en peso de 1,2-polibutadieno, emulsión SBR (ESBR) y solución SBR (SSBR) de caucho con una temperatura de transición vítrea superior a -50 °C; caucho de polibutadieno con un contenido elevado de la unidad de cis-1,4 (>90 %), como el obtenido usando catalizadores basados en níquel, cobalto, titanio, vanadio, gadolinio o neodinio; y
- 15 caucho de polibutadieno con un contenido de vinilo de entre 0 a 75 %; y combinaciones del mismo; caucho de polibutadieno con un contenido de unidad trans-1,4 elevado (>75 %) o que contiene SBR, por ejemplo, entre 5 y 45 % en peso de estireno y que presenta un contenido elevado de trans-1,4-polibutadieno (>75 %) en la fracción de polibutadieno del copolímero (cada tipo de polímero, SBR o BR, se puede obtener con uno o más compuestos iniciadores que comprenden compuestos de metales alcalinotérreos, como los descritos en los documentos U.S. Patent Nos. 6.693.160; 6.627.715; 6.489.415; 6.103.842; 5.753.579; 5.086.136; y 3.629.213, cada uno de los cuales se incorporan al presente documento por referencia en su totalidad; o usando unos catalizadores basados en cobalto, como los descritos en los documentos U.S. Patent Nos. 6310152; 5.834.573; 5.753.761; 5.448.002 y 5.089.574 Publicación para solicitud de patente U.S. No. 2003/0065114, cada uno de los cuales se incorporan al presente documento por referencia en su totalidad; o usando catalizadores basados en vanadio, como los descritos
- 20 en los documentos EP 1 367 069; JP 11301794 y U.S. 3.951.936, cada uno de los cuales se incorporan al presente documento por referencia en su totalidad; o usando catalizadores basados en neodinio, como los descritos en los documentos EP 0 964 008, EP 0 924 214 y U.S. Patent Nos. 6.184.168; 6.018.007; 4931376; 5.134.199 y 4.689.368, cada uno de los cuales se incorporan al presente documento por referencia en su totalidad).
- 30 La composición de la invención también se puede usar para producir copolímero de poliestireno de alto impacto (HIPS) y acrilonitrilo-butadieno-estireno modificado con butadieno (ABS) (véase, por ejemplo, el documento WO 2009/148932, incorporado en el presente documento por referencia).

DEFINICIONES

- 35 A no ser que se indique específicamente de otro modo, la expresión "polímero" tal y como se usa en el presente documento se entiende que abarca tanto al polímero no modificado como al polímero modificado (es decir, extremo de la cadena modificado).
- 40 Los grupos alquilo tal y como se definen en el presente documento, ya sea como tales o en asociación con otros grupos, como alquilarilo o alcoxilo, incluyen tanto grupos alquilo de cadena lineal, como metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), n-butilo (Bu), n-pentilo, n-hexilo, etc., grupos alquilo ramificados, como isopropilo, terc-butilo, etc., y grupos alquilo cíclicos, como ciclohexilo.
- 45 Los grupos alcoxi como se definen en el presente documento incluyen metoxi (MeO), etoxi (EtO), propoxi (PrO), butoxi (BuO), isopropoxi, isobutoxi, pentoxi, etc.

Los grupos arilo, como se definen en el presente documento, incluyen fenilo, bifenilo y otros compuestos bencenoides. Los grupos arilo contienen preferiblemente solo un anillo aromático y mucho más preferiblemente

50 contienen un anillo aromático C₆.

Los grupos alquilarilo tal y como se definen en el presente documento, se refieren a una combinación de uno o más grupos arilo unidos a uno o más grupos alquilo, por ejemplo, en forma de alquilo-arilo, arilo-alquilo, alquilo-arilo-alquilo y arilo-alquilo-arilo. Preferiblemente, los grupos alquilarilo contienen solo un anillo aromático y más

55 preferiblemente contienen un anillo aromático C₆.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la invención, y no se deben interpretar

60 como limitante. Los ejemplos incluyen la preparación del iniciador de la polimerización; la preparación de un agente

modificador del extremo de la cadena de sulfanililano; la preparación y las pruebas de los polímeros; y la preparación y las pruebas de las composiciones poliméricas no reticuladas, incluyendo la primera y la segunda composición polimérica, así como de las composiciones poliméricas reticuladas o curadas, denominada también composición polimérica vulcanizada. A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes se expresan en base al peso. El término "durante la noche" se refiere a un periodo de tiempo de aproximadamente 16-18 horas. "Temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aproximadamente 20 °C. Las polimerizaciones se realizaron bajo exclusión de humedad y oxígeno en una atmósfera de nitrógeno o argón. El contenido de vinilo en la parte de diolefina conjugada de la cadena polimérica se determinó mediante espectrometría de absorción IR (procedimiento Morello, espectrómetro IFS 66 FT-IR de Bruker Analytic GmbH). Las muestras de IR se prepararon usando CS₂ como agente expansor.

Contenido de estireno unido: Se preparó una curva de calibración mediante un espectro de absorción IR (espectrómetro IFS 66 FT-IR de Bruker Analytik GmbH). Las muestras de IR se prepararon usando CS₂ como agente expansor. Para la determinación IR del estireno unido en copolímeros de estireno-butadieno, se comprueban cuatro bandas: a) banda para unidades trans-1,4-polibutadieno a 966 cm⁻¹, b) banda para unidades cis-1,4-polibutadieno a 730 cm⁻¹, c) banda para unidades de 1,2-polibutadieno a 910 cm⁻¹ y banda para estireno unido (enlace aromático de estireno) a 700 cm⁻¹. Las alturas de la banda se normalizan de acuerdo con los coeficientes de extinción apropiados y se resumen a un total del 100 %. La normalización se realiza a través de ¹H- y ¹³C- RMN. El contenido de estireno se determinó alternativamente mediante un dispositivo RMN Avance 400 (¹H = 400 MHz; ¹³C = 100 MHz).

Los espectros de RMN 1D se recogieron en un espectrómetro BRUKER Avance 400 RMN (BRUKER BioSpin GmbH), utilizando una "sonda de detección dual de 5 mm". La homogeneidad de campo se optimizó maximizando la señal de bloqueo de deuterio. Las muestras se calmaron optimizando la señal de bloqueo de deuterio. Las muestras se realizaron a temperatura ambiente (298 K). Se utilizaron los siguientes disolventes deuterados: C₆D₆ (7,16 ppm para ¹H; 128,06 ppm para ¹³C-RMN), CDCl₃ (7,24 ppm para ¹H; 77,03 ppm para ¹³C-RMN), las señales de los protones restantes de disolventes deuterados se utilizaron cada una como una referencia interna.

Para el procesamiento espectral, se usó el programa informático BRUKER 1D WINNMR (versión 6.0). La fase, la corrección de la línea de base y la integración espectral de los espectros resultantes se realizó en el modo manual. Para los parámetros de adquisición véase la Tabla 1.

Tabla 1 Parámetros de adquisición de 1D-RMN usando secuencias de pulso estándar BRUKER

	1H-RMN	13C-RMN
Frecuencia de observación	400,130 MHz	100,613 MHz
Anchura espectral	8278,146 Hz	23980,814 Hz
Programa de pulsos BRUKER	Zg30	Zpgg30
Ángulo de pulso	30 °	30 °
Retardo de relajación	1,0 s	2,0 s
Número de puntos de datos para FT	32 K	32 K
Ampliación de línea	0,3 Hz	1 Hz
Número de exploraciones acumuladas	64	>1000

Procedimiento por GPC: SEC calibrado con un estándar de poliestireno distribuido estrecho.

Preparación de muestra:

a1) Muestras de polímeros sin aceite:

Se disolvieron aproximadamente 9-11 mg de muestra de polímero seco (contenido de humedad <0,6 %) en 10 ml de tetrahidrofurano, usando un vial de color pardo de 10 ml de tamaño. El polímero se disolvió agitando el vial durante 20 min a 200 u/min.

a2) muestras de polímeros que contienen aceite:

Se disolvieron aproximadamente 12-14 mg de muestras de polímero seco (contenido de humedad <0,6 %) en 10 ml de tetrahidrofurano, usando un vial de color pardo de 10 ml de tamaño. El polímero se disolvió agitando el vial durante 20 min a 200 u/min.

b) La solución polimérica se transfirió a un vial de 2 ml usando un filtro desechable de 0,45 µm.

c) El vial de 2 ml se puso en un muestreador para el análisis por GPC.

Velocidad de elución: 1,00 ml/min

Volumen de inyección: 100,00 µl (procedimiento GPC B 50.00 µl)

La medición se realizó en THF a 40°C. Instrumento: Agilent Serie 1100 /1200; Configuración del módulo: Iso bomba,

auto muestreo, termostato, Detecto- UV, Detector IR, Degasificador; Columnas PL Mezclada B / HP Mezclada B. En cada dispositivo GPC se utilizaron 3 columnas en modo conectado. La longitud de cada una de las columnas: 300 mm; Tipo de columna: 79911 GP- MXB, Plgel 10 µm MIXED-B GPC/SEC Columns, Fa. Agilent Technologies. Estándares de GPC: EasiCal PS-1 Estándares de poliestireno, Espátula A + B

5 Fabricante estándar de estireno: Laboratorios del polímero (Varian Deutschland GmbH)

Se usó polidispersidad (Mw/Mn) como una medición de la distribución del peso molecular. El cálculo del Mw (peso molecular medio) y del Mn (peso molecular promedio en número) se basó en uno de dos procedimientos.

10 Mp1, Mp2 y Mp3 corresponden al peso molecular (pico máximo) medido en el primer, segundo y tercer pico de la curva GPC, respectivamente [el primer pico Mp1 (peso molecular más bajo) está situado en el lado derecho de la curva y el último pico (peso molecular más alto) está situado en el lado izquierdo de la curva], respectivamente. Peso molecular de pico máximo se refiere al peso molecular del pico en la posición de intensidad de pico máxima. Mp2 y Mp3 son dos o tres cadenas poliméricas acopladas a una macromolécula. Mp1 es una cadena polimérica (peso molecular base - ningún acoplamiento de dos o más cadenas poliméricas a una macromolécula). La tasa total de acoplamiento representa la suma de las fracciones de peso de los polímeros acoplados en relación con el peso total del polímero, incluyendo la suma de las fracciones de peso de todos los polímeros acoplados y del polímero no acoplado. La tasa total de acoplamiento se calcula como:

20
$$CR \text{ (total)} = (\sum \text{fracción del área de todos los picos acoplados [Pico con máximo de Mp2 al pico con el pico máximo más alto clasificado]}) / (\sum \text{fracción del área de todos los picos [Pico con un pico máximo de Mp1 al pico con el pico máximo más alto clasificado]})$$

La tasa individual de acoplamiento (por ejemplo, dos brazos de polímeros acoplados correspondientes al pico con un pico máximo de Mp2) se calcula como:

$$CR \text{ (2 brazos)} = (\text{Fracción del área del pico con un pico máximo de Mp2}) / (\sum \text{fracción del área de todos los picos [Pico con un pico máximo de Mp1 al pico con el pico máximo más alto clasificado]})$$

30 el contenido de aceite en el polímero con aceite extendedor se determinó mediante el procedimiento de extracción de acuerdo con ASTM D 5574-95 usando un aparato de extracción por microondas (MARS de CEM) y un peso de muestra de 1g. La muestra de caucho extraída se secó a 140 °C durante 30 minutos.

Los compuestos de caucho se prepararon mediante la combinación de los constituyentes indicados en la Tabla 4 en un mezclador 380 cc Banbury (Labstation 350S de Brabender GmbH&Co KG), seguido de un proceso de mezcla de dos etapas. Fase 1 - mezclar todos los componentes juntos, excepto los componentes del paquete de vulcanización, para formar una formulación de la fase 1. Etapa 2 - mezcla de los componentes del paquete de vulcanización mezclados en la formulación de la etapa 1 para formar la formulación de la etapa 2.

40 La viscosidad Mooney se midió de acuerdo con ASTM D 1646 (2004), con un tiempo de precalentamiento de un minuto y un tiempo de operación del rotor de 4 minutos, a una temperatura de 100 °C [ML1 + 4 (100 °C)], en un MV 2000E de Alpha Technologies UK. La medición de la viscosidad de Mooney del caucho se realiza sobre el polímero seco (sin disolvente) sin tratar (caucho sin vulcanizar). Los valores de Mooney de los polímeros crudos se enumeran en la Tabla 3. El Compuesto de viscosidad de Mooney se mide en una muestra de compuesto polimérico de

45 segunda etapa no curado (sin vulcanizar) preparado de acuerdo con la Tabla 4. Los valores del Compuesto de Mooney se indican en la Tabla 5.

La medición de las propiedades reológicas no vulcanizadas se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 5289-95 (reaprobada en 2001), usando un reómetro de cizallamiento sin rotor (MDR 2000 E de Alpha Technologies UK) para medir el tiempo de curado (TC). La medición del reómetro se realizó a una temperatura constante de 160 °C sobre una formulación de polímero sin vulcanizar de la segunda fase, de acuerdo con la Tabla 4. La cantidad de muestra de polímero es de aproximadamente 4,5 g. La forma de la muestra y la preparación de la forma son estandarizadas y se definen por el dispositivo de medición (MDR 2000 E de Alpha Technologies UK). Los valores TC 50 y TC 90 son los tiempos respectivos necesarios para conseguir una conversión del 50 % y el 90 % de la reacción de vulcanización. El par se mide en función del tiempo de reacción. La conversión de vulcanización se calcula automáticamente a partir del par generado en comparación a la curva de tiempo. Los valores de TS 1 y TS 2 son los tiempos respectivos necesarios para aumentar el par en 1 dNm y 2 dNm por encima del mínimo del par respectivo (ML) durante la vulcanización.

60 La resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y el módulo al 300 % de alargamiento (módulo 300) se

midieron de acuerdo con la norma ASTM D 412-98A (reaprobada en 2002), usando una pieza de ensayo C de matriz de troquel de mancuerna en un Zwick Z10. De las piezas de ensayo de troquel de mancuerna C estandarizadas, se utilizaron aquellas de 2 mm de espesor. La medición de la resistencia a la tracción se realizó a temperatura ambiente en una muestra de polímero de segunda etapa curado (vulcanizado), preparado de acuerdo con la Tabla 4. Las formulaciones de la etapa 2 se vulcanizaron en 16-25 minutos a 160 °C hasta TC 95 (conversión de vulcanización al 95 %) (ver datos de curado en la Tabla 5).

La acumulación de calor se midió de acuerdo con la norma ASTM D 623, procedimiento A, en un Flexómetro Doli Goodrich. La medición se realizó en una muestra de polímero de segunda etapa curado, preparado de acuerdo con la Tabla 5. Las formulaciones de la etapa 2 se vulcanizaron a 160 °C hasta TC 95 (conversión de vulcanización al 95 %) (ver datos de curado en la Tabla 5).

La elasticidad de rebote se midió de acuerdo con DIN 53512 a 0 °C y 60 °C en un Zwick 5109. La medición se realizó en una muestra de polímero de segunda etapa curado, preparado de acuerdo con la Tabla 4. Las formulaciones de la etapa 2 se vulcanizaron a 160 °C hasta TC 95 (conversión de vulcanización al 95 %) (ver datos de curado en la Tabla 5). Cuanto menor sea el índice a 0 °C, mejor será la resistencia al deslizamiento en húmedo (menor = mejor). Cuanto mayor sea el índice a 60 °C, menor será la pérdida de histéresis y menor será la resistencia a la rodadura (mayor = mejor).

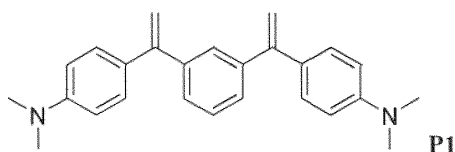
La abrasión DIN se midió según DIN 53516 (1987-06-01). Cuanto mayor sea el índice, menor será la resistencia al desgaste (menor = mejor). La medición de la abrasión se realizó en una formulación polimérica de segunda etapa vulcanizada de acuerdo con la Tabla 5.

En general, cuanto más elevados son los valores de elongación en rotura, resistencia a la tracción, módulo 300 y elasticidad de rebote a 60 °C, mejor es el rendimiento de la muestra; mientras que cuanto más baja es la acumulación de calor, la elasticidad de rebote a 0 °C y la abrasión, mejor es el rendimiento de la muestra. preferiblemente, TS 1 es >0,5 minutos, TS 2 es >1,5 minutos, TC 50 es entre 3 a 8 minutos y TC 90 es entre 8 a 19 minutos.

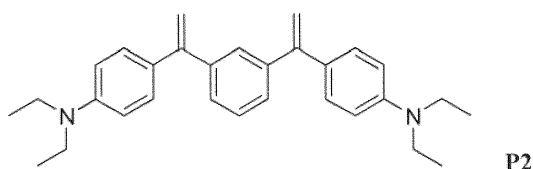
Preparación del modificador: Se usaron cuatro compuestos precursores del iniciador de la polimerización (P1 a P4), cuatro iniciadores de la polimerización (I1 to I4) y dos agentes modificadores del extremo de la cadena. Los compuestos precursores del iniciador de la polimerización P1 y P4 y los iniciadores de la polimerización I1, I2, I3 y I4 están de acuerdo con la invención.

35 Caracterización de los compuestos precursores del iniciador de la polimerización

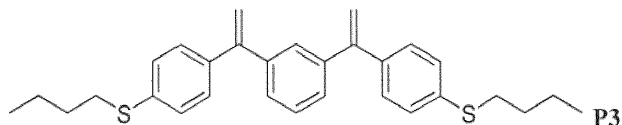
Los compuestos precursores de divinilideno P1-P4 se sintetizaron de acuerdo con el proceso descrito en el documento U.S. 4.982.029 y se muestran y se describen a continuación:



¹H-RMN (300 MHz, 23°C, CDCl₃): δ = 7,42 (s, 1H, Ar-H), 7,30 (s, 7H, Ar-H), 6,73 (d, 4H, Ar-H), 5,40 (s, 2H, =CH₂), 5,28 (s, 2H, =CH₂), 2,98 (s, 12H, NCH₃) ppm; ¹³C-RMN (75 MHz, 23°C, CDCl₃) δ = 149,94, 149,70, 141,70, 128,97, 128,46, 127,78, 127,64, 112,20, 111,49, 40,65 ppm.

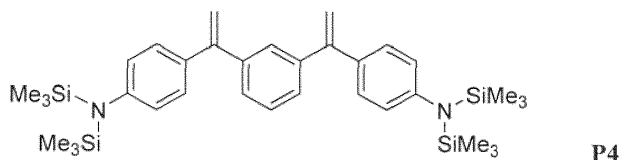


¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 7,50-7,48 (m, 2H, Ar-H), 7,45-7,42 (m, 4H, Ar-H), 6,50-6,48 (m, 4H, Ar-H), 5,50 (d, 2H, =CH₂), 5,37 (d, 2H, =CH₂), 2,93 (q, 8H, NCH₂), 0,85 (t, 12H, NCH₂CH₃) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 150,70, 147,71, 143,06, 129,73, 129,22, 128,41, 128,32, 128,19, 111,74, 111,07, 44,34, 12,67 ppm.



¹H-RMN (300 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 7,28-7,09 (m, 12H, Ar-H), 5,36 (d, 4H, =CH₂), 2,65 (t, 4H, SCH₂), 1,47 (q, 4H, CH₂), 1,24 (sext., 4H, CH₂), 0,74 (t, 6H, CH₃) ppm.

5



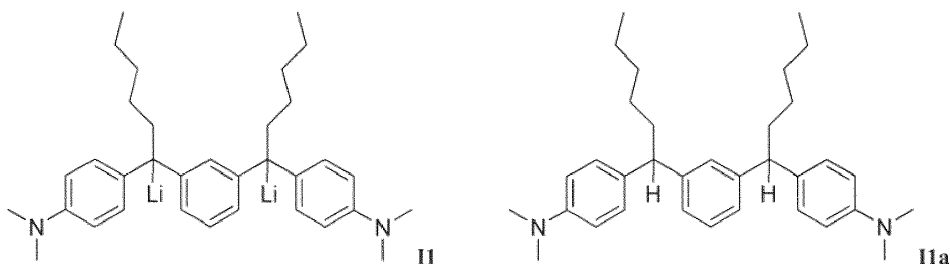
¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 7,66 (m, 1H, Ar-H), 7,32-7,25 (m, 6H, Ar-H), 7,09-7,05 (m, 1H, Ar-H), 6,84-6,80 (m, 4H, Ar-H), 5,40 (d, 2H, =CH₂), 5,35 (d, 2H, =CH₂), 0,12 (s, 36H, Si(CH₃)₃) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 150,10, 148,05, 142,36, 137,12, 130,07, 128,82, 128,32, 128,16, 113,69, 2,26 ppm.

10

Compuestos iniciadores

Preparación del iniciador I1

15



Una mezcla de iniciador habitual que comprende **I1**, como la usada en la preparación del Ejemplo 2 en la Tabla 2, se preparó de la siguiente forma. El compuesto precursor **P1** (36,9 g, 100 mmol) se disolvió en 400 ml de ciclohexano. Se añadieron TMEDA (40,7 g, 350 mmol) y n-BuLi (63,4 g, 200 mmol, 20 % en peso de solución de ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión I1. Debido a la muy alta sensibilidad al aire y la humedad de I1, el compuesto se caracterizó en forma de su producto hidrolizado I1a. Por lo tanto, una muestra de la mezcla de iniciador se hidrolizó con un exceso de metanol y se caracterizó por RMN y GC-MS.

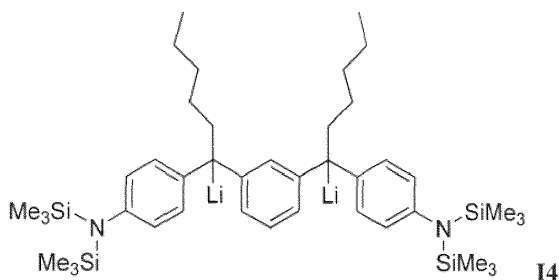
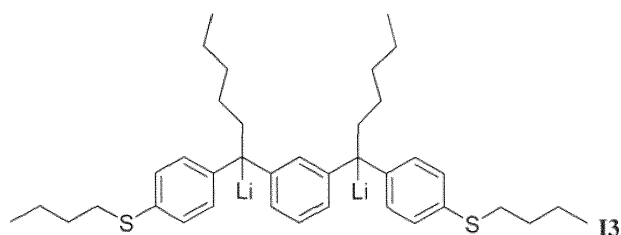
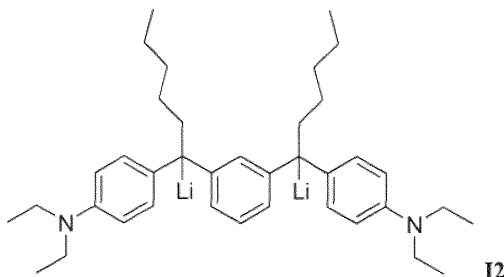
¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 6,94-6,86 (m, 8H, Ar-H), 6,33-6,31 (m, 4H, Ar-H), 3,63-3,58 (m, 2H, 2x Ar-CH-Ar), 2,22 (s, 12H, NCH₃), 1,82-1,76 (m, 2H, Ar₂CH-CH₂), 1,07-0,88 (m, 12H, (CH₂)CH₃), 0,54 (t, 6H, (CH₂)₃CH₃) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 149,43, 146,72, 134,07, 128,86, 128,65, 128,16, 128,15, 127,91, 113,35, 50,99, 40,50, 36,63, 32,34, 28,28, 22,99 ppm. GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 485 (M⁺, 22), 413 (M⁺ -CH₃ -C₄H₉, 100), 327 (4), 207 (4), 171 (51), 134(4).

30

Los iniciadores I2, I3 y I4 se prepararon in situ.

La preparación de las mezclas de iniciadores que comprende los compuestos **I2-I4** se realizó in situ de acuerdo con el procedimiento para **I1** anterior. Las estructuras para **I2, I3 y I4** se describen a continuación.

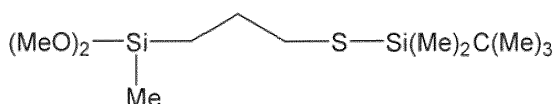
35



5

Agentes modificadores de extremo de cadena

El agente modificador del extremo de la cadena **E1** se preparó mediante dos secuencias de preparación de la
10 siguiente forma:

**E1**

Secuencia de preparación 1 (E1):

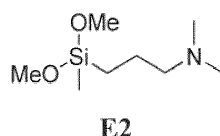
15

Se añadieron 25 ml de tetrahidrofurano (THF), 79,5 mg (10 mmol) de hidruro de litio, y posteriormente, 1,18 g (10 mmol) de gama-mercaptopropilo (metil) dimetoxisilano del ABCR GmbH a un matraz Schlenk de 100 mL. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente, y otras dos horas a 50 °C. Después, se disolvió terc-butildimetilclorosilano (1,51 g (10 mmol)) en 10 g de THF, y después la solución resultante se añadió por goteo al
20 matraz Schlenk. Cloruro de litio precipitado. La suspensión se agitó durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, y durante otras dos horas a 50 °C. El solvente THF se extrajo al vacío. Después, se añadió ciclohexano (30 ml). Posteriormente, el precipitado blanco se separó mediante filtración. El disolvente ciclohexano se extrajo al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante demostró ser un 99 % pura por GC, y por consiguiente no fue necesaria una purificación posterior. Se obtuvo un rendimiento de 3,1 g (9,3 mmol) de
25 agente modificador del extremo de la cadena **E1**.

Secuencia de preparación 2 (E1):

Se añadieron 1,18 g (10 mmol) de gama-mercaptopropilo (metil) dimetoxisilano del ABCR GmbH, 25 ml de
30 tetrahidrofurano (THF), y posteriormente, 0,594 g (11 mmol) de metanolato de sodio (NaOMe) disuelto en 10 mL de

- THF en un matraz Schlenk de 100 mL. La mezcla de reacción se agitó durante 18 h a temperatura ambiente. El terc-butildimetilclorosilano (1,51 g (10 mmol)) se disolvió en 10 g de THF, y la solución resultante se añadió después por goteo al matraz Schlenk. Cloruro sódico precipitado. La suspensión se agitó durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, y durante otras dos horas a 50 °C. El solvente THF se extrajo al vacío. Después, se añadió 5 ciclohexano (30 ml). Posteriormente, el precipitado blanco se separó mediante filtración. El disolvente ciclohexano se extrajo al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante demostró ser un 89 % pura por GC. La purificación posterior consistió en una destilación fraccionada y se obtuvo un rendimiento de 2,6 g (7,9 mmol) de agente modificador del extremo de la cadena **E1**.
- 10 El agente modificador del extremo de la Cadena **E2** se adquirió como N,N-dimetil-3-aminopropilmetildimetoxisilano de ABCR GmbH.



15 Aleatorizadores

El TMEDA (N,N,N',N'-Tetrametil-etileno-1,2-diamina) se adquirió de Sigma-Aldrich y se secó sobre un tamiz molecular antes de su uso.

20 Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno (Ejemplos 1-11)

- Las co-polimerizaciones se realizaron en un reactor de acero de doble pared de 10 litros, que se purgó primero con nitrógeno, antes de la adición del disolvente orgánico, monómeros, el compuesto coordinador polar, el compuesto iniciador u otros componentes. A menos que se indique lo contrario, el reactor de la polimerización se temperó a 60 °C. Después, se añadieron los componentes siguientes por el siguiente orden: disolvente ciclohexano (4600 25 gramos); monómero de butadieno, monómero de estireno, tetrametiletileno diamina (TMEDA) y opcionalmente dimetilbenceno (DVB; Bowden Chemicals Ltd.; solución de ciclohexano 0,16 M; 1,3-DVB/1,4-DVB=70/30), y la mezcla se calentó a 40°C, seguido de una titulación con n-butil-litio para extraer los restos de humedad u otras impurezas. El compuesto iniciador de polimerización deseado se añadió en el reactor de polimerización para iniciar 30 la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 80 minutos, sin permitir que la temperatura de polimerización superase 60 °C. Posteriormente, se añadió el 2,3 % de la cantidad total de monómero de butadieno seguido de la adición del modificador de extremo de cadena, a menos que se indique de otro modo. Después de 20 minutos, la polimerización se terminó por la adición de metanol (2 equivalentes en base al iniciador). A la solución 35 polimérica se le añadieron 2,20 g de IRGANOX 1520 como estabilizador. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. Opcionalmente, se añadió aceite TDAE y la solución polimérica resultante (Ejemplos 10 y 11, Tabla 2 y Tabla 3) se agitó durante 30 minutos para garantizar una distribución homogénea del aceite. Después, la solución polimérica resultante se separó con vapor durante una hora para eliminar el disolvente y otros volátiles, y se secó en una estufa a 70 °C durante 30 minutos y después adicionalmente durante uno a tres días, a temperatura ambiente. La composición polimérica resultante y varias de sus propiedades, se resumen en la Tabla 3 a continuación. A menos 40 que se indique lo contrario, las cantidades están expresadas en mmols.

- A menos que se indique lo contrario, se consiguieron conversiones del monómero de más de un 99 % en peso para todos los experimentos indicados en la Tabla 2. La conversión del monómero se midió como contenido sólido del polímero representando el peso del polímero después de la extracción del disolvente de polimerización y de 45 cualquier componente volátil. La muestra de la solución polimérica correspondiente se extrajo del reactor de polimerización poco antes de la finalizar el proceso de polimerización.

Un guión "-" en las tablas indica que no se añadió constituyente. "N.M." indica que no se tomó ninguna medición, o que los datos correspondientes no están disponibles.

50

Tabla 2: Composición de los Ejemplos - cantidades de reactivos para los componentes de la polimerización.

Ej.	Iniciador N-butil litio o iniciador divinilideno (mmol)	Agente de acoplamiento (mmol)	Agente modificador del extremo de la cadena (mmol)	Butadieno (mol)	Estireno (mmol)	TMEDA (mol)
1 (Ref)	(BuLi) 3,296	-	-	13,11	1,814	7,375
2	(11) 3.635	-	-	13,04	1,804	17,08
3	(12) 3.617	-	-	13,05	1,806	16,09
4	(13) 3.789	-	-	13,03	1,804	17,07
5	(12) 3.764	-	(E1) 9,186	12,95	1,792	16,57
6	(13) 3.604	-	(E1) 9,111	12,95	1,791	15,80
7	(11) 3.710	-	(E2) 7,430	13,01	1,801	17,86
8	(11) 4.465	(DVB) 1,338	(E1) 10,76	12,84	1,776	20,47
9	(14) 3.614	-	(E1) 8,748	12,97	1,794	14,46
10	(11) 13.85	-	(E1) 34,82	49,26	6,800	55,55
11	(11) 13.86	-	(E1) 34,93	49,26	6,801	55,55

Tabla 3: Caracterizaciones del polímero

Ejemplo	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mp1 [g/mol]	Tasa de acoplamiento ^A [%]	Contenido de TDAE [% en peso]	Viscosidad de Mooney* [MU]	Viscosidad de Mooney* [MU]	Contenido de vinilo ^B [p%]	Contenido de estireno ^C [p%]
1 (Ref)	368303	338324	375894	-	-	-	74,6	61,5	21,2
2	383290	336898	393462	-	-	-	76,2	65,4	20,5
3	359950	323988	373495	-	-	-	71,3	65,5	20,5
4	367029	315169	385296	-	-	-	63,4	66,0	20,6
5	361223	316871	355718	-	-	-	66,7	65,5	20,7
6	375742	316733	374837	-	-	-	75	62,8	21,8
7	368758	316370	374188	-	-	-	64,1	65,3	20,8
8	429823	313597	303877	27,9	-	-	65,8	65,9	20,8
9	499654	378495	471271	-	-	-	95,5	N.M.	N.M.
10	387799	328806	358687	-	7,2	49,0	-	20,8	64,9
11	380686	327862	362452	-	9,6	41,1	-	20,8	64,9

* Viscosidad de Mooney de aceite sin grado

**Viscosidad de Mooney de TDAE de aceite que contiene grado

A: determinado por SEC

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

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

Composiciones poliméricas

Las composiciones poliméricas se prepararon mediante la combinación y mezcla de los constituyentes indicados a continuación en la Tabla 4 en un mezclador Banbury de 380 ml y vulcanizadas a 160 °C durante 20 minutos. Los datos y las propiedades físicas del proceso de vulcanización para cada ejemplo de composición se proporcionan en la Tabla 5 y en la Tabla 6.

Composición polimérica de la Tabla 4 usando polímeros 1-5.

Componentes		Cantidad (phr) ⁿ
1 ^a etapa de mezclado		
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de la solución de estireno butadieno)		80,0
cis 1,4-polibutadieno alto	Buna cis 132-Schkopau ^m	20,0
Sílice precipitada	Ultrasil 7000GR ^f	80,0
Silano	Si 75 ^{h,i}	6,9
Ácido esteárico ^f		1,0
Cera antiozonante que protege del sistema estabilizador	Antilux 654 ^h	1,5
	Dusantox ^g 6PPD	2,0
Óxido de cinc ^k		2,5
Suavizante (Aceite)	TDAE ^e	20,0
2 ^a etapa de mezclado		
Azufre ^{a,i}		1,4
TBBS ^{b,d}		1,5
DPG ^{c,d}		1,5
a 2 etapa de mezcla, Brabender 350S, Mezclador interno Benbury b N-terc-Butil-2-benzotiazil-sulfenamida; Rhein Chemie Rheinau GmbH e Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG d Segunda etapa (sistema de curado) e VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG f Evonic Degussa GmbH g N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencenodiemina, Duslo a.s. h Luz y cera protectora de ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH i Bis(trietoxisililpropil)disulfano, equivalentes de azufre por molécula: 2,35 j Cognis GmbH k Grillo-Zinkoxid GmbH l Solvay AG m Styron Deutschland GmbH n Basado en la suma del peso del copolímero estireno butadieno y cis 1,4-polibutadieno alto		

10

Tabla 5 Datos del proceso de vulcanización y la viscosidad de Mooney de la composición polimérica que contiene sílice

Ejemplo	Compuesto Mooney [Mu]	TS 1 [min]	TS 2 [min]	TC 50 [min]	TC 90 [min]	TC 95 [min]
1A (Ref)	81,9	0,6	2,2	5,7	14,2	19,3
2A	78,6	0,5	2,1	6,0	14,6	19,6
3A	80,4	0,6	2,2	5,6	14,4	19,5
4A	68,0	0,6	2,6	6,2	14,9	19,8
5A	N.M.	0,5	1,7	6,3	15,3	20,4

Tabla 6 Propiedades de la composición del polímero vulcanizado que contiene silicio

Ejemplo	Resistencia a la tracción [MPa]	Alargamiento a la rotura [%]	Módulo 300 [MPa]	Elasticidad de rebote @ 60°C [%]	Elasticidad de rebote @ 0°C [%]	Acumulación de calor [°C]	Abrasión DIN 0,5 kg de carga [mm ³]
1A (Ref)	19,7	445	11,3	54,0	11,9	124,1	150
2A	18,8	421	11,9	54,6	10,1	119,4	139
3A	19,9	444	11,3	53,8	10,9	121,7	139
4A	19,4	466	10,7	53,1	10,4	122,0	142
5A	20,4	372	14,0	62,7	9,8	96,9	127

Sorprendentemente, se descubrió que los compuestos iniciadores de la invención producen polímeros que se pueden usar para la preparación de composiciones poliméricas y composiciones poliméricas vulcanizadas. Las composiciones poliméricas vulcanizadas (o curadas) basadas en polímeros elaborados usando los compuestos iniciadores de la invención (ver por ejemplo 2A en la Tabla 6) presentan una elasticidad de rebote relativamente baja (o reducida) a 0 °C; una acumulación de calor del neumático relativamente reducida y una abrasión DIN relativamente reducida en comparación con las composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas basadas en polímeros no elaborados con el compuesto iniciador de la polimerización de la invención (ver ejemplo 1A en la Tabla 5 y en la Tabla 6). La composición vulcanizada ejemplar 2A, que está basada en el polímero 2, preparada a partir del iniciador I1 de la invención, presenta un valor de acumulación del calor de 119,4 °C mientras que la composición vulcanizada 1A, basada en un polímero no modificado, formada a partir de un iniciador *n*-butil litio, presenta un valor de acumulación de calor relativamente superior de 124,1 °C y un valor de abrasión DIN relativamente superior de 150 mm³ (en comparación con los 139 mm³ del compuesto 2A).

Una primera composición polimérica de la invención se puede convertir en una segunda composición polimérica (primera etapa de mezcla [etapa de mezcla en la que el relleno de silicio se añade al polímero] y segunda etapa de mezcla de acuerdo con la Tabla 4, que implica un relleno de silicio y un polímero de la invención), después se convierte en una composición polimérica vulcanizada, por ejemplo mediante la curación del resultado de la segunda etapa de mezcla de acuerdo con la Tabla 4 a 160 °C durante 20 minutos tal y como se describe en el presente documento. Las segundas composiciones poliméricas y las composiciones poliméricas vulcanizadas (como las indicadas en la Tabla 4 y la Tabla 5) preparadas bajo unas condiciones idénticas el mismo día por un operador idéntico están identificadas con la letra mayúscula A. El polímero contenido en la composición polimérica vulcanizada está identificada por el número del polímero. Por ejemplo, 1, 2, etc. Como resultado, existen unas series de composiciones poliméricas vulcanizadas (incluyendo las composiciones 1A, 2A, 3A, 4A y 5A) que se pueden comparar directamente entre ellas.

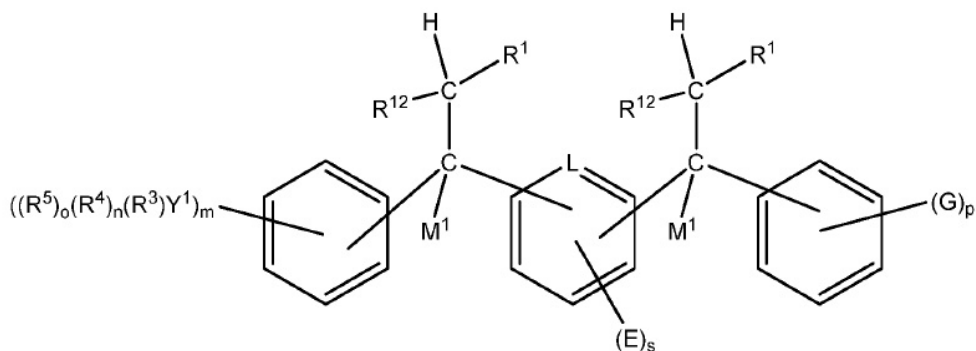
De acuerdo con la invención, la combinación de los compuestos iniciadores como I1, I2, I3 o I4 con uno o más compuestos modificadores del extremo de la cadena como E1 o E2 y opcionalmente con un agente de acoplamiento conduce a la formación de los polímeros de la invención, que presentan una acumulación de calor relativamente inferior al someterlos a un esfuerzo mecánico, unos valores de elasticidad de rebote inferior a 0 °C y una resistencia a la abrasión inferior cuando están presentes en composiciones poliméricas vulcanizadas, en comparación con los polímeros en composiciones poliméricas vulcanizadas comparativas que no contienen polímeros elaborados usando los compuestos iniciadores de la polimerización de la invención.

Tal y como se muestra en la Tabla 5, la "acumulación de calor" durante la deformación dinámica, la elasticidad de rebote a 0°C, el compuesto de Mooney y la abrasión DIN de las composiciones poliméricas vulcanizadas que comprenden polímeros modificados de la invención se reducen. Se cree que la reducción de la "acumulación de calor" del polímero mejora la durabilidad de la composición polimérica vulcanizada resultante, para reducir la pérdida de energía de la histéresis vulcanizada, que conduce a una disminución de la resistencia a la rodadura, para aumentar la elasticidad total y para mejorar las características de manipulación del neumático. Un valor de abrasión DIN bajo indica un aumento de la durabilidad del vulcanizado y de la resistencia a la abrasión. La disminución de la elasticidad de rebote a 0 °C de la composición polimérica vulcanizada en comparación con vulcanizados que comprenden polímeros (no novedosos) de referencia indica unas propiedades de agarre mejoradas en una superficie mojada. Los valores del "Compuesto de Mooney" en primeras o segundas composiciones no curadas disminuyen o por lo menos están en un intervalo similar en comparación con las composiciones poliméricas que comprenden los polímeros de referencia; un compuesto de Mooney reducido que indica una viscosidad de la composición polimérica reducida y conduce a un proceso de mezcla más económico (por ejemplo, mezcla del

- polímero con rellenos y aditivos). La "Resistencia al tracción" y el "Módulo 300" no se deterioran, o por lo menos no significativamente, en comparación con el polímero de referencia, lo que sugiere la formación de una red polimérica estable con una resistencia superior al someterla a estrés mecánico. Vulcanizados más específicos que comprenden polímeros preparados a partir de compuestos iniciadores modificados de acuerdo con la invención en combinación con modificadores del extremo de la cadena (Ejemplo 5A, Tabla 6) conducen a un aumento de los valores de la resistencia a la tracción y el Módulo 300, que indican una interacción mejorada con el relleno de silicio en comparación con los vulcanizados que comprenden los polímeros de referencia (Ejemplo 1A, Tabla 6). Aunque algunos valores de la "Elongación en rotura" se ven ligeramente reducidos, siguen siendo más que aceptables considerando el grado de mejora de los valores de acumulación de calor y resistencia a la abrasión.
- 10 El efecto de vulcanizados SSBR-silicio de acuerdo con la invención se corrobora además de la siguiente forma. El vulcanizado que comprende un polímero elaborado mediante una combinación del compuesto iniciador de la polimerización I1, preparado a partir del precursor P1, n-butil litio y TMEDA, en el Ejemplo 2A de la Tabla 5 presenta una acumulación de calor y una abrasión DIN relativamente bajas en comparación con el equivalente Ejemplo 1A
- 15 preparado sin el compuesto iniciador de la polimerización. De acuerdo con la Tabla 6, la composición polimérica curada (vulcanizada) de la invención 2A presenta una elasticidad de rebote a 0 °C inferior al equivalente del Ejemplo 1A, preparado sin el compuesto iniciador de la polimerización. Además, los vulcanizados de SSBR-silicio modificados comprenden un polímero elaborado mediante una combinación del compuesto iniciador de la polimerización I1, preparado a partir del precursor P1, n-butilo litio y TMEDA, con el agente modificador del extremo
- 20 de la cadena E1 en el Ejemplo 5A de la Tabla 5 presenta una acumulación de calor y una abrasión DIN relativamente bajas en comparación con los ejemplos equivalentes preparados con el compuesto iniciador de la polimerización (Ejemplo 1A) pero sin el agente modificador del extremo de la cadena (Ejemplos 2A, 3A, 4A). De acuerdo con la Tabla 6, la composición polimérica vulcanizada de la invención 5A que comprende el polímero 5, elaborado usando el iniciador de la polimerización I1 y el agente modificador del extremo de la cadena E1, presenta
- 25 un rebote a 0 °C inferior, un rebote superior a 60 °C y un Módulo 300 superior en comparación con los ejemplos equivalente preparados sin el compuesto iniciador de la polimerización (Ejemplo 1A) y preparado con el compuesto iniciador de la polimerización pero sin el agente modificador del extremo de la cadena (Ejemplos 2A, 3A, 4A). Por lo tanto, el iniciador de la polimerización de la invención en combinación con un agente modificador del extremo de la cadena eficaz (por ejemplo, E1) mejora las propiedades de la composición polimérica vulcanizada específica en
- 30 comparación con otras composiciones que no contienen un iniciador de la invención o que contienen un iniciador de la invención pero no contienen un agente modificador del extremo de la cadena.

REIVINDICACIONES

1. Iniciador de la polimerización representado por la Fórmula 1 siguiente:



Fórmula 1,

5

o aductos de base de Lewis del mismo, donde

10

cada M^1 se selecciona independientemente de entre litio, sodio y potasio; cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{100}) y alqueno (C_2-C_{100}), sustituido opcionalmente por uno o más grupos arilo (C_6-C_{12}) y opcionalmente enlazado al átomo de carbono C por hasta 25 unidades de monómeros seleccionadas de entre monómeros dienos conjugados y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente butadieno, isopreno y estireno;

15

cada R^{12} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{10}), arilo (C_6-C_{12}) y alquilarilo (C_7-C_{18});

cada Y^1 se selecciona independientemente de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio;

20

R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), dialquil(C_1-C_6) amina (solo cuando Y^1 es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y, cuando Y^1 no es un átomo de silicio, $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$, donde R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); n y o son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y $n+o=1$ cuando $Y^1=N$, $n=0=0$ cuando $Y^1=S$, y $n+o=2$ cuando $Y^1=Si$; m es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3.

25

cada E se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y $-Y^3(R^9)(R^{10})_t(R^{11})_u$, donde

Y^3 se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^9 , R^{10} y R^{11} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), alquilo amino di(C_1-C_6) (solo cuando Y^3 es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}), y, cuando Y^3 no es un átomo de silicio, $-SiR^{20}R^{21}R^{22}$, donde R^{20} , R^{21} y R^{22} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); t y u son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y $t+u=1$ cuando $Y^3=N$, $t=u=0$ cuando $Y^3=S$, y $t+u=2$ cuando $Y^3=Si$;

30

s es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2.

35

cada G se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y $-Y^2(R^6)(R^7)_q(R^8)_r$, donde

Y^2 se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), dialquil (C_1-C_6) amina (solo cuando Y^2 es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y, cuando Y^2 no es un átomo de silicio, $-SiR^{17}R^{18}R^{19}$, donde R^{17} , R^{18} y R^{19} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); q y r son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y $q+r=1$ cuando $Y^2=N$, $q=r=0$ cuando $Y^2=S$, y $q+r=2$ cuando $Y^2=Si$;

40

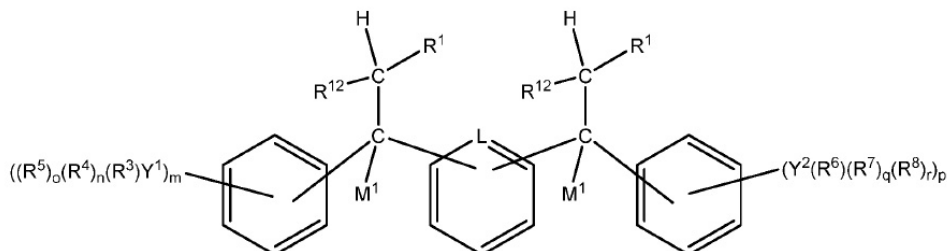
p es un número entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3;

L se selecciona de entre nitrógeno, $>C-H$ y $>C-Y^3(R^9)(R^{10})_t(R^{11})_u$, donde Y^3 , R^9 , R^{10} , R^{11} , t y u son independientemente como se han definido anteriormente.

45

2. Iniciador de la polimerización de acuerdo con la reivindicación 1 que se representa por la Fórmula 5

siguiente:



Fórmula 5,

5 o un aducto de la base de Lewis del mismo, donde

M¹ es litio;

cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈);

10 p es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3;

L se selecciona de entre nitrógeno y >C-H; y

todos los demás sustituyentes o grupos son como se definen generalmente para la Fórmula 1 en la reivindicación 1.

15 en particular donde

(i) cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₇);

R¹² es hidrógeno;

20 R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀) y, cuando Y¹ no es un átomo de silicio, -SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, donde R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆); y

R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀) y, cuando Y² no es un átomo de silicio, -SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹, donde R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), o

25 (ii) cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀);

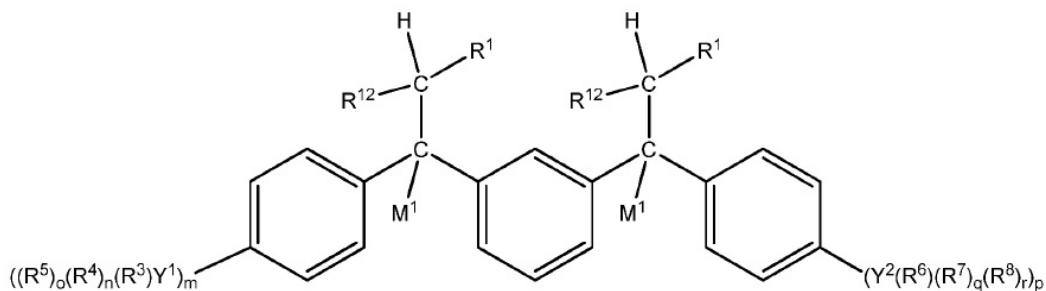
R¹² es hidrógeno;

R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y¹ no es un átomo de silicio, -SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, donde R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀);

30 R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y² no es un átomo de silicio, -SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹, donde R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀);

m y p se seleccionan cada uno independientemente de entre un número entero entre 1 y 2.

35 3. Iniciador de la polimerización de acuerdo con la reivindicación 1 que se representa por la Fórmula 6 siguiente:

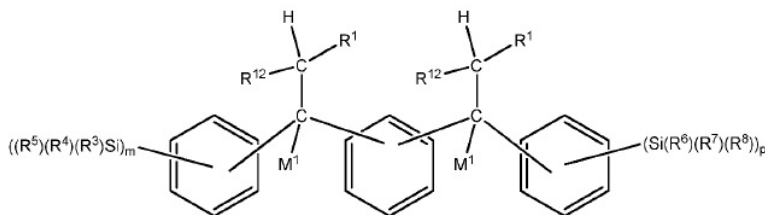


Fórmula 6,

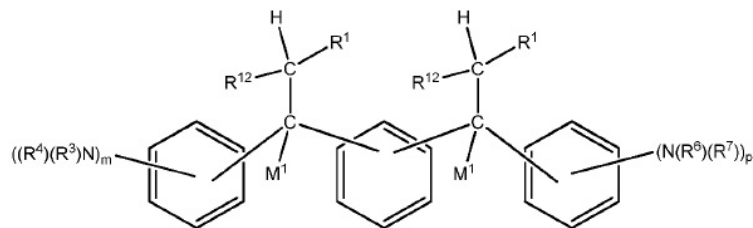
o un aducto de la base de Lewis del mismo,
donde

- 5 M¹ es litio;
cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀);
R¹² es hidrógeno;
R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y¹ no es un
átomo de silicio, -SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, donde R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan cada uno independientemente de entre
10 alquilo (C₁-C₁₀);
m y p son cada uno independientemente un número entero seleccionado de entre 1 y 2;
R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y² no es un
átomo de silicio, -SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹, donde R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ se seleccionan cada uno independientemente de entre
alquilo (C₁-C₁₀); y
15 todos los demás sustituyentes o grupos son como se definen generalmente para la Fórmula 1 en la
reivindicación 1.

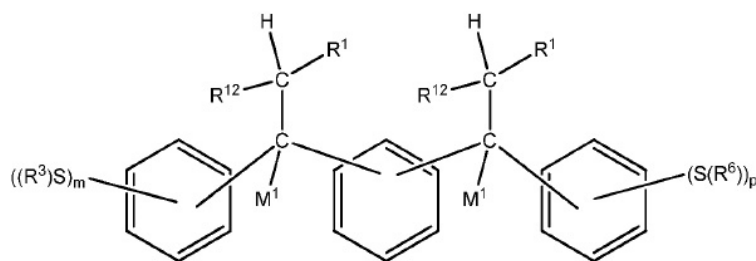
4. Iniciador de la polimerización de acuerdo con la reivindicación 3, donde
cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₇);
20 R¹² es hidrógeno;
R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀) y, cuando Y¹ no es un átomo de
silicio, -SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, donde R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se seleccionan de entre alquilo (C₁-C₁₆); y
R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀) y, cuando Y² no es un átomo de
silicio, -SiR¹⁷R¹⁸R¹⁹, donde R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀).
25
5. Iniciador de la polimerización de acuerdo con la reivindicación 1, que se representa por la Fórmula 17,
18 o 19 siguientes:



Fórmula 17



Fórmula 18



Fórmula 19

o aductos de la base de Lewis del mismo,
donde

5

M^1 es litio;

cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}); y

todos los demás sustituyentes o grupos son como se definen generalmente para la Fórmula 1 en la reivindicación 1.

10

en particular donde

(i) cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{10});

R^{12} es hidrógeno;

15

R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}) y, cuando Y^1 no es un átomo de silicio, $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$; donde R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan de entre alquilo (C_1-C_{10}); y

R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}) y, cuando Y^2 no es un átomo de silicio, $-SiR^{17}R^{18}R^{19}$, donde R^{17} , R^{18} y R^{19} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{10}), o

20

(ii) cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_7);

R^{12} es hidrógeno;

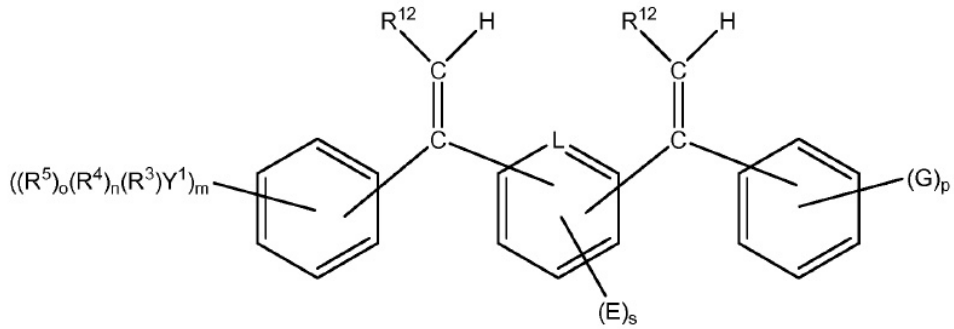
25

R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{10}) y, cuando Y^1 no es un átomo de silicio, $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$, donde R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan de entre alquilo (C_1-C_{10}); y

R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}) y, cuando Y^2 no es un átomo de silicio, $-SiR^{17}R^{18}R^{19}$, donde R^{17} , R^{18} y R^{19} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{10}).

6. Procedimiento para la elaboración del iniciador de la polimerización como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende la etapa de reacción (i) de un compuesto de la Fórmula 2

30



Fórmula 2

con (ii) por lo menos un compuesto de la Fórmula 3



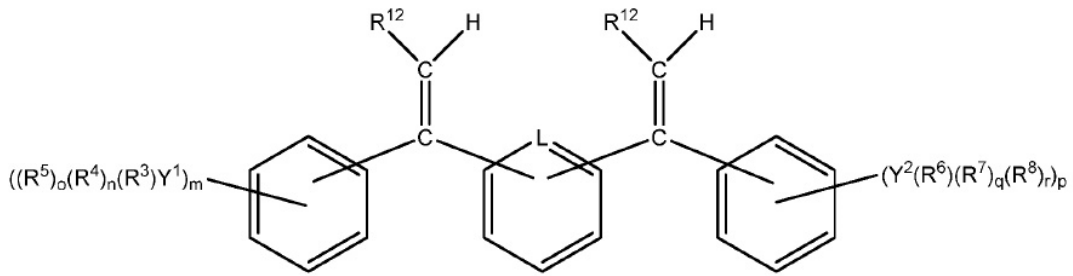
Fórmula 3

5

donde L, E, G, Y¹, R³, R⁴, R⁵, R¹², m, n, o, p y s y M¹ y R¹ son cada uno como se define en las reivindicaciones 1 a 5.

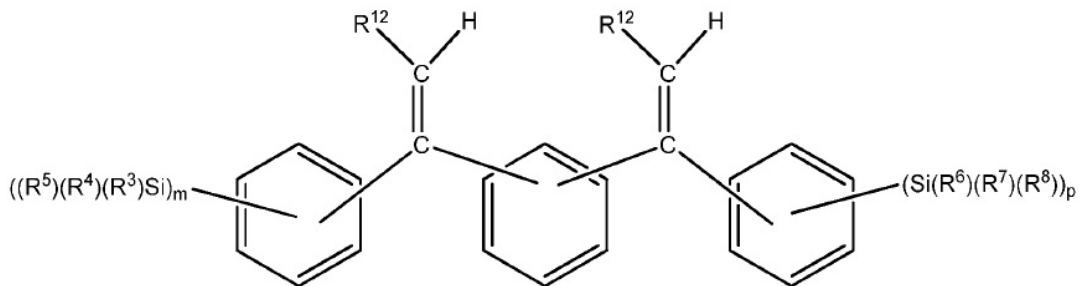
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, donde el compuesto de la Fórmula 2 está representado por la Fórmula 7, 22, 23 o 24 siguientes:

10

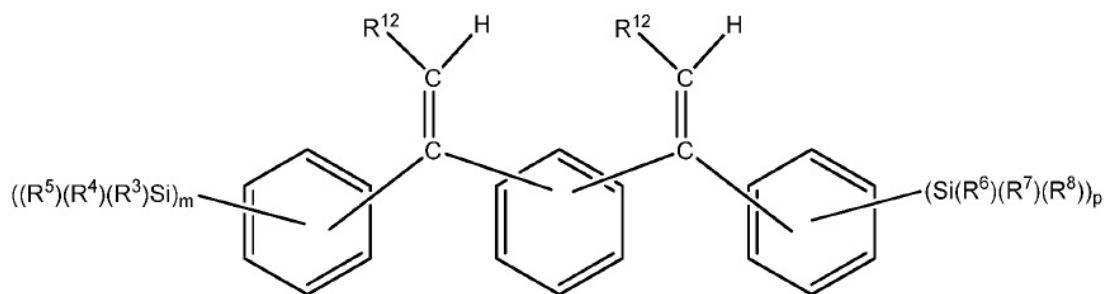


Fórmula 7

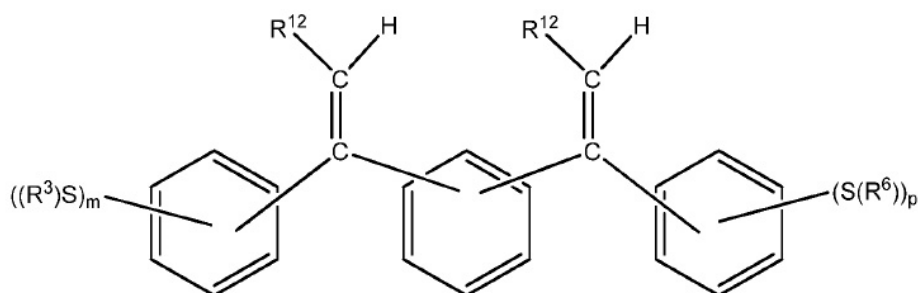
donde L, Y¹, Y², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹², m, n, o, p, q y r son como se define en la reivindicación 2;



Fórmula 22



Fórmula 23



Fórmula 24

donde R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{12} , m y p son como se define en la reivindicación 5 para las Fórmulas 17, 18 y 1, respectivamente.

5

8. Procedimiento para la elaboración de un polímero que comprende la etapa de reacción de

i) iniciador de la polimerización como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o un aducto de la base de Lewis del mismo, y

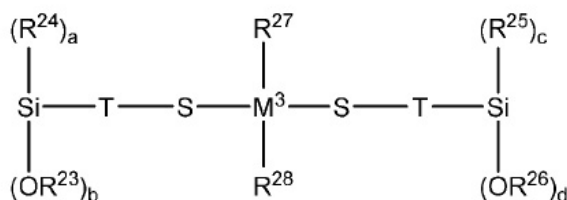
10 ii) por lo menos un tipo de monómeros polimerizables seleccionados de entre olefinas conjugadas y compuestos de vinilo aromáticos, y

opcionalmente, la reacción del polímero con uno o más agentes modificadores del extremo de la cadena para proporcionar un polímero con extremo de la cadena modificado, donde por lo menos un tipo de monómeros

15

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, donde uno o más agentes modificadores del extremo de la cadena están representados por las Fórmulas 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 siguientes y aductos de la base de Lewis del mismo:

20



Fórmula 8

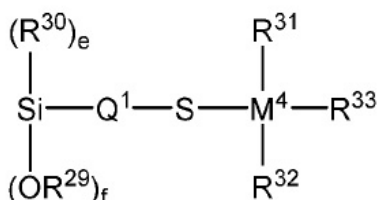
donde M^3 es un átomo de silicio o un átomo de estaño;

T es por lo menos divalente y se selecciona de entre arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y alquilo (C_1-C_{18}), donde cada grupo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre di(C_1-C_7 hidrocarbilo)amino, bis(tri(C_1-C_{12} alquilo)silil)amino, tris(C_1-C_7 hidrocarbilo)sililo, alquilarilo (C_7-C_{18}) y arilo

25

(C₆-C₁₈);
 cada R²³ y R²⁶ se seleccionan independientemente de entre alquilo (C₁-C₄);
 R²⁴, R²⁵, R²⁷ y R²⁸ se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈);

5 a y c se seleccionan cada uno independientemente de entre 0, 1 y 2; b y d se seleccionan cada uno independientemente de entre 1, 2 y 3; a+b=3; y c+d=3;



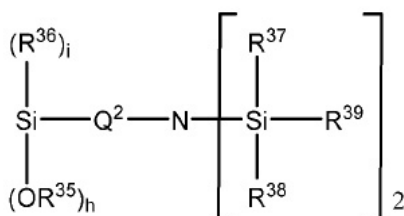
Fórmula 9

10 donde M⁴ es un átomo de silicio o un átomo de estaño;
 Q¹ es por lo menos divalente y se selecciona de entre arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y alquilo (C₁-C₁₈), donde cada grupo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre di(C₁-C₇ hidrocarbilo)amino, bis(tri(C₁-C₁₂ alquilo)silil)amino, tris(C₁-C₇ hidrocarbilo)sililo, alquilarilo (C₇-C₁₈) y arilo (C₆-C₁₈);

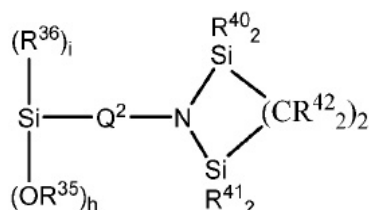
15 R²⁹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₄), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈);
 R³¹, R³² y R³³ se selecciona cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), alcoxilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈);

20 R³⁰ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), alcoxilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y R³⁴-(C₂H₄O)g-O-, donde R³⁴ se selecciona de entre alquilo (C₅-C₂₃), alcoxilo (C₅-C₂₃), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₂₅) y g se selecciona de entre 4, 5 y 6;

e se selecciona de entre 0, 1 y 2; f se selecciona de entre 1, 2 y 3; y e+f=3;



Fórmula 10



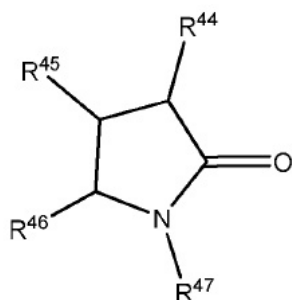
Fórmula 11

25 donde Q² es por lo menos divalente y se selecciona de entre arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y alquilo (C₁-C₁₈), donde cada grupo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre di(C₁-C₇ hidrocarbilo)amino, bis(tri(C₁-C₁₂ alquilo)silil)amino, tris(C₁-C₇ hidrocarbilo)sililo, alquilarilo (C₇-C₁₈) y arilo (C₆-C₁₈);

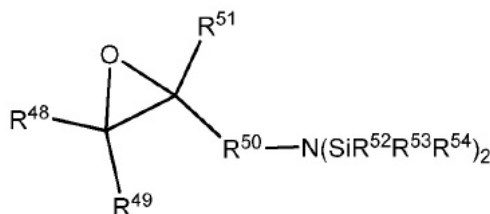
30 R³⁵ se selecciona independientemente de entre quilo (C₁-C₄), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈);
 R³⁷, R³⁸, R³⁹, R⁴⁰, R⁴¹ y R⁴² se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), alcoxilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈);

35 R³⁶ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), alcoxilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y R⁴³-(C₂H₄O)_j-O-, donde R⁴³ se selecciona de entre alquilo (C₅-C₂₃), alcoxilo (C₅-C₂₃), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₂₅) y j se selecciona de entre 4, 5 y 6;

i se selecciona de entre 0, 1 y 2; h se selecciona de entre 1, 2 y 3; y i+h=3;



Fórmula 12



Fórmula 13,

donde R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{47} , R^{48} , R^{49} , R^{51} , R^{52} , R^{53} y R^{54} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1 - C_{16}), arilo (C_6 - C_{16}) y alquilarilo (C_7 - C_{16}); y

- 5 R^{50} es por lo menos divalente y se selecciona de entre arilo (C_6 - C_{18}), alquilarilo (C_7 - C_{18}) y alquilo (C_1 - C_{18}), donde cada grupo se sustituye opcionalmente por uno o más grupos seleccionados de entre di(C_1 - C_7 hidrocarbilo)amino, bis(tri(C_1 - C_{12} alquilo)silil)amino, tris(C_1 - C_7 hidrocarbilo)sililo, alquilarilo (C_7 - C_{18}) y arilo (C_6 - C_{18}).

- 10 10. Polímero o polímero con extremo de la cadena modificado obtenible mediante el proceso como se define en las reivindicaciones 8 o 9.

11. Composición polimérica que comprende el polímero o el polímero con extremo de la cadena modificado tal y como se define en la reivindicación 10 y uno o más componentes adicionales seleccionados de
 15 entre (i) componentes que se añaden o que se forman como resultado del proceso de polimerización usado para elaborar dicho polímero y (ii) componentes que permanecen después de la eliminación del disolvente del proceso de polimerización, y que comprende opcionalmente uno o más componentes seleccionados de entre aceites extendedores, estabilizadores y otros polímeros y que comprende opcionalmente uno o más rellenos, seleccionados especialmente de entre negro de carbón, nanotubos de carbono, grafito, grafeno, silicio, relleno de carburo de silicio
 20 de fase dual, arcilla de carbonato cálcico, carbonato de magnesio, lignina, rellenos a base de partículas de vidrio, rellenos a base de almidón.

12. Composición polimérica como se define en la reivindicación 11 que comprende además uno o más agentes vulcanizantes.

- 25 13. Composición polimérica vulcanizada que se obtiene vulcanizando la composición polimérica como se define en la reivindicación 12.

14. Procedimiento para la elaboración de una composición polimérica vulcanizada que comprende la
 30 etapa de vulcanización de la composición polimérica como se define en la reivindicación 13.

15. Artículo que comprende por lo menos un componente formado a partir de la composición polimérica vulcanizada como se define en la reivindicación 14.