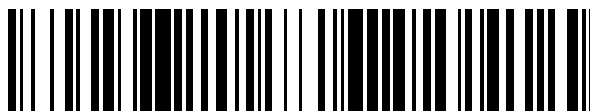


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 745**

51 Int. Cl.:

C08L 15/00 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2015** **E 15151112 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017** **EP 3045495**

54 Título: **Composiciones de polímero elastomérico funcionalizado, sus procedimientos de preparación, y composiciones de caucho reticuladas de las mismas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DÖRING, CHRISTIAN;
THIELE, SVEN;
HEIDENREICH, DANIEL y
RÖSSLE, MICHAEL

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 636 745 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polímero elastomérico funcionalizado, sus procedimientos de preparación, y composiciones de caucho reticuladas de las mismas

5

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a una composición de polímero elastomérico y su preparación. La composición polimérica comprende en combinación un (co)polímero de dieno conjugado modificado terminalmente individual y un (co)polímero de dieno conjugado modificado terminalmente dual. La composición polimérica es útil en la preparación de una composición elastomérica vulcanizada y, por lo tanto, reticulada que tiene una pérdida de histéresis relativamente baja, buen agarre y bajas propiedades de acumulación de calor. Dichas composiciones son útiles en muchos artículos, incluyendo bandas de rodadura de neumáticos que tienen baja acumulación de calor y consumo de combustible, en combinación con un buen equilibrio de otras propiedades físicas y químicas deseables, por ejemplo, buen agarre en húmedo, agarre en hielo, resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción y excelente procesabilidad.

10

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La pérdida de energía histerética de un vulcanizado de caucho se asocia comúnmente con el número de extremos de cadena polimérica libres. Por ejemplo, un polímero con un alto peso molecular presenta un contenido en peso disminuido de los grupos terminales y tiene una pérdida de histéresis reducida, pero también da como resultado una procesabilidad reducida de los compuestos de caucho. La funcionalización de extremos de cadena con grupos polares adecuados para interactuar con cargas conduce a una cantidad reducida de extremos de cadena libre y usualmente reduce la histéresis. Sin embargo, una gran cantidad de interacciones extremo cadena-carga conduce a una trabajabilidad notablemente reducida del compuesto.

20

25

Los polímeros elastoméricos obtenidos por procesos de polimerización aniónicos contienen principalmente cadenas poliméricas lineales. Las cadenas poliméricas elastoméricas altamente lineales muestran viscosidades de solución altas y propiedades de flujo en frío. Para superar estos inconvenientes, se han aplicado procesos de acoplamiento para generar, al menos parcialmente, ramificaciones de las cadenas poliméricas. Los agentes de acoplamiento utilizados habitualmente son compuestos de divinilbenceno, haluro o alcóxido de estaño o silicio. Sin embargo, los polímeros ramificados o en forma de estrella resultantes de dichas reacciones de acoplamiento presentan a menudo una mayor pérdida de histéresis o una menor resistencia a la abrasión.

30

35

El documento WO 2007/047943 describe el uso de un modificador de extremo de cadena omega de sulfuro de silano para producir un polímero elastomérico modificado en extremo de cadena que se utiliza como componente en una composición de polímero elastomérico vulcanizado o una banda de rodadura.

40

De acuerdo con 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.

45

50

55

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, tales como los valores de Mooney de compuesto. Los valores inferiores de $\tan \delta$ a 60 °C corresponden a una menor resistencia a la rodadura, mientras que un $\tan \delta$ mayor a 0 °C corresponde a un agarre en húmedo mejorado de un neumático. Se ha demostrado que las formulaciones poliméricas curadas ejemplares dan como resultado una reducción de los valores de $\tan \delta$ a 60 °C y 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 tienen menor resistencia a la rodadura, manteniendo al mismo tiempo buenas propiedades de agarre en húmedo. 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.

60

El documento EP 2 518 104 divulga una composición de caucho para aplicación de neumáticos que comprende un polímero basado en monómero de dieno y sílice. El polímero de dieno se prepara con un iniciador para producir cadenas poliméricas vivas que tienen dos extremos poliméricos vivos.

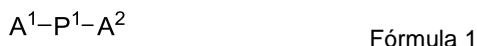
65

Existe una necesidad de procedimientos de modificación y polímeros resultantes, incluyendo polímeros modificados, que confieran un excelente equilibrio de las propiedades dinámicas a compuestos de caucho reticulado que contienen sílice tales como baja pérdida de histéresis y alta resistencia a la abrasión, correspondientes a elevado agarre en húmedo, baja resistencia de rodadura y alta resistencia a la abrasión en neumáticos, y mantener una

procesabilidad aceptable o mejorada. Asimismo, es deseable proporcionar un polímero que presente una buena procesabilidad (a) durante el proceso de fabricación del propio polímero, por ejemplo, debido a una baja pegajosidad durante el proceso de eliminación del disolvente y humedad, y (b) en el transcurso de las etapas de procesamiento adicionales, tales como la preparación y procesamiento de formulaciones de caucho cargadas de sílice. Estas necesidades se han satisfecho mediante la siguiente invención.

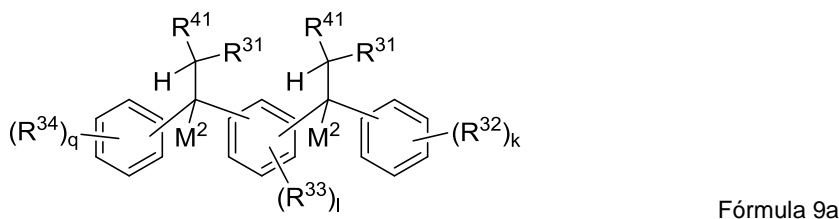
RESUMEN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición polimérica que, en su realización general (también referida en el presente documento como "la primera composición polimérica"), comprende polímeros modificados de acuerdo con la siguiente Fórmula 1 y Fórmula 2:



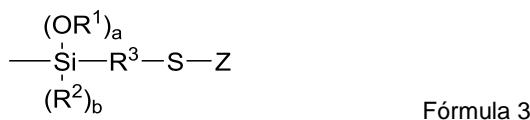
donde

cada uno de P¹ y P² es independientemente una cadena polimérica que puede obtenerse por polimerización aniónica de uno o más monómeros polimerizables seleccionados de dienos conjugados y compuestos de vinilo aromáticos, donde cada cadena polimérica P¹ y P² contiene al menos el 40 % en peso de unidades de repetición obtenidas por la polimerización de dichos dienos conjugados, y donde al menos la polimerización aniónica para la cadena polimérica P¹ se realiza en presencia de un compuesto de la siguiente Fórmula 9a:



donde cada R³¹ se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₀), arilo (C₆-C₁₂) y aralquilo (C₇-C₁₈); cada R³², R³³ y R³⁴ se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈) y alcoxi (C₁-C₁₈); cada R⁴¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀₀) y alqueno (C₂-C₁₀₀), donde cada R⁴¹ está opcionalmente sustituido con uno a tres grupos arilo (C₆-C₁₂) y está unido opcionalmente a la estructura de la Fórmula 9a a través de una cadena oligomérica compuesta por hasta 25 unidades monoméricas seleccionadas de entre dienos conjugados, especialmente 1,3-butadieno e isopreno, y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente estireno y divinilbenceno; cada M² se selecciona independientemente de entre litio, sodio y potasio; y k, l y q son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1, 2 y 3;

A¹, A² y A³ se seleccionan independientemente de entre las siguientes Fórmula 3 a Fórmula 8:



donde

cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆);

cada R² se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

a y b son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1 y 2, con a + b = 2;

R³ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆) divalente, arilo (C₆-C₁₈) divalente, aralquilo (C₇-C₁₈) divalente y -R⁴-O-R⁵-, donde R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de alquilo (C₁-C₆) divalente; y

Z se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈), (C=S)-S-R⁶, donde R⁶ se selecciona de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈), y -M¹(R⁷)_c(R⁸)_d, donde

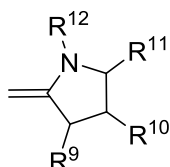
ES 2 636 745 T3

M¹ es silicio o estaño,

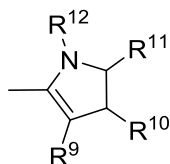
cada R⁷ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

5 cada R⁸ se selecciona independientemente de entre -S-R³-Si(OR¹)_r(R²)_s, donde R¹, R² y R³ son como se han definido para la Fórmula 3 anterior, r es un número entero seleccionado independientemente de entre 1, 2 y 3 y s es un número entero seleccionado independientemente de entre 0, 1 y 2, con r + s = 3;

10 c es un número entero seleccionado independientemente de entre 2 y 3; d es un número entero seleccionado independientemente de entre 0 y 1; y c + d = 3;

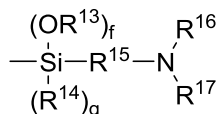


Fórmula 4



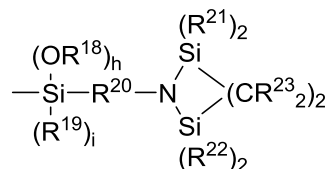
Fórmula 5

15 donde R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) y aralquilo (C₇-C₁₆);



Fórmula 6

20



Fórmula 7

donde cada R¹³, R¹⁴, R¹⁸ y R¹⁹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆);

25 R¹⁵ y R²⁰ se seleccionan independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆) divalente, arilo (C₆-C₁₈) divalente, aralquilo (C₇-C₁₈) divalente y -R²⁴-O-R²⁵-, donde R²⁴ y R²⁵ se seleccionan independientemente de alquilo (C₁-C₆) divalente;

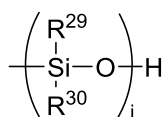
R¹⁶ y R¹⁷ se seleccionan independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆) y -SiR²⁶R²⁷R²⁸, donde R²⁶, R²⁷ y R²⁸ se seleccionan independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

30

cada R²¹ y R²² se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

cada R²³ se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₆);

35 f, g, h e i son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1 y 2; f + g = 2; y h + i = 2;



Fórmula 8

40 donde cada R²⁹ y R³⁰ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈) y vinilo; y

j es un número entero seleccionado de entre 1 a 200; y

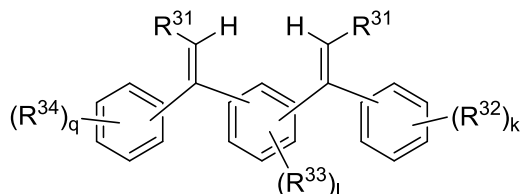
donde la cantidad del polímero de Fórmula 1 es del 15 al 85 % en moles en base a la cantidad total de polímero de Fórmula 1 y polímero de Fórmula 2.

La composición polimérica de la invención puede comprender uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden a o se forman como resultado del proceso de polimerización usado para elaborar los polímeros de las Fórmulas 1 y 2 y (ii) componentes que se mantienen después de la eliminación del disolvente del proceso de polimerización. Esta realización del primer aspecto de la invención se denomina también en el presente documento "la segunda composición polimérica". Los componentes que se añaden al proceso de polimerización incluyen, en particular, suavizantes (aceites extendedores), estabilizantes y polímeros que no son un polímero de Fórmula 1 o Fórmula 2. Los componentes que se forman como resultado del proceso de polimerización y que permanecen después de la eliminación del disolvente del proceso de polimerización incluyen, en particular, polímeros que no son un polímero de Fórmula 1 o Fórmula 2.

La composición polimérica de la invención (tanto la primera como la segunda composición polimérica) puede comprender también uno o más componentes adicionales que se añaden después del proceso de polimerización, incluyendo una o más cargas, uno o más polímeros adicionales que no son un polímero de Fórmula 1 o Fórmula 2, y uno o más agentes de reticulación (agentes de vulcanización). Esta realización del primer aspecto de la invención se denomina también en el presente documento "la tercera composición polimérica". Los componentes añadidos después de la polimerización se añaden usualmente a la composición polimérica después de la eliminación del disolvente del proceso de polimerización, y se añaden usualmente con mezcla mecánica.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar la composición polimérica del primer aspecto, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

i) hacer reaccionar una mezcla de iniciador de polimerización que puede obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de la siguiente Fórmula 9:



Fórmula 9

donde cada R^{31} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{10}), arilo (C_6-C_{12}) y aralquilo (C_7-C_{18}); cada R^{32} , R^{33} y R^{34} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{18}) y alcoxi (C_1-C_{18}); k, l y q son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1, 2 y 3,

con un compuesto de la siguiente Fórmula 10



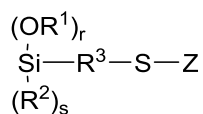
Fórmula 10

donde M^2 se selecciona de entre litio, sodio y potasio y R^{41} se selecciona de entre alquilo (C_1-C_{100}) y alqueno (C_2-C_{100}), donde cada R^{41} está opcionalmente sustituido con uno a tres grupos arilo (C_6-C_{12}) y está unido opcionalmente a M^2 a través de una cadena oligomérica compuesta por hasta 25 unidades monoméricas seleccionadas de entre dienos conjugados, especialmente 1,3-butadieno e isopreno, y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente estireno y divinilbenceno;

con uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y compuestos de vinilo aromáticos para obtener cadenas poliméricas vivas, donde las cadenas poliméricas vivas contienen al menos el 40 % en peso de unidades de repetición obtenidas por la polimerización de dichos dienos conjugados, y

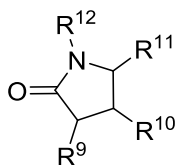
donde la relación molar de los compuestos de Fórmula 10 a compuestos de Fórmula 9 está en el intervalo de 1:1 a 8:1, y

ii) hacer reaccionar las cadenas poliméricas vivas de la etapa i) con uno o más agentes modificadores de extremo de cadena seleccionados de entre compuestos de las siguientes Fórmula 11 a Fórmula 15:



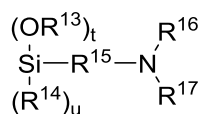
Fórmula 11

donde R^1 , R^2 , R^3 , Z, r y s son como se han definido para la Fórmula 3 anterior;



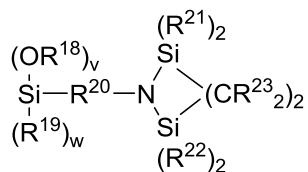
Fórmula 12

donde R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} son como se han definido para la Fórmula 4 anterior;



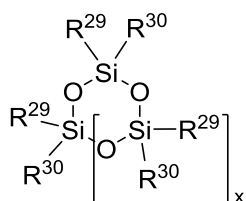
Fórmula 13

donde R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son como se han definido para la Fórmula 6 anterior; t es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; u es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; y $t + u = 3$;



Fórmula 14

donde R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} son como se han definido para la Fórmula 7 anterior; v es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; w es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; y $v + w = 3$;



Fórmula 15

donde cada R^{29} y R^{30} es como se define para la Fórmula 8 anterior; y x es un número entero seleccionado de entre 1 a 6; y

donde se usan agentes modificadores de extremo de cadena de Fórmula 11 a Fórmula 15 en una cantidad total de

(i) 0,15 a 0,85 moles por mol de compuestos de Fórmula 10 cuando la relación molar de los compuestos de Fórmula 10 a compuestos de Fórmula 9 está en el intervalo de 1:1 a 2,1:1, y

(ii) 0,5 a 3 moles por mol de compuestos de Fórmula 10 cuando la relación molar de los compuestos de Fórmula 10 a compuestos de Fórmula 9 está en el intervalo de más de 2,1:1 a 8:1.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona una composición polimérica reticulada que se obtiene reticulando una composición polimérica de la invención que comprende uno o más agentes de reticulación (vulcanización).

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar la composición polimérica reticulada del tercer aspecto, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de reticular una composición polimérica que comprende uno o más agentes de reticulación.

En un quinto aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición polimérica reticulada 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.

Dibujos

5

Figura 1: Coeficientes de rozamiento de deslizamiento de ejemplos de polímeros

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10

MEZCLA DE INICIADOR DE POLIMERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN

15

El iniciador de polimerización para elaborar la composición polimérica del primer aspecto de la invención es el producto de reacción de un compuesto de Fórmula 9 con un compuesto de Fórmula 10. El producto de reacción es un compuesto dianiónico de Fórmula 9a como se ha definido anteriormente que tiene al menos dos carbaniones que están unidos cada uno a un átomo de metal M^2 . Se describen las estructuras típicas y procedimientos de preparación para dicho producto, por ejemplo, en los documentos EP 0 316 857, US 4.172.190, US 5.521.255, US 5.561.210 y EP 0 413 294.

20

En una realización del compuesto de Fórmula 9a y de la reacción subyacente entre un compuesto de Fórmula 9 y un compuesto de Fórmula 10,

M^2 es litio;

25

R^{41} se selecciona de entre alquilo (C_1 - C_{10});

cada R^{31} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{10}), preferentemente hidrógeno;

R^{32} y R^{34} son idénticos y se seleccionan de entre hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{18});

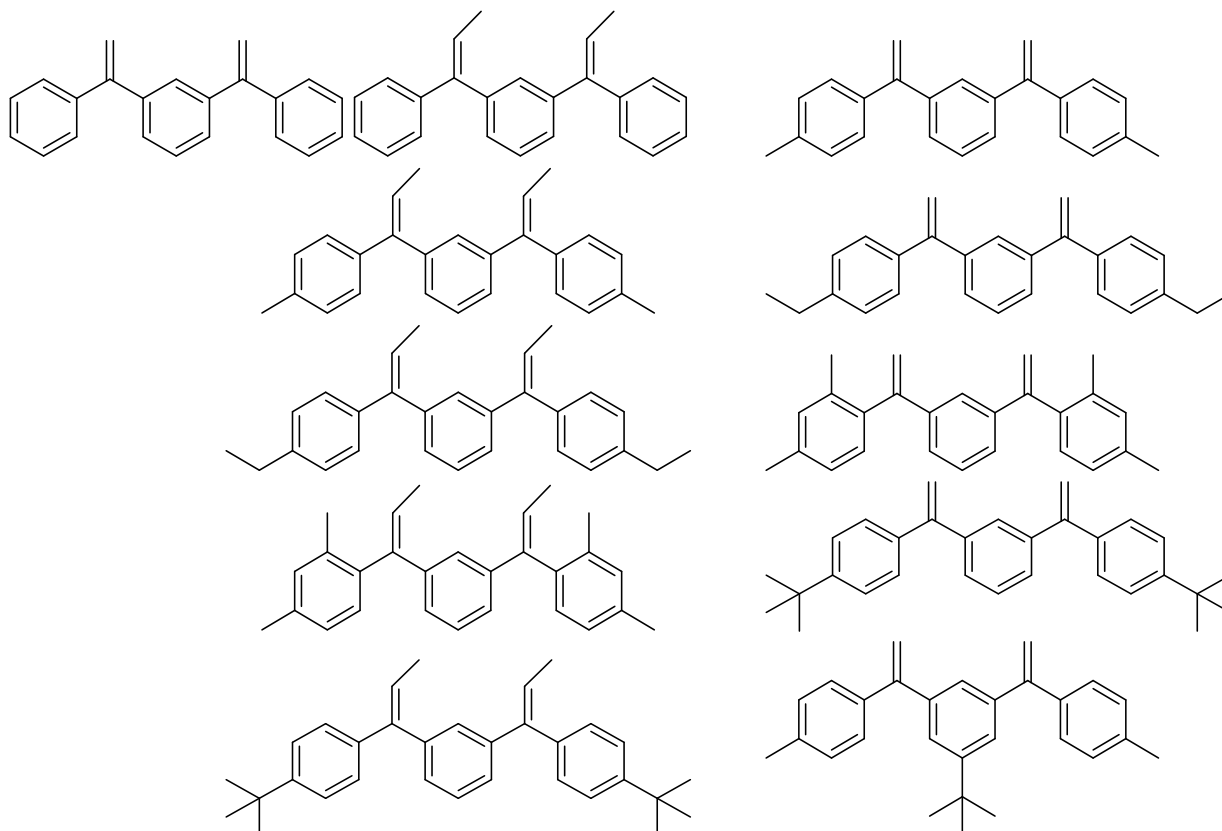
30

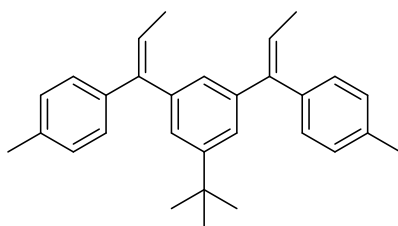
cada R^{33} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{18});

todos los demás sustituyentes o grupos son como se definen generalmente para la Fórmula 9 y la Fórmula 10.

35

Las especies preferidas específicas del compuesto de Fórmula 9 incluyen los siguientes compuestos:





Las especies preferidas específicas del compuesto de Fórmula 10 incluyen los siguientes compuestos:

- 5 metil litio, etil litio, propil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio, fenil litio, hexil litio, preferentemente n-butil litio y sec-butil litio.

Las especies preferidas específicas del compuesto de Fórmula 9a incluyen aquellas que pueden obtenerse haciendo reaccionar una o más de las especies preferidas específicas anteriores del compuesto de Fórmula 9 con una o más de las especies preferidas específicas anteriores del compuesto de Fórmula 10.

La relación molar en la reacción entre el compuesto de Fórmula 10 y el compuesto de Fórmula 9 está en el intervalo de 1:1 a 8:1, preferentemente de 1,5:1 a 8:1 y más preferentemente de 2:1 a 6:1. A una relación por debajo de 1:1, la cantidad del compuesto de Fórmula 9 que queda después de la reacción con el compuesto de Fórmula 10 puede causar una gelificación significativa durante el proceso de polimerización. A una relación por encima de 8:1, la cantidad del compuesto de Fórmula 10 que queda después de la reacción con el compuesto de Fórmula 9 conducirá a menos del 15 % del polímero de Fórmula 1 (en base a la cantidad total de polímero de Fórmula 1 y polímero de Fórmula 2).

En una realización, se hacen reaccionar de 1 a 2,1 equivalentes del compuesto de Fórmula 10 con un equivalente del compuesto de Fórmula 9. En este caso (teniendo en cuenta un error experimental), la cantidad completa del compuesto de Fórmula 10 reacciona con el compuesto de Fórmula 9. En la preparación posterior de la composición polimérica de la presente invención, entonces es necesario usar una cantidad menor que la cantidad molar (menor que equivalente) de agentes modificadores de extremo de cadena de Fórmula 11 a Fórmula 15 con respecto a la cantidad molar del compuesto de Fórmula 9 con el fin de obtener una composición que comprende polímeros tanto de Fórmula 1 como de Fórmula 2.

En una realización alternativa, se hacen reaccionar más de 2,1 y hasta 8 equivalentes del compuesto de Fórmula 10 con un equivalente de un compuesto de Fórmula 9, obteniéndose así una mezcla (composición) de un iniciador dianiónico (de Fórmula 9a) y un iniciador monoaniónico (cantidad restante de compuesto de Fórmula 10). En tal caso, la cantidad molar de agentes modificadores de extremo de cadena de Fórmula 11 a Fórmula 15 a utilizar en la preparación de la composición polimérica de la presente invención puede ser menor que, igual o mayor que la cantidad molar del compuesto de Fórmula 9 (correspondiente a la cantidad molar del compuesto de Fórmula 9a). Una relación molar preferida del compuesto de Fórmula 10 con respecto al compuesto de Fórmula 9 en esta realización está en el intervalo de más de 2,1:1 a 7:1, más preferentemente de más de 2,1:1 a 6:1, incluso más preferentemente de 2,5:1 a 3,5:1, o aproximadamente 3:1.

El procedimiento para preparar la mezcla iniciadora de polimerización comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto precursor iniciador de Fórmula 9 con al menos un compuesto de Fórmula 10, opcionalmente en presencia de una base de Lewis. La reacción se realiza preferentemente en un disolvente no polar, incluyendo un disolvente hidrocarburo, incluyendo un disolvente alifático y aromático, preferentemente 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 10 días, preferentemente de 5 segundos a 5 días, incluso más preferentemente de 10 segundos a 2 días, a una temperatura que varía de -60 °C a 130 °C, preferentemente de 0 °C a 100 °C e incluso más preferentemente de 20 °C a 70 °C.

En una realización, el compuesto de Fórmula 10 puede hacerse reaccionar, antes de la reacción con un compuesto de Fórmula 9, con hasta 25 moléculas monoméricas seleccionadas de entre dienos conjugados, especialmente 1,3-butadieno e isopreno, y compuestos vinílicos aromáticos, especialmente estireno. El "oligómero" resultante, que está dentro del alcance de la Fórmula 10, se hace reaccionar posteriormente con el compuesto precursor iniciador de Fórmula 9, como se describe en el presente documento.

La base de Lewis opcional se puede añadir al compuesto precursor de Fórmula 9 antes de la adición de y la reacción con el compuesto de Fórmula 10, 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 base de Lewis con el producto de reacción, es decir, con un compuesto de Fórmula 9a. Cuando está presente una base de Lewis, se usa usualmente a una relación de compuesto precursor iniciador de Fórmula 9 con respecto a la base de Lewis en términos de equivalentes molares de 0,01 a 20, preferentemente de 0,05 a 5,0 e incluso más preferentemente de 0,1 a 3,0.

Para aumentar la estabilidad de almacenamiento (vida útil) de la mezcla iniciadora de polimerización, es posible poner en contacto la mezcla de reacción resultante que contiene la mezcla iniciadora de polimerización e incluyendo el metal alcalino M^2 con uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre monómeros de dieno conjugados, especialmente seleccionados de entre butadieno e isopreno, y compuestos vinílicos aromáticos, especialmente estireno. Para este propósito, se utiliza adecuadamente una cantidad de hasta 1000 equivalentes, preferentemente hasta 200 equivalentes, mucho más preferentemente hasta 75 equivalentes de monómero polimerizable por equivalente de metal alcalino.

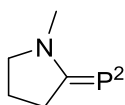
10 Composición polimérica

La composición polimérica del primer aspecto de la invención comprende polímeros elastoméricos modificados de acuerdo con la Fórmula 1 y la Fórmula 2 como se define en el presente documento. Generalmente, la cantidad del polímero de Fórmula 1 es del 15-85 % en moles en base a la cantidad total de polímero de Fórmula 1 y polímero de Fórmula 2. Si la cantidad de polímero de Fórmula 1 es de más del 85 % en moles, la capacidad de procesamiento de la composición polimérica, cuando contiene adicionalmente una o más cargas, puede verse afectada negativamente. Si la cantidad de polímero de fórmula 1 es inferior al 15 % en moles, el rendimiento de una composición polimérica reticulada de la invención puede verse afectado negativamente, particularmente en términos de resistencia a la rodadura.

Las realizaciones preferidas específicas del polímero de Fórmula 1 incluyen, pero no se limitan a, las siguientes estructuras (siendo P^1 como se define en el presente documento):



- (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P², (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P², (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P²,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P², (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
 (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P², (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
 5 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P², (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)(Me)P², (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P², (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)(Me)P²,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)(Me)P²,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)(Me)P²,
 10 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)(Me)P²,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)(Me)P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P², (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P², (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P², (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
 15 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P², (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P², (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P², (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OMe)P², (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OEt)P², (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OEt)P²,
 20 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P², (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P², (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P², (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P², (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P²,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P², (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
 25 (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P², (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P², (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)(Me)P², (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P², (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)(Me)P²,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)(Me)P²,
 30 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)(Me)P²,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)(Me)P²,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)(Me)P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P², (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P², (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
 35 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P², (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P², (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P², (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P², (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OMe)P², (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OMe)P²,
 40 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OEt)P², (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OEt)P²,



- 45 Se cree que los restos resultantes del proceso de modificación del extremo de cadena utilizando agentes modificadores del extremo de cadena y que tienen un grupo terminal trihidrocarbilsililo, incluyendo trialquilsililo, dialquilarilsililo y triarilsililo, funcionan como grupos protectores que evitan una reacción posterior no intencionada de la cadena polimérica. Dichos grupos protectores se pueden eliminar por exposición a un compuesto que contiene un grupo hidroxilo reactivo (-OH), tal como agua, alcoholes y ácidos orgánicos o inorgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácidos carboxílicos). Tales condiciones de exposición están típicamente presentes durante la vulcanización. En aquellos casos en los que el grupo terminal del agente 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.

- 60 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):

$[\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})_2\text{P}^1$,
 5 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})_2\text{P}^1$,
 10 $[\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{Et})(\text{OH})_2\text{P}^1$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$, $\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$,
 $\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})\text{P}^2$, $\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{Et})(\text{OH})\text{P}^2$.

15
 El producto de reacción como polímero modificado en el extremo de la cadena contiene típicamente grupos silanol y grupos alcoxisililo en una cantidad total de 0,01 a 3000 mmol/kg de polímero, preferentemente de 0,05 a 1500 mmol/kg, más preferentemente de 0,1 a 500 mmol/kg e incluso más preferentemente de 0,2 a 200 mmol/kg.

20
 El producto de reacción como un polímero modificado en el extremo de la cadena contiene preferentemente grupos sulfuro (en forma de grupos tiol y/o grupos protectores unidos a sulfuro) en una cantidad total de 0,01 a 1000 mmol/kg de polímero, preferentemente de 0,05 a 500 mmol/kg, más preferentemente de 0,1 a 300 mmol/kg e incluso más preferentemente de 0,2 a 200 mmol/kg de polímero.

25
 Para la mayoría de las aplicaciones, el polímero P^1 y P^2 es preferentemente 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.

30
 En los polímeros P^1 y P^2 , los monómeros de vinilo aromático constituyen hasta el 60 %, preferentemente del 2 al 55 %, y más preferentemente del 5 al 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 preferentemente 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, págs. 1721-1723 (1981)). Los copolímeros fuera de este intervalo tienden a mostrar una pérdida de histéresis creciente.

45
 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 P^1 y P^2 , para la mayoría de las aplicaciones el contenido de enlace vinílico es preferentemente del 2 al 90 % en peso, particularmente preferentemente del 4 al 80 % en peso (en base al peso total de la porción de diolefina). Si el contenido de enlace vinílico en el polímero es inferior al 2 % en peso, el producto resultante puede tener un equilibrio inferior de resistencia al deslizamiento en húmedo, resistencia a la rodadura y resistencia a la abrasión. 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.

55 Monómeros

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

60 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.

65 Los compuestos de vinilo aromático adecuados incluyen estireno, estireno sustituido con alquilo C_{1-4} , tal como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno y estilbeno,

2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, (4-vinilbencil)dimetilaminoetil éter, N,N-dimetilaminoestireno, terc-butoxiestireno y vinilpiridina y una combinación de dos o más de los mismos. El estireno es un compuesto vinílico aromático particularmente preferido.

5 Además de las olefinas conjugadas y compuestos de vinilo aromáticos mencionados anteriormente, es posible hacer uso de uno o más monómeros seleccionados de entre olefinas y diolefinas no conjugadas, tales como α -olefinas C_{2-20} y diolefinas C_{4-20} no conjugadas, especialmente norbornadieno, etilidenonorborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno y divinilbenceno incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno y mezclas de los mismos.

10 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).

15 Agentes modificadores de extremo de cadena

De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, se usan uno o más agentes modificadores de extremo de cadena (o en resumen, "agentes modificadores") para la reacción con los extremos terminales de la cadena o cadenas poliméricas obtenidas a partir del proceso de la segunda invención. Generalmente, se pueden usar para este fin agentes modificadores de extremo de cadena omega de silano-sulfuro tal como se divulga 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.

25 En una realización preferida, el agente modificador de extremo de cadena se selecciona de entre uno o más de los agentes modificadores de extremo de cadena representados por la Fórmula 11 a la Fórmula 15. En una realización particularmente preferida, el agente modificador de extremo de cadena se selecciona de entre uno o más compuestos representados por la Fórmula 11. Las especies preferidas específicas del agente modificador de extremo de cadena de Fórmula 11 incluyen los siguientes compuestos:

30 $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-S-SiMe_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$,
 35 $(BuO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $((MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3)$, $(EtO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$,
 $(PrO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$,
 $(EtO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(PrO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(BuO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$,
 $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$,
 $(BuO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_2(Me)Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_2(Me)Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_2(Me)Si-CH_2-S-SiMe_3$,
 40 $(BuO)_2(Me)Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$,
 $(PrO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$,
 $((MeO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3)$, $(EtO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$,
 $(PrO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)(Me)_2Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$,
 $(EtO)(Me)_2Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(PrO)(Me)_2Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(BuO)(Me)_2Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$,
 45 $(MeO)(Me)_2Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(EtO)(Me)_2Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(PrO)(Me)_2Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$,
 $(BuO)(Me)_2Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(MeO)(Me)_2Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)(Me)_2Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)(Me)_2Si-CH_2-S-SiMe_3$,
 $(BuO)(Me)_2Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)(Me)_2Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)(Me)_2Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$,
 $(PrO)(Me)_2Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)(Me)_2Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$,
 $((MeO)(Me)_2Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3)$, $(EtO)(Me)_2Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$,
 50 $(PrO)(Me)_2Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)(Me)_2Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-S-SiEt_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$,
 55 $((MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3)$, $(EtO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$,
 $(BuO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(EtO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$,
 $(PrO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(BuO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$,
 $(EtO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_2(Me)Si-CH_2-S-SiEt_3$,
 $(EtO)_2(Me)Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_2(Me)Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_2(Me)Si-CH_2-S-SiEt_3$,
 60 $(MeO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(EtO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$,
 $(BuO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $((MeO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3)$,
 $(EtO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$,
 $(BuO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(MeO)(Me)_2Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(EtO)(Me)_2Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$,
 $(PrO)(Me)_2Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(BuO)(Me)_2Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(MeO)(Me)_2Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$,
 65 $(EtO)(Me)_2Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(PrO)(Me)_2Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(BuO)(Me)_2Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(MeO)(Me)_2Si-CH_2-S-SiEt_3$,
 $(EtO)(Me)_2Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)(Me)_2Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)(Me)_2Si-CH_2-S-SiEt_3$,

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.

5 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 preferentemente a una velocidad de conversión de la polimerización de más del 80 por ciento y más preferentemente a una velocidad de conversión de más del 90 por ciento. Preferentemente, 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 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. Preferentemente, 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.

Proceso de modificación del extremo de cadena

20 La composición polimérica de acuerdo con el primer aspecto de la invención es un producto de reacción de cadenas poliméricas vivas que comprenden extremos de cadena polimérica alfa- y omega,omega'-carbaniónicos con al menos un agente modificador del extremo de la cadena. Las cadenas poliméricas vivas que comprenden extremos de cadena polimérica alfa- y omega,omega'-carbaniónicos son el producto de reacción de una mezcla iniciadora que comprende al menos un iniciador de polimerización monoaniónico y al menos un iniciador de polimerización dianiónico con monómeros. Los iniciadores monoaniónicos forman, después de la reacción con monómeros, extremos de cadena polimérica monoaniónica viva (extremo de cadena alfa-carbaniónica), y los iniciadores dianiónicos forman, después de la reacción con monómeros, extremos de cadena poliméricos dianiónicos vivos (extremos de cadena polimérica omega-carbaniónica). Cada extremo de cadena de polímero carbaniónico podría reaccionar con un equivalente de agente modificador de extremo de cadena que da como resultado extremos de cadena polimérica modificados en alfa- u omega, omega'. De acuerdo con la invención, la reacción de un extremo de cadena polimérica monoaniónica con un agente modificador da como resultado una cadena polimérica modificada en alfa de Fórmula 2, mientras que la reacción de ambos extremos de cadena polimérica dianiónica con un agente modificador da como resultado a) una cadena polimérica modificada en omega,omega' de Fórmula 1 (cuando se usa el agente modificador estequiométricamente en relación con los extremos de la cadena polimérica aniónica), o b) una mezcla de cadenas poliméricas alfa-modificadas de Fórmula 2 y cadenas de polímero omega,omega'-modificadas de Fórmula 1 (cuando se usa el agente modificador substoichiométricamente en relación con los extremos de cadena polimérica aniónica).

40 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 va a añadir a la polimerización puede variar dependiendo de la especie monomérica, el agente de acoplamiento, el agente modificador del extremo de la cadena, las condiciones de reacción y las propiedades poliméricas deseadas. En la presente invención, la cantidad de agente modificador de extremo de cadena se ajusta específicamente en base a la relación molar de los compuestos de Fórmula 9 y 10, como se define en el presente documento. 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, preferentemente de 15 °C a 120 °C e incluso más preferentemente de 30 °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 proceso 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:

55 Etapa A: Hacer reaccionar un compuesto de Fórmula 9 con un compuesto de Fórmula 10 para obtener una mezcla iniciadora de iniciadores mono- y dianiónicos.

60 Etapa B: Hacer reaccionar la mezcla iniciadora con uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre olefinas conjugadas, preferentemente seleccionadas de entre butadieno e isopreno, y opcionalmente compuestos vinílicos aromáticos, preferentemente seleccionados de entre estireno y alfa-metilestireno, en un disolvente de polimerización y opcionalmente en presencia de un monómero que es capaz de reaccionar con más de una cadena polimérica en crecimiento, tal como divinilbenceno. Los disolventes de polimerización adecuados incluyen disolventes no polares alifáticos y no polares aromáticos, preferentemente hexano, heptano, butano, pentano, isopar, ciclohexano, tolueno y benceno.

65 Etapa C: Hacer reaccionar el producto de reacción de la etapa A con al menos un agente modificador de extremo de

cadena seleccionado de la Fórmula 11 a la Fórmula 15 (como se describe en el presente documento), preferentemente de Fórmula 11, para formar el polímero modificado en el extremo de cadena.

Agentes aleatorizadores

5 Los compuestos coordinadores polares, también denominados agentes aleatorizadores, se pueden añadir opcionalmente a la polimerización para ajustar la microestructura de la porción de dieno conjugado (incluyendo el contenido de enlaces vinílicos de la fracción de polibutadieno), o para ajustar la distribución de la composición del compuesto vinílico aromático, sirviendo así como un componente aleatorizador. Se pueden usar dos o más agentes aleatorizadores en combinación. Los agentes aleatorizadores ejemplares son bases de Lewis e incluyen, pero no se limitan a, compuestos de éter, tales 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, alquiltetrahidrofurileteres, tales como metiltetrahidrofurileter, etiltetrahidrofurileter, propiltetrahidrofurileter, butiltetrahidrofurileter, hexiltetrahidrofurileter, octiltetrahidrofurileter, tetrahidrofurano, 2,2-(bistetrahidrofuril)propano, bistetrahidrofurilformal, éter metílico de tetrahidrofuril alcohol, éter etílico de tetrahidrofuril alcohol, éter butílico de tetrahidrofuril alcohol, α -metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano, y compuestos de amina terciaria, tales como trietilamina, piridina, N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina, dipiperidinoetano, éter metílico de N,N-dietiletanolamine, éter etílico de N,N-dietiletanolamina y N,N-dietiletanolamina. Los ejemplos de compuestos aleatorizadores preferidos se identifican en el documento WO 2009/148932, incorporado en el presente documento por referencia en su totalidad. El agente o agentes aleatorizadores se añadirán típicamente a una relación molar de compuesto aleatorizador con respecto a compuesto iniciador de 0,012:1 a 10:1, preferentemente de 0,1:1 a 8:1, y más preferentemente de 0,25:1 a aproximadamente 6:1.

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.

30 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, preferentemente 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 $\text{Si}(\text{OMe})_4$.

45 Los agentes de acoplamiento se pueden añadir intermitentemente (o a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero se añaden preferentemente a una velocidad de conversión de la polimerización de más del 80 por ciento y más preferentemente 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.

50 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, preferentemente de 0,02 a 1,5 moles y más preferentemente de 0,04 a 0,6 moles del agente de acoplamiento para cada 4,0 moles de extremos de cadenas poliméricas aniónicas vivas.

60 Preferentemente, 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 preferentemente 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.

5 También puede usarse una combinación de diferentes agentes de acoplamiento, tales 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 acoplar las cadenas poliméricas. 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 preferentemente de 60:40 a 85:15. Mucho más típicamente, se emplea una cantidad de aproximadamente 10 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 15 cadena.

La reacción de acoplamiento de polímero puede llevarse a cabo en un intervalo de temperaturas de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 15 °C a 120 °C e incluso más preferentemente 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. 20

En una realización preferida de la invención, se utiliza divinilbenceno como agente de acoplamiento. El divinilbenceno se añadirá típicamente junto con los monómeros antes del inicio de la polimerización por adición del iniciador. 25

PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR LA COMPOSICIÓN POLIMÉRICA

El procedimiento de preparación de la composición polimérica de acuerdo con el segundo aspecto de la invención comprende las etapas de 30

i) hacer reaccionar una mezcla iniciadora de polimerización, que puede obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula 9 como se define en el presente documento con un compuesto de Fórmula 10, con uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y compuestos vinílicos aromáticos para obtener cadenas poliméricas vivas, donde las cadenas poliméricas vivas contienen al menos un 40 % en peso de unidades de repetición obtenidas por polimerización de dichos dienos conjugados, y donde la relación molar de compuestos de Fórmula 10 a compuestos de Fórmula 9 está en el intervalo de 1:1 a 8:1, y 35

ii) hacer reaccionar las cadenas poliméricas vivas de la etapa i) con uno o más agentes modificadores de extremo de cadena de Fórmula 11 a Fórmula 15 como se define en el presente documento, preferentemente uno o más agentes modificadores de extremo de cadena de Fórmula 11, y bajo las condiciones que se definen en el presente documento. 40

En una realización, el procedimiento para preparar la composición polimérica comprende las etapas de: 45

hacer reaccionar en primer lugar un compuesto de Fórmula 9 con más de 2,1 y hasta 8 equivalentes molares de un compuesto de Fórmula 10 para formar una mezcla de especies mono y dianiónicas, y hacerlo reaccionar adicionalmente con al menos un tipo de monómero polimerizable seleccionado de entre olefinas conjugadas y compuestos vinílicos aromáticos, formando de este modo una mezcla de cadenas poliméricas vivas alfa-monoaniónicas y cadenas poliméricas vivas omega,omega'-dianiónicas, y 50

añadir y hacer reaccionar adicionalmente al menos un modificador de extremo de cadena de Fórmula 11 a Fórmula 15, preferentemente de Fórmula 11, formando de este modo una composición polimérica que comprende a) polímeros de Fórmula 2 que están modificados en un extremo de cadena (alfa-modificados) y b) polímeros de Fórmula 1 que están modificados en ambos terminales de los extremos de cadena polimérica lineal (omega,omega'-modificados). 55

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

60 hacer reaccionar en primer lugar un compuesto de Fórmula 9 con 1 a 2,1 equivalentes molares de un compuesto de Fórmula 10 para formar una especie dianiónica, y hacerlo reaccionar adicionalmente con al menos un tipo de monómero polimerizable seleccionado de entre olefinas conjugadas y compuestos vinílicos aromáticos, formando de este modo cadenas poliméricas vivas omega,omega'-dianiónicas, y

añadir y hacer reaccionar adicionalmente al menos un modificador de extremo de cadena de Fórmula 11 a Fórmula 15, preferentemente de Fórmula 11, en el que la relación de la suma de los modificadores de extremo de cadena 65

con respecto al compuesto de Fórmula 10 es de 0,15 a 0,85, formando de este modo una composición polimérica que comprende a) polímeros de Fórmula 2 que están modificados en un extremo de cadena (alfa-modificados) y b) polímeros que están modificados en ambos terminales de los extremos de cadena polimérica lineal (omega,omega'-modificados) y opcionalmente, c) polímeros que no están modificados.

El procedimiento para preparar la composición polimérica 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 insoluble en el medio de reacción. Los disolventes de polimerización adecuados incluyen disolventes no polares alifáticos y no polares aromáticos, preferentemente hexano, heptano, butano, pentano, isopar, ciclohexano, tolueno y benceno. La polimerización en solución tiene lugar normalmente a presiones más bajas, preferentemente por debajo de 10 MPa, preferentemente 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 aplicable de manera general sobre las tecnologías de polimerización, incluyendo compuestos coordinadores polares y aceleradores, cada uno para aumentar la reactividad del iniciador, para disponer aleatoriamente compuestos aromáticos de vinilo, para disponer aleatoriamente unidades de 1,2-polibutadieno o 1,2-poliisopreno o 3,4-poliisopreno introducidas en el polímero; las cantidades de cada compuesto; uno o más monómeros; y las condiciones de proceso adecuadas se describen en el documento WO 2009/148932, que se incorpora completamente en el presente documento por referencia.

COMPOSICIONES POLIMÉRICA - COMPONENTES ADICIONALES

La composición polimérica de acuerdo con el primer aspecto de la invención puede comprender adicionalmente uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden a o se forman como resultado del proceso de polimerización usado para elaborar el polímero, y (ii) componentes que se mantienen después de la eliminación del disolvente del proceso de polimerización. Generalmente, esta "segunda composición polimérica" es el resultado sin disolvente del procedimiento de fabricación de la composición polimérica y puede comprender componentes seleccionados de aceites (suavizantes o aceites extendedores), estabilizantes y otros polímeros (no inventivos). Los aceites adecuados son como se definen en el presente documento. Los polímeros adicionales también 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 como se obtiene después de la eliminación del disolvente y del agua de proceso del proceso de polimerización tiene preferentemente 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, preferentemente de 20 a 120, y más preferentemente 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, preferentemente de 1,1 a 8,0 y más preferentemente de 1,2 a 4,5.

En la composición polimérica del primer aspecto de la invención, los polímeros de Fórmula 1 y 2 constituyen al menos el 15 % en peso del polímero presente, más preferentemente al menos el 30 % en peso e incluso más preferentemente al menos el 45 % en peso. La cantidad restante de polímero está compuesta por los polímeros adicionales mencionados anteriormente. Ejemplos de polímeros adicionales adecuados se identifican en el documento WO 2009/148932 e incluyen preferentemente 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, preferentemente de 30 a 100.

La composición polimérica de la invención puede comprender también uno o más componentes adicionales que se añaden después del proceso de polimerización, incluyendo una o más cargas, uno o más polímeros adicionales que no son un polímero de Fórmula 1 o Fórmula 2, y uno o más agentes de reticulación (agentes de vulcanización) ("tercera composición polimérica"). Una composición polimérica que contiene carga es típicamente el resultado de un proceso mecánico de mezclado que implica la primera o segunda composición polimérica de la invención, una o

más cargas y otros componentes opcionales.

La composición polimérica de la invención puede comprender además uno o más agentes de reticulación como se define más adelante. Una composición polimérica que contiene un agente de reticulación se puede preparar amasando una composición polimérica de la invención, que comprende opcionalmente uno o más componentes seleccionados de aceites, estabilizantes, cargas y polímeros adicionales, y uno o más agentes de reticulación en una amasadora de 140 a 180 °C. Como alternativa, tal composición polimérica puede prepararse amasando una composición polimérica de la invención en una amasadora de 140 a 180 °C para formar una composición de "primera fase". La formación de la composición de "primera fase" puede implicar una o más etapas de mezcla, preferentemente de 2 a 7 etapas de mezcla. Después del enfriamiento, se añaden a la composición de "primera fase" agentes de reticulación (vulcanización) tales como azufre, aceleradores de reticulación (vulcanización), opcionalmente óxido de zinc y similares, y la composición de "segunda fase" resultante se mezcla usando un mezclador Brabender, mezclador Banbury o laminadora abierta para formar la forma deseada.

15 ACEITES

Se pueden usar uno o más aceites en combinación con la composición polimérica no reticulada, que contiene opcionalmente los componentes (i) y/o (ii), carga y/o agente de reticulación, para reducir la viscosidad o los valores Mooney o para mejorar la procesabilidad de la composición polimérica y diversas propiedades de rendimiento de las composiciones poliméricas una vez reticuladas.

Los aceites se pueden añadir a la composición polimérica antes del final del proceso de preparación del polímero y como un componente separado después del proceso de preparación. 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.

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 Nytex 4700, Nytex 8450, Nytex 5450, Nytex 832, Tufflo 2000 y Tufflo 1200). Además, pueden usarse aceites nativos, incluyendo 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.

35 AUXILIARES DE PROCESAMIENTO

Opcionalmente, se pueden añadir auxiliares de procesamiento a la 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 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:

(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;

(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 dispersantes o auxiliares de procesamiento para cargas blancas altamente activas, incluyendo Struktol W33, WB42, HT207, HT254, HT276; Ultra-Flow 440 y ,700S (Performance Additives).

60 CARGAS

En una realización, la composición polimérica de la invención comprende una o más cargas, que sirven como agentes de refuerzo. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen negro de humo (incluyendo negro de humo electroconductor), nanotubos de carbono (CNT) (incluyendo CNT específico, fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificado que con uno o más grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo), grafito, grafeno (incluyendo plaquetas de grafeno discretas), sílice, carga de doble fase de carbono-sílice arcillas (silicatos estratificados, incluyendo nanoarcilla exfoliada y organoarcilla), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina,

cargas amorfas, tales como cargas a base de partículas de vidrio, cargas a base de almidón, y combinaciones de los mismos. Se describen ejemplos adicionales de cargas adecuadas en el documento WO 2009/148932 que se incorpora completamente en el presente documento por referencia.

5 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 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.

15 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 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 típicamente en una cantidad de 10 a 150 partes en peso, o de 30 a 130 partes en peso, o de 50 a 130 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

20 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 y combinaciones de los mismos.

25 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 150 partes en peso o de 50 a 150 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

30 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.

35 AGENTES DE ACOPLAMIENTO DE SILANO

En algunas realizaciones, se puede añadir un agente de acoplamiento de silano (utilizado para la compatibilización de polímero y cargas) a una composición polimérica de la invención cuando contiene adicionalmente uno o más de sílice, silicato estratificado (tal como magadiita) y carga de doble fase de carbono-sílice. La cantidad típica de un agente de acoplamiento de silano 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.

45 Los agentes de acoplamiento de silano pueden clasificarse de acuerdo con Fritz Röthemeyer, Franz Sommer: Kautschuk Technologie, (Carl Hanser Verlag 2006):

(A) silanos bifuncionalizados, incluyendo Si230 ((EtO)₃Si(CH₂)₃Cl), Si225 ((EtO)₃SiCH=CH₂), Si263 ((EtO)₃Si(CH₂)₃SH), [(EtO)₃Si(CH₂)₃S_x(CH₂)₃Si(OEt)₃] con x = 3,75 (Si69), 2,35 (Si75) o 2,15 (Si266), Si264 ((EtO)₃Si-(CH₂)₃SCN) y Si363 ((EtO)Si((CH₂-CH₂-O)₅(CH₂)₁₂CH₃)₂(CH₂)₃SH) (Evonic Industries AG); NXT (3-octanoolio-1-propiltrióxosilano), NXT-Z45, NXT-Z100 (Momentive Performance Materials Inc.); silano Xiameter® ofs-6030 (metacriloxipropiltrimetoxisilano), silano Xiameter® ofs-6300 ((MeO)₃SiCH=CH₂), 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-dimetiltiocarbamoilo y tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propilbenzotiazol.

60 AGENTES DE RETICULACIÓN (AGENTES DE VULCANIZACIÓN)

Puede usarse cualquier agente de reticulación utilizado convencionalmente en la fabricación de productos de caucho, y se puede usar en la invención una combinación de dos o más agentes de reticulación.

65 El azufre, los compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre, sistemas aceleradores de azufre y peróxidos, son los agentes de reticulación más comunes. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre incluyen ditiodimorfolina (DTDM), disulfuro de tetrametiluram (TMTD),

disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT). Los ejemplos de aceleradores de azufre incluyen derivados de amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehídmina, 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, 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 Technology 2000).

Pueden encontrarse ejemplos adicionales e información adicional con respecto a los agentes de reticulación en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3ª, Ed., (Wiley Interscience, N.Y. 1982), volumen 20, págs. 365-468, (específicamente "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" págs. 390-402).

Un acelerador de reticulación del tipo sulfeno amida, del tipo guanidina o del tipo tiuram puede usarse junto con un agente de reticulación según se requiera. Pueden añadirse opcionalmente otros aditivos tales como blanco de cinc, auxiliares de reticulación, agentes preventivos del envejecimiento, adyuvantes de procesamiento y similares. Un agente de reticulación se añade típicamente a la composición polimérica en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso o, en algunas realizaciones, de 1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total. Se dan ejemplos de aceleradores de reticulación y la cantidad de los mismos añadidos con respecto al polímero total en el documento WO 2009/148932.

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

COMPOSICIÓN POLIMÉRICA RETICULADA

La composición polimérica reticulada de acuerdo con el tercer aspecto de la invención se obtiene reticulando una composición polimérica de la invención que comprende al menos un agente de reticulación. Dado que las composiciones poliméricas elastoméricas reticuladas de la invención presentan una baja resistencia a la rodadura, una baja acumulación de calor dinámico y un rendimiento de deslizamiento en húmedo superior, son adecuadas para su uso en la fabricación de neumáticos, bandas de rodadura, paredes laterales y carcasas de neumáticos, así como otros productos industriales, tales como correas, mangueras, amortiguadores de vibraciones y componentes de calzado.

La composición de polímero reticulado es el resultado de un proceso de formación de reticulación de polímero reactivo-polímero que se realiza sobre una composición polimérica de la invención que contiene uno o más agentes de reticulación. El procesamiento reactivo convierte una composición polimérica esencialmente no reticulada en una composición polimérica reticulada (o vulcanizada).

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición polimérica reticulada 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.

Para producir neumáticos de vehículo, los siguientes polímeros adicionales son de interés particular para su uso en combinación con el polímero de la invención: caucho natural; cis polibutadieno bajo (LCBR) que comprende menos del 20 por ciento en peso de 1,2-polibutadieno, cauchos SBR en emulsión (ESBR) y SBR en solución (SSBR) con una temperatura de transición vítrea por encima de -50 °C; caucho de polibutadieno con un alto contenido en unidades cis-1,4 (>90 %), tal como obtenido utilizando catalizadores a base de níquel, cobalto, titanio, vanadio, gadolinio o neodimio; y caucho de polibutadieno con un contenido de vinilo del 0 al 75 %; y combinaciones de los mismos; caucho de polibutadieno con alto contenido de unidades trans-1,4 (>75 %) o SBR que contiene, por ejemplo, entre el 5 y el 45 % en peso de estireno y que tiene un alto contenido 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 metal alcalinotérreo, tal como se describe en las Patentes de Estados Unidos N.º 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 incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad, o usando catalizadores a base de cobalto, tal como se describe en las Patentes de Estados Unidos N.º 6310152; 5.834.573; 5.753.761; 5.448.002 y 5.089.574, y en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2003/0065114, cada uno de los cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad; o utilizando catalizadores a base de vanadio, tal como se describe en los documentos EP 1 367 069; JP 11301794 y US 3.951.936, cada uno de los cuales se incorpora por la presente por referencia en el presente documento en su totalidad; o utilizando catalizadores a base de neodimio, tal como se describe en los documentos EP 0 964 008, EP 0 924 214 y las Patentes de Estados Unidos n.º 6.184.168; 6.018.007; 4.931.376; 5.134.199 y 4.689.368, cada uno de los cuales se incorpora por la presente por referencia en el presente documento en su totalidad).

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

Los grupos alquilo como se definen en el presente documento, ya sea como tales o en asociación con otros grupos, tales como alcarilo o alcoxi, incluyen tanto grupos alquilo de cadena lineal, tales como metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), butilo (Bu), n-pentilo, n-hexilo, etc., grupos alquilo ramificados, tales como isopropilo, terc-butilo, etc., y grupos alquilo cíclicos, tales como ciclohexilo.

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 preferentemente solo un anillo aromático y mucho más preferentemente contienen un anillo aromático C₆.

Los grupos aralquilo, 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 alquil-arilo, aril-alquilo, alquil-aril-alquilo y aril-alquil-arilo. Los grupos aralquilo contienen preferentemente solo un anillo aromático y mucho más preferentemente contienen un anillo aromático C₆.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la invención, y no se deben interpretar como una limitación de la invención. Los ejemplos incluyen la preparación y ensayo de polímeros elastoméricos modificados; y la preparación y ensayo de composiciones poliméricas no reticuladas, así como de composiciones poliméricas reticuladas o curadas, también denominadas como composición polimérica vulcanizada. A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes se expresan en base al peso. La "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20 °C. Todas las polimerizaciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno bajo exclusión de humedad y oxígeno.

El contenido en grupos vinilo en la fracción de polibutadieno se determinó mediante mediciones FT-IR en un Nicolet AVATAR 360 FT-IR o un Nicolet iS 10 FT-IR, basándose en una determinación de calibración con un procedimiento de ¹H-RMN como se ha descrito anteriormente. Las muestras de IR se prepararon usando una prensa.

Contenido de estireno unido: Se preparó una curva de calibración por FT-IT (Nicolet AVATAR 360 FT-IR o Nicolet iS 10 FT-IR). Las muestras de IR se prepararon usando una prensa. Para la determinación IR de 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 d) 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 (Avance 400 de Bruker Analytik GmbH, ¹H = 400 MHz; ¹³C = 100 MHz).

Los espectros de RMN 1D se recogieron en un espectrómetro BRUKER Avance 400 NMR (BRUKER Corp.), 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 (7,26 ppm para ¹H; 77,16 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 utilizó el software BRUKER TopSpin. 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

	¹ H-RMN	¹³ C-RMN
Frecuencia de observación	400,130 MHz	100,613 MHz
Anchura espectral	8278,146 Hz	23980,814 Hz
Programa de pulsos BRUKER	Zg30	Zgpg30
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.

5 Preparación de muestra:

a) 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.

10

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

15

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

Velocidad de elución: 1,00 ml/min

Volumen de inyección: 100,00 μ L

20

Se usó polidispersidad (Mw/Mn) como una medición para la anchura de la distribución del peso molecular. Los valores de Mw y Mn (peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio en número (Mn)) se midieron mediante cromatografía de permeación de gel en SEC con detección de índice de refracción (calibración universal). La medición se realizó en THF a 40 °C. Instrumento: Agilent Serie 1100 /1200; Módulo de configuración: desgasificador, bomba Iso, autoamplificador, termostato, detector UV, detector RI.

25

En cada dispositivo de GPC, se usaron 4 columnas de modo conectado: 1x Agilent Plgel 10 μm Guard 50 x 7,5 mm (Pieza n.º PL1110-1120) más 3 x Agilent PLgel 10 μm Mixed-B 300 x 7,5 mm (pieza n.º PL1110-6100).

30

Estándares de GPC: Estándares de poliestireno EasiCal PS-1, espátula A + B (Agilent Technologies, pieza n.º PL2010-0505).

35

Mp1, Mp2 y Mp3 corresponden al peso molecular (pico máximo) medido en el tercer, segundo y primer pico de la curva GPC, respectivamente (el pico Mp1 (peso molecular más bajo) está situado en el lado derecho de la curva, y el pico Mp3 (peso molecular más alto) se encuentra en el lado izquierdo de la curva). 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).

40

Las terceras composiciones poliméricas se prepararon combinando el componente enumerado a continuación en la Tabla 4, Tabla 5 o Tabla 6 en un mezclador Banbury de 380 ml (Labstation 350S de Brabender GmbH & Co KG), después de un proceso de mezcla en dos fases. Fase 1 - mezclar todos los componentes juntos, excepto los componentes del paquete de vulcanización, para formar una formulación de la fase 1. Fase 2 - los componentes del paquete de vulcanización se mezclaron en la formulación de la fase 1 para formar una formulación de la fase 2.

45

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 viscosidad Mooney de caucho se realiza sobre polímero sin tratar seco (libre de disolvente) (caucho no reticulado). Los valores de Mooney de los polímeros crudos se enumeran en la Tabla 2.

50

La medición de las propiedades reológicas no reticuladas se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 5289-95 (reaprobada en 2001), utilizando 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 de segunda fase no reticulada, de acuerdo con la Tabla 4, Tabla 5 o Tabla 6. 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 TC50, TC90 y TC95 son los tiempos respectivos requeridos para conseguir una conversión del 50 %, 90 % y 95 % de la reacción de reticulación. El par se mide en función del tiempo de reacción. La conversión de reticulación se calcula automáticamente a partir del par generado frente 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 de par respectivo (ML) durante la reticulación.

55

60

65

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 Z010. Se utilizaron piezas de ensayo de troquel de mancuerna C

estandarizadas 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 fase curada, preparada de acuerdo con la Tabla 4, Tabla 5 o la Tabla 6. Las formulaciones de la fase 2 se reticularon en 16-25 minutos a 160 °C hasta TC95 (conversión al 95 %) (véanse los datos de curado en la Tabla 7).

La acumulación de calor se midió de acuerdo con la norma ASTM D 623, procedimiento A, en un Flexómetro Doli "Goodrich". La medición de la acumulación de calor se realizó en muestras de polímero de segunda fase reticuladas de acuerdo con la Tabla 4, Tabla 5 o la Tabla 6. Las formulaciones de la fase 2 se reticularon a 160 °C hasta TC95 (conversión al 95 %) (véanse los datos de curado en la Tabla 7).

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 fase curada, preparada de acuerdo con la Tabla 4, Tabla 5 o la Tabla 6. Las formulaciones de la fase 2 se reticularon a 160 °C hasta TC95 (conversión al 95 %) más 5 minutos adicionales (véanse los datos de curado en la Tabla 7). 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).

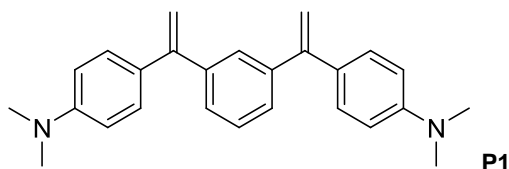
La abrasión DIN se midió de acuerdo con DIN 53516 (1987-06-01). Cuanto mayor sea el índice, menor será la resistencia al desgaste (menor = mejor). La medición de la abrasión se realizó en una formulación polimérica de segunda fase reticulada de acuerdo con la Tabla 4, Tabla 5 o la Tabla 6.

Las mediciones de $\tan \delta$ a 60 °C y $\tan \delta$ a 0 °C, así como $\tan \delta$ a -10 °C se realizaron en un espécimen rectangular, con un espesor de 2 mm y una anchura de 10 mm, usando un espectrómetro térmico mecánico dinámico "Eplexor 150N", fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania), aplicando una tensión dinámica del 2 %, a una frecuencia de 2 Hz, a las temperaturas respectivas. La longitud de inicio de la muestra, que es igual a la distancia de sujeción del equipo, es de 10 mm. Cuanto menor sea el índice a una temperatura de 60 °C, menor será la resistencia a la rodadura (menor = mejor). $\tan \delta$ a 0 °C y $\tan \delta$ a -10 °C se midieron utilizando el mismo equipo y condiciones de carga a 0 °C y -10 °C, respectivamente. Cuanto mayor sea el índice a 0 °C, mejor será la resistencia al deslizamiento en húmedo, y cuanto mayor sea el índice a -10 °C, mejores serán las propiedades de agarre al hielo (mayor = mejor). Se determinaron $\tan \delta$ a 60 °C y $\tan \delta$ a 0 °C, así como $\tan \delta$ a -10 °C (véase la Tabla 8). Las formulaciones de la fase 2 se reticularon a 160 °C hasta TC95 (conversión al 95 %) (véanse los datos de curado en la Tabla 7). El proceso conduce a la formación de placas de caucho curadas homogéneamente visualmente "sin burbujas" con un espesor de 2 mm. Se cortó un espécimen usando un trozo de hierro cortado con una anchura respectiva de 10 mm.

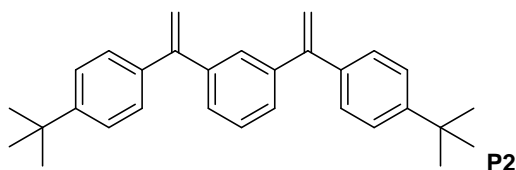
En general, cuanto más altos sean los valores de Alargamiento a la Rotura, Resistencia a la Tracción, Módulo 300 y $\tan \delta$ a 0 °C, Elasticidad de rebote a 60 °C, mejor será el rendimiento de la muestra; mientras que cuanto menor sea el $\tan \delta$ a 60 °C, la Acumulación de Calor, la Abrasión DIN y la Elasticidad de Rebote a 0 °C, mejor será el rendimiento de la muestra.

Los coeficientes de rozamiento de fricción se determinaron mediante un procedimiento de acuerdo con EN ISO 13287. La medición se realiza con una máquina de ensayo de resistencia a deslizamiento (PFI Alemania: GSP 3034), con una precisión de medición superior al 2 %. La muestra de caucho se presiona sobre una superficie metálica con una fuerza normal definida perpendicular a la superficie horizontal fijada en $30 \text{ N} \pm 2 \%$. La muestra se monta con un ángulo de 7° con respecto a la línea horizontal para reducir la superficie de contacto entre el caucho y el metal y la fuerza se aplica estacionaria durante 0,2 segundos. La muestra es forzada con una velocidad definida de $0,3 \pm 0,03 \text{ m/s}$ sobre la superficie metálica, mientras que se mide la fuerza de fricción, que es la fuerza necesaria paralela a la superficie y contra la dirección de movimiento de la muestra. El coeficiente de fricción se define como la relación entre la fuerza de fricción y la fuerza normal. A lo largo del camino medido se toman aproximadamente 60 puntos de medición, y se calcula el valor mediano de estas mediciones. La placa inferior está hecha de acero número 1.4371 conforme a EN10088-2:2005. Las muestras se prepararon presionando una muestra de caucho en una forma del tamaño 15 x 80 x 115 mm a 100 °C con 200 bares durante 7 minutos. Se utilizan láminas cromadas terminadas brillantes para prensar, con una capa de lámina de película de poliéster entre la muestra de caucho y la chapa de acero, para producir una superficie muy lisa y uniforme para las muestras. Para cada material se preparan y se miden cuatro muestras.

Los compuestos **P1** y **P2** se sintetizaron de acuerdo con el proceso descrito en el documento U.S. 4.982.029 y se muestran y se caracterizan a continuación:



^1H -RMN (300 MHz, 23 °C, CDCl_3): 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; ^{13}C -RMN (75 MHz, 23 °C, CDCl_3) 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, CDCl_3): δ = 7,39–7,40 (m, 1H, Ar-H), 7,35–7,26 (m, 11H, Ar-H), 5,47 (d, J = 1,2 Hz, 2 H, HCH=C), 5,40 (d, J = 1,2 Hz, 2 H, HCH=C), 1,33 (s, 18H, C(CH₃)₃) ppm; ^{13}C RMN (100 MHz, 23 °C, CDCl_3) δ = 150,74, 149,60, 141,53, 138,18, 128,20, 127,85, 127,75, 125,04, 113,85, 34,54, 31,32 ppm.

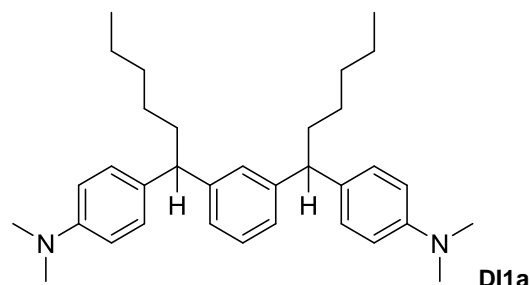
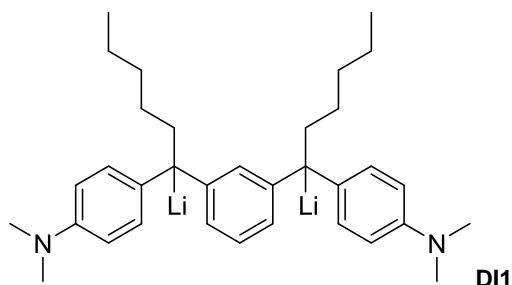
Preparación de la mezcla de iniciador I1

Los compuestos **P1** (34,9 g, 94,9 mmol) y TMEDA (38,7 g, 333 mmol) se disolvieron en ciclohexano (286 g) y posteriormente se añadió n-butil litio (60,3 g, 190 mmol, solución al 20 % en peso en ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión **DI1**. Un análisis GC de la muestra de **I1** hidrolizada con metanol reveló la conversión completa de **P1** en el dianión correspondiente **DI1**.

Debido a la muy alta sensibilidad al aire y la humedad de **DI1**, el compuesto se caracterizó en forma de su producto hidrolizado **DI1a**. 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, C_6D_6): 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)₃CH₃), 0,54 (t, 6H, (CH₂)₃CH₃) ppm; ^{13}C -RMN (101 MHz, 23 °C, C_6D_6) 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.

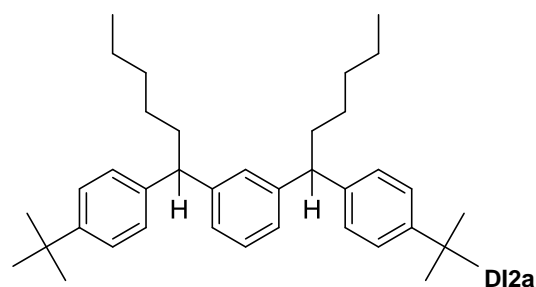
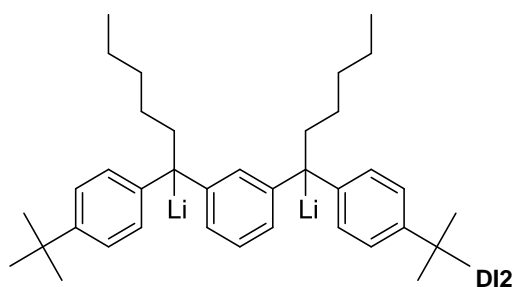
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 485 (M^+ , 22), 413 (M^+ -CH₃ -C₄H₉, 100), 327 (4), 207 (4), 171 (51), 134 (4).



Preparación de la mezcla de iniciador I2

Los compuestos **P2** (22,1 g, 56,1 mmol) y TMEDA (22,9 g, 196 mmol) se disolvieron en ciclohexano (500 g) y posteriormente se añadió n-butil litio (36,0 g, 112 mmol, solución al 20 % en peso en ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión **DI2**. Un análisis GC de **I2** hidrolizado con metanol reveló la conversión completa de **P2** en el dianión correspondiente **DI2**.

Debido a la muy alta sensibilidad al aire y la humedad de **DI2**, el compuesto se caracterizó en forma de su producto hidrolizado **DI2a**. 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, CDCl₃): δ = 7,28-7,27 (m, 2H, Ar-H), 7,26-7,24 (m, 2H, Ar-H), 7,16-7,11 (m, 6H, Ar-H), 7,02-6,99 (m, 2H, Ar-H), 3,81 (t, 2H, 2x Ar-CH-Ar), 2,01-1,95 (m, 4H, Ar₂CH-CH₂), 1,28 (s, 18H, 2x C(CH₃)₃), 1,27-1,17 (m, 12H, 2x (CH₂)₃CH₃), 0,83 (t, 6H, 2x (CH₂)₃CH₃) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23 °C, CDCl₃) δ = 148,59, 145,29, 142,67, 128,40, 127,81, 127,46, 125,69, 125,24, 51,00, 36,02, 34,41, 32,00, 31,49, 27,86, 22,66, 14,20 ppm

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 511 (M⁺, 5), 439 (M⁺ -CH₃ -C₄H₉, 100), 240 (12), 212 (13), 147 (5), 57 (11).

Preparación de la mezcla de iniciador I3

Los compuestos **P2** (31,5 g, 79,8 mmol) y TMEDA (7,43 g, 63,9 mmol) se disolvieron en ciclohexano (254 g) y posteriormente se añadió n-butil litio (68,2 g, 214 mmol, solución al 20 % en peso en ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión **DI2**. Un análisis GC de **I3** hidrolizado con metanol reveló la conversión completa de **P2** en el dianión correspondiente **DI2**.

Preparación de la mezcla de iniciador I4

El compuesto **P2** (86,7 g, 109 mmol, solución al 50 % en peso en ciclohexano) y TMEDA (10,0 g, 87,2 mmol) se disolvieron en ciclohexano (91,7 g) y posteriormente se añadió n-butil litio (95,5 g, 301 mmol, solución al 20 % en peso en ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión **DI2**. Un análisis GC de **I4** hidrolizado con metanol reveló la conversión completa de **P2** en el dianión correspondiente **DI2**.

Preparación de la mezcla de iniciador I5

El compuesto **P2** (34,2 g, 86,7 mmol), TMEDA (10,4 g, 89,2 mmol), ciclohexano (75,0 g) y n-butil litio (60,5 g, 186 mmol, solución al 20 % en peso en ciclohexano) se añadieron en este orden en un reactor de acero de doble pared de 0,5 litros a 40 °C. La mezcla alcanzó inmediatamente 70 °C después de la dosificación de n-butil litio. La mezcla se agitó durante 100 min permitiendo que la temperatura se enfriara a 40 °C. Un análisis GC de la mezcla hidrolizada con metanol reveló la conversión completa de **P2** en el dianión correspondiente **DI2**. Se añadió más cantidad de 1,3-butadieno (45,7 g, 0,84 mol) en 10 min. La mezcla resultante se usó para la polimerización de la muestra de polímero 28.

Preparación de la mezcla de iniciador I6

Los compuestos **P2** (6,80 g, 8,60 mmol) y TMEDA (0,80 g, 6,90 mmol) se disolvieron en ciclohexano (30 g) y posteriormente se añadió n-butil litio (7,34 g, 16,7 mmol, solución al 15 % en peso en ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión **DI2**. Un análisis GC de **I6** hidrolizado con metanol reveló la conversión completa de **P2** en el dianión correspondiente **DI2**.

Preparación de la mezcla de iniciador I7

El compuesto **P2** (10,0 g, 25,3 mmol) y TMEDA (9,81 g, 88,7 mmol) se disolvieron en ciclohexano (150 g) y posteriormente se añadió n-butil litio (16,0 g, 50,7 mmol, solución al 20 % en peso en ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión **DI2**. Un análisis GC de **I7** hidrolizado con metanol reveló la conversión completa de **P2** en el dianión correspondiente **DI2**.

Preparación de la mezcla de iniciador I8

El compuesto **P2** (4,0 g, 10,1 mmol) y TMEDA (4,16 g, 35,0 mmol) se disolvieron en ciclohexano (80 g) y posteriormente se añadió n-butil litio (6,39 g, 20,3 mmol, solución al 20 % en peso en ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión **DI2**. Un análisis GC de **I8** hidrolizado con metanol reveló la conversión completa de **P2** en el dianión correspondiente **DI2**.

Preparación de la mezcla de iniciador I9

Los compuestos **P2** (16,7 g, 42,3 mmol) y TMEDA (17,2 g, 148 mmol) se disolvieron en ciclohexano (520 g) y posteriormente se añadió n-butil litio (27,0 g, 84,7 mmol, solución al 20 % en peso en ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión **DI2**. Un análisis GC de **I9** hidrolizado con metanol reveló la conversión completa de **P2** en el dianión correspondiente **DI2**.

Preparación de la mezcla de iniciador I10

Los compuestos **P2** (16,7 g, 42,3 mmol) y TMEDA (17,2 g, 148 mmol) se disolvieron en ciclohexano (520 g) y posteriormente se añadió n-butil litio (27,0 g, 84,7 mmol, solución al 20 % en peso en ciclohexano). El color de la solución se volvió inmediatamente rojo oscuro, lo que indicaba la formación del dianión **DI2**. Un análisis GC de **I10**

hidrolizado con metanol reveló la conversión completa de **P2** en el dianión correspondiente **D12**.

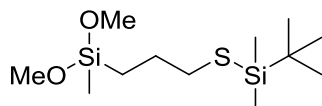
Se adquirió divinilbenceno (DVB) en Bowden Chemicals Ltd. y se usó como una solución 0,16 M en ciclohexano. La relación de los isómeros 1,3-DVB/1,4-DVB es 70/30.

5

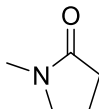
Agentes modificadores de extremo de cadena

El agente modificador de extremo de cadena **E1** se representa por la Fórmula **E1** a continuación, y se sintetizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 2009/148932.

10

Fórmula **E1**

15 El agente modificador del extremo de cadena **E2** se adquirió como 1-metil-2-pirrolidón de Merck Millipore.

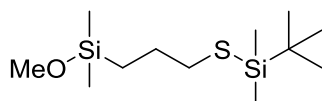
Fórmula **E2**

20

El agente de modificación de extremo de cadena **E3** se representa por la Fórmula **E3** a continuación, y se sintetizó como se indica a continuación:

25 El compuesto **E1** (114 g, 388 mmol) se disolvió en 400 ml de terc-butil metil éter (MTBE) y se añadió a través de un embudo de adición por goteo cloruro de metilmagnesio (140 ml, 420 mmol, solución 3 M en tetrahidrofurano). Después de la adición completa del reactivo de Grignard, la mezcla se agitó durante una noche. Se añadió metanol (2 ml) para hidrolizar el ligero exceso del reactivo de Grignard seguido de una filtración para eliminar las sales de magnesio precipitadas. Todos los volátiles se eliminaron a presión reducida y el residuo se destiló fraccionalmente para producir 170 g (79 %) de un líquido incoloro.

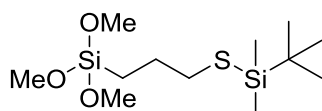
30

Fórmula **E3**

35 $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, 23 °C, C_6D_6): $\delta = 3,25$ (s, 3H, OCH_3), 2,50 (t, 2H, S-CH_2), 1,75-1,68 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,00 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0,69-0,65 (m, 2H, Si-CH_2), 0,23 (s, 6H, $\text{Si}(\text{t-Bu})(\text{CH}_3)_2$), 0,04 (s, 6H, $\text{Si}(\text{OMe})(\text{CH}_3)_2$) ppm; $^{13}\text{C-RMN}$ (101 MHz, 23 °C, C_6D_6) $\delta = 50,02, 30,27, 27,61, 26,55, 19,14, 15,84, -2,54, -3,39$ ppm.

40 El agente de modificación de extremo de cadena **E4** se representa por la Fórmula **E4** a continuación, y se sintetizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 2009/148932.

40

Fórmula **E4**

45

Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno

Fabricación de los Ejemplos 1-11, 14-18, 20-21, 24, 28-34 y 36-39

50 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. Después, se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (4600 gramos); monómero de butadieno, monómero de estireno, tetrametiletilendiamina (TMEDA) y

opcionalmente divinilbenceno (DVB), y la mezcla se calentó a 40 °C seguido de titulación con n-butil litio para eliminar las trazas de humedad u otras impurezas. El compuesto iniciador de polimerización deseado se añadió en el reactor de polimerización para iniciar la reacción de polimerización. Si se usa una mezcla de compuestos iniciadores (por ejemplo, I3 y n-butil litio en el Ejemplo 16 en la Tabla 2), si no se indica de otro modo, se añaden al mismo tiempo. La polimerización se realizó durante al menos 80 minutos, sin permitir que la temperatura de polimerización superase 60 °C, hasta que la conversión del monómero fue de al menos el 97 %. 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 otra cosa. Después de 20 minutos, la polimerización se terminó por la adición de metanol (2 equivalentes en base a la cantidad de iniciador). A la solución polimérica se le añadieron 2,20 g de IRGANOX 1520 como estabilizador. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. La solución polimérica resultante se mezcló opcionalmente con aceite TDAE al 27,3 % en peso (VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG), después 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.

Las cantidades de reactivos, la composición polimérica resultante y varias de sus propiedades, se resumen en la Tabla 2 y la Tabla 3.

Fabricación de los Ejemplos 12, 13, 19 y 22

Las co-polimerizaciones se realizaron en un reactor de acero de doble pared de 40 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. Después, se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (20200 gramos); monómero de butadieno, monómero de estireno, tetrametiletilendiamina (TMEDA) y divinilbenceno (DVB), y la mezcla se calentó a 40 °C seguido de titulación con n-butil litio para eliminar las trazas de humedad u otras impurezas. El compuesto iniciador de polimerización deseado se añadió en el reactor de polimerización para iniciar la reacción de polimerización. Si se usa una mezcla de compuestos iniciadores (por ejemplo, I3 y n-butil litio en el Ejemplo 13 en la Tabla 2), si no se indica de otro modo, se añaden al mismo tiempo. La polimerización se realizó durante al menos 80 minutos, sin permitir que la temperatura de polimerización superase 60 °C, hasta que la conversión del monómero fue de al menos el 97 %. 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 otra cosa. Después de 20 minutos, la polimerización se terminó por la adición de metanol (2 equivalentes en base a la cantidad de iniciador). A la solución polimérica se le añadieron 2,20 g de IRGANOX 1520 como estabilizador. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. La solución polimérica resultante se mezcló con aceite TDAE al 27,3 % en peso (VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG), después 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.

Las cantidades de reactivos, la composición polimérica resultante y varias de sus propiedades, se resumen en la Tabla 2 y la Tabla 3.

Fabricación del Ejemplo 23

La co-polimerización se realizó 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. Después, se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (4600 gramos); monómero de butadieno, monómero de estireno, tetrametiletilendiamina (TMEDA), y la mezcla se calentó a 40 °C seguido de titulación con n-butil litio para eliminar las trazas de humedad u otras impurezas. El iniciador de polimerización **I1** se añadió en el reactor de polimerización para iniciar la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 75 minutos, sin permitir que la temperatura de polimerización superase 60 °C. Posteriormente, se añadió el 0,5 % de la cantidad total de monómero de butadieno seguido de la adición de cloruro de estaño (IV) como agente de acoplamiento. Después de 10 min, se añadió el 1,8 % de la cantidad total de monómero de butadieno, seguido de la adición del modificador de extremo de cadena. Después de 20 minutos, la polimerización se terminó por la adición de metanol (2 equivalentes en base a la cantidad de iniciador). Después de la eliminación de la solución polimérica del reactor, quedó una gran cantidad de un residuo gelificado alrededor del agitador. Las cantidades de reactivos, la composición polimérica resultante y varias de sus propiedades, se resumen en la Tabla 2 y la Tabla 3.

Fabricación del Ejemplo 26

La co-polimerización se realizó en un reactor de acero de doble pared de 5 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. Después, se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (2260 gramos); monómero de butadieno, monómero de estireno, tetrametiletilendiamina (TMEDA) y divinilbenceno (DVB), y la mezcla se calentó a 40 °C seguido de titulación con n-butil litio para eliminar las trazas de humedad u otras impurezas. El iniciador de polimerización **I2** se añadió en el reactor de polimerización para iniciar 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 a la cantidad de iniciador). A la solución polimérica se le añadieron 2,20 g de IRGANOX 1520 como estabilizador. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. 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.

Las cantidades de reactivos, la composición polimérica resultante y varias de sus propiedades, se resumen en la Tabla 2 y la Tabla 3.

Fabricación de los Ejemplos 25 y 35

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. Después, se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (4600 gramos); monómero de butadieno, monómero de estireno y tetrametiletilendiamina (TMEDA), y la mezcla se calentó a 40 °C seguido de titulación con n-butil litio para eliminar las trazas de humedad u otras impurezas. El iniciador de polimerización n-butil litio se añadió en el reactor de polimerización para iniciar la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante al menos 80 minutos, sin permitir que la temperatura de polimerización superase 60 °C, hasta que la conversión del monómero fue de al menos el 97 %. Posteriormente, se añadió el 0,5% de la cantidad total de monómero de butadieno, seguido de la adición del agente de acoplamiento. La mezcla se agitó durante 20 minutos. Posteriormente, se añadió el 1,8 % de la cantidad total de monómero de butadieno, seguido de la adición del modificador de extremo de cadena, a menos que se indique otra cosa. Después de 20 minutos, la polimerización se terminó por la adición de metanol (2 equivalentes en base a la cantidad de iniciador). A la solución polimérica se le añadieron 2,20 g de IRGANOX 1520 como estabilizador. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. La solución polimérica resultante se mezcló opcionalmente con aceite TDAE al 27,3 % en peso (VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG), después 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.

Las cantidades de reactivos, la composición polimérica resultante y varias de sus propiedades, se resumen en la Tabla 2 y la Tabla 3.

Fabricación del Ejemplo 39

La co-polimerización se realizó 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. Después, se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (4600 gramos); monómero de butadieno (83 % de la cantidad total de butadieno), monómero de estireno, tetrametiletilendiamina (TMEDA) y divinilbenceno (DVB), y la mezcla se calentó a 40 °C seguido de titulación con n-butil litio para eliminar las trazas de humedad u otras impurezas. El iniciador de polimerización **I3** y n-butil litio se añadieron al mismo tiempo en el reactor de polimerización para iniciar la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 100 minutos, sin permitir que la temperatura de polimerización superase 60 °C. Posteriormente, se añadió el 17 % de la cantidad total de monómero de butadieno y la mezcla se polimerizó adicionalmente durante 50 min seguido de la adición del modificador de extremo de cadena. Después de 20 minutos, la polimerización se terminó por la adición de metanol (2 equivalentes en base a la cantidad de iniciador). A la solución polimérica se le añadieron 2,20 g de IRGANOX 1520 como estabilizador. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. La solución polimérica resultante se mezcló con aceite TDAE al 27,3 % en peso (VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG), después 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.

Las cantidades de reactivos, la composición polimérica resultante y varias de sus propiedades, se resumen en la Tabla 2 y la Tabla 3.

Fabricación del Ejemplo 40

La co-polimerización se realizó 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. Después, se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (4600 gramos); monómero de butadieno (83 % de la cantidad total de butadieno), monómero de estireno (83 % de la cantidad total de estireno), tetrametiletilendiamina (TMEDA) y divinilbenceno (DVB), y la mezcla se calentó a 40 °C seguido de titulación con n-butil litio para eliminar las trazas de humedad u otras impurezas. El iniciador de polimerización **I3** y n-butil litio se añadieron al mismo tiempo en el reactor de polimerización para iniciar la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 120 minutos, sin dejar que la temperatura de

polimerización superase 60 °C. Posteriormente, se añadieron el 14,7 % de la cantidad de monómero de butadieno total y el 17 % de la cantidad de monómero de estireno total, y la mezcla se polimerizó adicionalmente durante 60 min seguido de la adición del 2,3 % de la cantidad de monómero de butadieno total y 5 min después de la adición del modificador de extremo de cadena. Después de 20 minutos, la polimerización se terminó por la adición de metanol (2 equivalentes en base a la cantidad de iniciador). A la solución polimérica se le añadieron 2,20 g de IRGANOX 1520 como estabilizador. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. La solución polimérica resultante se mezcló con aceite TDAE al 27,3 % en peso (VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG), después 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.

Las cantidades de reactivos, la composición polimérica resultante y varias de sus propiedades, se resumen en la Tabla 2 y la Tabla 3.

El uso de un guión "-" en las tablas a continuación indica que no se añadió constituyente. "n.m." indica que no se tomó ninguna medición, o que los datos correspondientes no están disponibles. Si no se indica otra cosa, se usó n-butil litio (BuLi) como una solución al 20 % en peso en ciclohexano.

Tabla 2: Cantidad de reactivos usados para preparar los ejemplos de primeras composiciones poliméricas

Ej.	Iniciador (g)	Agente de acoplamiento (mmol)	Modificador de extremo de cadena (mmol)	Estireno (mol)	Butadieno (mol)	TMEDA (mol)
1	(I1) 22,20	(DVB) 0,444	(E1) 10,67	1,778	12,85	2,207
2	(I1) 22,19	(DVB) 0,895	(E1) 10,74	1,777	12,84	2,183
3	(I1) 22,20	(DVB) 1,338	(E1) 10,76	1,776	12,84	2,186
4	(I1) 17,16	(DVB) 1,063	(E1) 5,327	1,412	10,19	1,800
5	(I2) 21,99	-	(E1) 9,068	1,791	12,95	1,886
6	(I2) 57,56	(DVB) 1,356	(E1) 4,647	1,778	12,84	2,325
7	(I2) 58,92	(DVB) 1,336	(E1) 9,020	12,72	1,771	2,212
8	(I2) 29,31	(DVB) 0,677	(E1) 2,385 (E2) 4,513	0,905	6,530	1,127
9	(I2) 57,44	(DVB) 1,399	(E3) 4,672 (E1) 4,553	1,771	12,80	2,377
10	(I2) 57,61	(DVB) 1,342	(E2) 10,76	1,776	13,17	2,245
11	(I2) 57,94	(DVB) 1,362	-	1,785	12,89	2,332
12	(I9) 175,8	(DVB) 2,938	(E1) 24,12	7,544	43,60	4,981
13	(I3/BuLi) 1 6,22/0,381	(DVB) 2,114	(E1) 11,98	7,186	35,58	38,39
14	(I4) 1,832	(DVB) 0,415	(E1) 2,229	1,373	6,770	7,483
15	(I4) 1,840	-	(E1) 2,406	1,378	6,795	7,624
16	(I3/BuLi) 3,325/2,19 ^a	(DVB) 0,433	(E1) 2,336	1,519	7,492	7,646
17	(I3/BuLi) 3,320/2,13 ^b	(DVB) 0,434	(E1) 2,347	1,519	7,498	7,758
18	(I3/BuLi) 3,330/0,110	(DVB) 0,437	(E1) 2,397	1,518	7,496	7,804
19	(I3/BuLi) 12,04/0,370	(DVB) 1,581	(E1) 8,590	6,263	30,31	28,37
20	(I3/BuLi) 2,708/0,081	(DVB) 0,352	(E1) 1,921	1,520	7,497	6,323
21	(I3/BuLi) 3,531/0,105	(DVB) 0,583	(E1) 2,487	1,509	7,455	8,262
22	(I3/BuLi) 14,36/0,435	(DVB) 3,110	(E1) 10,52	6,133	30,36	34,00
23	(I1) 25,67	(SnCl ₄) 0,115	(E1) 12,57	1,773	12,82	2,571
24	(I9) 67,61	-	(E1) 9,404	1,784	12,88	1,954
25	(BuLi) 24,74 ^c	(SnCl ₄) 0,307	(E1) 3,813	1,801	13,01	8,855
26	(I6) 6,70	(DVB) 0,482	(E1) 2,576	0,450	3,193	3,353
27	(I10) 50,46	-	(E1) 8,897	1,790	12,93	1,802
28	(I5) 6,125	(DVB) 0,583	(E1) 3,600	1,365	9,859	3,942

29	(I2) 22,52	(DVB) 0,656	(E1) 5,366	1,575	11,37	1,182
30	(I7) 25,72	(DVB) 0,936	(E1) 7,398	1,573	11,36	1,550
31	(I7) 19,93	(DVB) 0,634	(E1) 3,293	1,573	11,36	1,074
32	(I7) 22,57	(DVB) 0,748	(E1) 5,735	1,573	11,36	1,309
33	(I8) 46,02	(DVB) 1,155	(E1) 6,022	1,556	11,24	2,027
34	(I10) 47,92	-	(E1) 8,943	1,791	12,93	1,937
35	(BuLi) _d 7,431	Si(OMe) ₄ 0,805	-	2,158	11,61	10,64
36	(I3/BuLi) 16,95/0,321	(DVB) 2,221	(E1) 12,43	7,337	36,32	39,93
37	(I3/BuLi) 15,57/0,513	(DVB) 2,047	(E1) 11,98	7,337	36,33	36,77
38	(BuLi) _c 45,73	(E4) 1,860	(E1) 6,914	6,364	46,04	33,25
39	(I3/BuLi) 3,336/0,102	(DVB) 0,432	(E1) 2,405	1,518	7,499	7,714
40	(I3/BuLi) 3,545/0,102	(DVB) 0,475	(E1) 2,534	1,531	7,497	8,288

a Se añadió en primer lugar BuLi al reactor de polimerización y después de 5 min, se añadió **I3** al reactor, la concentración de la solución de n-butir litio fue de 0,159 mol/kg

5 b Se añadió en primer lugar BuLi al reactor de polimerización y después de 10 min, se añadió **I3** al reactor, la concentración de la solución de n-butir litio fue de 0,159 mol/kg

c La concentración de la solución de n-butir litio fue de 0,179 mol/kg

10 d La concentración de la solución de n-butir litio fue de 0,384 mol/kg

Tabla 3: Caracterizaciones de la primera composición polimérica

Ej.	Mn [g/mol] ^a	Mw [g/mol] ^a	PDI	Mp1 [g/mol] (% de área) ^a	Mp2 [g/mol] (% de área) ^a	Mp3 [g/mol] (% de área) ^a	Viscosi- dad Mooney [MU]	Viscosi- dad Mooney de SSBR extendid- o en aceite [MU]	Conteni- do de vinilo ^b [% en peso]	Conteni- do de estireno ^c [% en peso]	Conten- ido de TDAE [% en peso]
1	277545	336792	1,21	298566 (87,6)	591475 (12,4)	-	43,9	-	64,8	20,5	-
2	305618	392003	1,28	307611 (85,8)	604191 (14,2)	767217 (6,7)	53,0	-	66,4	20,6	-
3	313597	429823	1,37	303877 (72,1)	594511 (16,5)	768598 (11,4)	57,3	-	65,9	20,8	-
4	308270	422425	1,37	292395 (71,4)	578947 (17,7)	873388 (10,9)	64,0	-	62,8	20,8	-
5	273373	325987	1,19	311875	-	-	40,8	-	63,8	20,8	-
6	339567	542230	1,60	318609 (63,7)	630158 (18,1)	834987 (18,2)	70,2	-	64,5	21,8	-
7	337377	542932	1,61	31234 (63,3)	621341 (18,2)	813941 (18,5)	79,8	-	64,5	21,9	-
8	331009	532411	1,61	326682 (65,1)	641273 (18,0)	835458 (16,9)	63,5	-	59,4	21,9	-
9	331358	504028	1,52	319440 (66,3)	626276 (18,9)	834375 (14,8)	65,1	-	65,1	21,8	-
10	295366	407882	1,38	319904 (76,9)	612890 (14,1)	872015 (9,0)	59,6	-	64,6	21,8	-
11	291660	396957	1,36	309390 (76,8)	592515 (23,2)	-	52,3	-	64,3	22,0	-
12	435828	598932	1,37	472876 (75,7)	893257 (24,3)	-	-	39,7	62,3 ^d	24,4 ^d	21,3
13	518576	781585	1,51	434542 (46,9)	838748 (53,1)	-	-	56,6	60,0 ^d	28,2 ^d	26,3

ES 2 636 745 T3

14	505233	779657	1,54	447388 (45,2)	842089 (39,5)	1175444 (15,3)	-	57,7	58,8 ^d	26,5 ^d	27,2
15	446620	622737	1,39	451114 (55,6)	849001 (44,4)	-	-	48,3	59,2	26,2	29
16	530260	846043	1,60	502421 (46,3)	913105 (39,0)	1279177 (14,7)	-	67,1	60,3 ^d	25,8 ^d	27,6
17	559999	886368	1,58	524227 (48,7)	955081 (34,5)	130811 (16,8)	-	69,3	59,2	26,2	27,5
18	538703	878211	1,63	509161 (47,7)	957600 (52,3)	-	-	64,6	59,9	25,7	27,4
19	544128	929002	1,71	561342 (52,0)	1054335 (48,0)	-	-	72,2	59,1 ^d	27,6 ^d	26,6
20	617383	980089	1,59	615759 (55,0)	1157139 (45,0)	-	-	70,9	59,7	25,8	28,3
21	507041	792995	1,56	437747 (47,4)	840286 (52,6)	-	-	54,2	58,3	27,2	27,2
22	502500	914372	1,82	435338 (42,3)	836668 (31,4)	1139180 (26,3)	-	70,8	58,5	27,1	26,9
23 ^e	249368	287185	1,15	272251 (95,1)	571807 (4,9)	-	36,2	-	67,5 ^d	19,6 ^d	-
24	304855	359899	1,18	356581	-	-	66,4	-	64,4	20,6	-
25	340525	465924	1,37	311812 (74,8)	673560 (7,7)	1025137 (17,5)	63,9	-	61,8	20,4	-
26	280525	379988	1,35	322657 (82,3)	627932 (17,7)	-	53,8	-	63,1	20,1	-
27	296968	347151	1,17	352192	-	-	65,7	-	63,9	20,7	-
28	605249	1060876	1,75	456609 (35,9)	862910 (64,1)	-	-	76,3	60,3	21,0	26,8
29	530307	774538	1,46	575093 (75,1)	109006 (24,9)	-	-	64,2	64,0	20,6	25,7
30	433994	631629	1,46	435886 (71,0)	828403 (29,0)	-	-	39,5	61,4	19,8	26,1
31	550790	784446	1,42	593738 (76,3)	1383327 (16,3)	3176470 (7,4)	-	59,3	63,6	20,4	27,1
32	509203	739906	1,45	524042 (71,3)	973998 (16,7)	1302964 (12,0)	-	52,2	63,6	20,7	25,1
33	306642	463739	1,51	294462 (68,3)	579565 (31,7)	-	59,9	-	63,4	20,9	-
34	328965	385104	1,17	385184	-	-	76,9	-	64,3	20,6	-
35	564021	883641	1,57	486639 (32,4)	1099343 (67,6)	-	-	56,1	63,4	25,5	27,2
36	404054	784206	1,94	431488 (55,2)	819676 (44,8)	-	-	58,8	59,3	27,4	26,9
37	495248	771859	1,56	442640 (49,6)	845994 (50,4)	-	-	55,2	57,5	27,5	27,1
38	540648	721726	1,33	555558 (68,2)	1125481 (31,8)	-	-	51,1	64,6	20,9	28,0
39	443071	783322	1,77	468872 (54,3)	933802 (45,7)	-	-	64,8	59,0	26,3	27,3
40	504557	805101	1,60	440423 (46,2)	835388 (53,8)	-	-	56,1	59,8	25,7	28,4
41	504803	735973	1,46	350152 (24,0)	629357 (55,9)	1153241 (20,1)	-	56,4	62,4	21,0	27,5
42	477014	685352	1,44	313860 (22,6)	603260 (59,1)	1118815 (18,3)	-	52,5	61,8	20,9	27,9
43	408629	575464	1,41	308292 (18,9)	474261 (62,6)	900438 (18,5)	-	36,6	61,8	21,0	27,6

^a determinado por SEC

^b el contenido de vinilo es el del contenido de la unidad de 1,2-polibutadieno del copolímero final, y se determina por espectroscopía IR

5

^c contenido de estireno del copolímero final, y se determina por espectroscopía IR

^d el contenido de estireno y vinilo del contenido de la unidad de 1,2-polibutadieno del copolímero final se determinaron por espectroscopía RMN

^e datos medidos a partir de la solución polimérica que no se gelificó

5

Composiciones poliméricas

10 Se prepararon las terceras composiciones poliméricas combinando y componiendo los constituyentes enumerados a continuación en la Tabla 4 en un mezclador Banbury de 370 ml y reticulados en una prensa de curado a 200 bar y a 160 °C. Los datos del proceso de reticulación y las propiedades físicas para cada ejemplo de composición se proporcionan en la Tabla 7 y la Tabla 8.

15 Las composiciones de polímeros reticulados (como se enumeran en la Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6), que se preparan en condiciones idénticas el mismo día por el mismo operador, se identifican con una letra mayúscula, por ejemplo, A, B, etc. La primera composición polimérica contenida en la composición polimérica reticulada se refleja por el primer número de composición polimérica, por ejemplo, 1, 2, etc. Como resultado, hay series de composiciones poliméricas reticuladas, tales como 6A, 8A y 11A, que pueden compararse directamente entre sí.

20

Tabla 4: Receta para fabricar las terceras composiciones poliméricas 6A, 8A, 11A, 33D, 34D

Componentes		Cantidad (phr) ^a
1ª fase de mezcla		
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno en solución)	Polímero 6, 8, 11, 33 o 34	80,0
cis 1,4-polibutadieno alto	Buna cis 132-Schkopau ^b	20,0
Sílice precipitada	Ultrasil 7000GR ^c	80,0
Silano	Si 75 ^{c,d}	6,9
Ácido esteárico ^e		1,0
Sistema estabilizador	Antilux 654 ^f Dusanox 6PPD ^g	1,5 2,0
Óxido de cinc ^h		2,5
Suavizante (Aceite)	TDAE ⁱ	20,0
2ª fase de mezcla		
Azufre ^j		1,4
TBBS ^k		1,5
DPG ^l		1,5

25 ^a phr = partes por cien de caucho, en base a la suma del peso del copolímero de estireno-butadieno y cis 1,4-polibutadieno alto

^b Styron Deutschland GmbH

30 ^c Evonic Industries AG

^d Bis(trietoxisililpropil)disulfán, equivalentes de azufre por molécula: 2,35

35 ^e Cognis GmbH

^f Cera protectora de luz y ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

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

40 ^h Grillo-Zinkoxid GmbH

ⁱ VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG

45 ^j Solvay AG

^k N-terc-butil-2-benzotiazil-sulfenamida; Rhein Chemie Rheinau GmbH

^l Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG

ES 2 636 745 T3

Tabla 5: Receta para fabricar las terceras composiciones poliméricas 12C, 13C, 36C, 37C

Componentes		Cantidad (phr) ^a
1ª fase de mezcla		
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno en solución)	Polímero 12, 13, 36 o 37	117,5
cis 1,4-polibutadieno alto	Buna cis 132-Schkopau ^b	20,0
Sílice precipitada	Ultrasil 7000GR ^c	80,0
Silano	Si 75 ^{c,d}	6,9
Ácido esteárico ^e		1,0
Sistema estabilizador:	Antilux 654 ^f	1,5
	Dusantox 6PPD ^g	2,0
Óxido de cinc ^h		2,5
2ª fase de mezcla		
Azufre ⁱ		1,4
TBBS ^j		1,5
DPG ^k		1,5

5 *a* phr = partes por cien de caucho, en base a la suma del peso del copolímero de estireno-butadieno (sin contenido de aceite) y cis 1,4-polibutadieno alto

b Styron Deutschland GmbH

10 *c* Evonic Industries AG

d Bis(trietoxisililpropil)disulfán, equivalentes de azufre por molécula: 2,35

15 *e* Cognis GmbH

f Cera protectora de luz y ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

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

20 *h* Grillo-Zinkoxid GmbH

i Solvay AG

25 *j* N-terc-butil-2-benzotiazil-sulfenamida; Rhein Chemie Rheinau GmbH

k Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG

Tabla 6: Receta para fabricar las terceras composiciones poliméricas 6B, 8B, 11B

Componentes		Cantidad (phr) ^a
1ª fase de mezcla		
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno en solución)	Polímero 6, 8 u 11	100,0
Negro de humo ^b	IRB 8	60,0
Ácido esteárico ^c		2,0
Óxido de cinc ^d		3,0
Suavizante (Aceite)	TDAE ^e	15,0
2ª fase de mezcla		
Azufre ^e		1,5
TBBS ^f		0,9

30 *a* phr = partes por cien de caucho, en base a la suma del peso del copolímero de estireno-butadieno

b IRB 8, ref. internacional de negro de humo, Sid Richardson

35 *c* Cognis GmbH

ES 2 636 745 T3

d Grillo-Zinkoxid GmbH

e Solvay AG

5 f N-terc-butil-2-benzotiazil-sulfenamida; Rhein Chemie Rheinau GmbH

Tabla 7: Datos del proceso de reticulación y propiedad de la composición polimérica reticulada que contiene sílice o negro de humo

Ejemplo	Modificación ^a	Mooney del compuesto [MU]	TS 1 [min]	TS 2 [min]	TC 50 [min]	TC 90 [min]	TC 95 [min]	Acumulación de calor [°C]	Abrasión DIN 0,5 kg de carga [mm ³]
6A	0/1/2	123,9	0,0	0,6	7,9	16,9	21,6	114,8	113
7A	2	n.m.	0,4	1,4	6,9	16,3	21,1	106,5	111
8A	2	n.m.	0,5	1,8	7,0	16,6	21,5	111,0	111
11A	0	68,1	0,7	3,1	8,4	17,6	22,1	128,7	106
6B	0/1/2	118,7	5,6	8,2	11,7	20,7	24,0	114,2	165
8B	2	136,4	5,1	7,9	11,3	20,4	23,9	111,2	168
9B	2	130,1	4,6	6,8	9,6	18,0	21,7	113,2	157
11B	0	79,1	5,2	8,0	11,9	20,5	24,0	122,3	177
35C	0	95,0	1,0	3,6	8,4	16,5	21,2	117,2	129
12C	2	145,2	1,2	3,9	8,1	16,9	21,4	n.m.	119
13C	1/2	133,4	0,5	2,3	8,8	17,4	21,9	110,3	110
36C	1/2	137,4	0,8	3,3	8,4	16,6	21,3	111,0	123
37C	1/2	126,6	0,7	3,1	8,6	17,0	21,6	109,8	121
33D	0/1/2	147,4	0,6	2,1	7,9	17,3	21,9	109,2	133
34D	2	184,1	0,4	1,1	5,1	16,1	20,8	101,8	137

10 a Modificación de la composición polimérica de SSBR contenida, con 0 = macromoléculas poliméricas no modificadas en el extremo, 1 = modificación de extremo de cadena en un extremo de cadena de polímero (de acuerdo con la Fórmula 2), 2 = modificación de extremo de cadena en ambos extremos de cadena de polímero (de acuerdo con la Fórmula 1); las composiciones poliméricas de la invención se representan por 1/2 o 0/1/2.

15 Tabla 8: Propiedades de la composición polimérica reticulada que contiene sílice o negro de humo

Ejemplo	Resistencia a la tracción [MPa]	Alargamiento o a la rotura [%]	Módulo 300 [MPa]	Elasticidad de rebote a 0 °C [%]	Elasticidad de rebote a 60°C [%]	Tan δ a -10 °C	Tan δ a 0 °C	Tan δ a 60 °C
6A	19,0	386	12,2	18,8	62,8	0,755	0,453	0,123
7A	18,9	361	13,5	18,3	65,9	0,782	0,474	0,109
8A	17,6	367	12,2	20,0	64,6	0,729	0,430	0,112
11A	17,0	407	10,6	18,5	57,2	0,734	0,436	0,157
6B	21,3	399	14,8	4,8	55,5	1,151	0,804	0,158
8B	17,0	344	14,4	5,7	57,8	1,236	0,734	0,149
9B	21,2	388	15,3	5,1	55,9	1,154	0,806	0,151
11B	17,8	413	12,2	5,3	50,0	1,116	0,862	0,234
35C	19,3	514	8,4	10,5	56,0	0,738	0,514	0,154
12C	18,9	431	9,6	10,6	58,5	0,843	0,466	0,098
13C	17,4	432	9,2	9,3	60,0	0,846	0,504	0,112
36C	19,1	474	8,7	9,4	58,9	0,840	0,516	0,117
37C	21,8	515	8,9	9,0	60,0	0,816	0,536	0,111
33D	20,1	381	13,1	11,0	61,2	0,772	0,442	0,099
34D	19,0	376	12,3	11,3	62,0	0,732	0,430	0,092

Tabla 9: Comparación de coeficientes de rozamiento de deslizamiento para las primeras composiciones poliméricas lineales y parcialmente ramificadas

Muestra de polímero	de	Modificación ^a	acoplamiento	de	Desviación estándar
15		1/2	ninguno (lineal)		0,08
19		1/2	parcialmente ramificado (a través de DVB)		0,07
38		0/1	ninguno (lineal)		0,12

^aModificación de la composición polimérica de SSBR contenida, con 0 = macromoléculas poliméricas no modificadas en el extremo, 1 = modificación de extremo de cadena en un extremo de cadena de polímero (de acuerdo con la Fórmula 2), 2 = modificación de extremo de cadena en ambos extremos de cadena de polímero (de acuerdo con la Fórmula 1); las composiciones poliméricas de la invención se representan por 1/2.

Se encontró que las composiciones poliméricas de la invención, cuando se usan para la preparación de composiciones poliméricas reticuladas (sílice o negro de humo) (véase, por ejemplo, 6A en la Tabla 7 y la Tabla 8) tienen un tan δ relativamente reducido a 60 °C, una acumulación de calor relativamente reducida, y una elasticidad de rebote relativamente aumentada a 60 °C en comparación con composiciones de caucho reticulado hechas de una composición polimérica no modificada no fabricada de acuerdo con la invención (véase, por ejemplo, 11A en la Tabla 7 y la Tabla 8). Sorprendentemente, se encontró además que las composiciones poliméricas de la invención muestran un mejor equilibrio de procesamiento durante la mezcla mecánica con carga y otros ingredientes en comparación con composiciones poliméricas modificadas no fabricadas de acuerdo con la invención. Además, también se mejoran las características de rendimiento, particularmente el agarre en húmedo, medido como tan delta a 0 °C, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de las composiciones poliméricas reticuladas de la invención, mientras que la resistencia a la rodadura, medida como tan delta a 60 °C, la acumulación de calor y la resistencia a la abrasión DIN de las composiciones poliméricas reticuladas de la invención están en un orden comparable en comparación con los polímeros modificados no de acuerdo con la invención.

Una composición polimérica de la invención puede convertirse en una composición polimérica reticulada por una mezcla de primera fase (etapa de mezcla en la que se añaden carga de sílice o negro de humo y otros ingredientes al polímero) y una mezcla de segunda fase (etapa de mezcla en la que el agente de reticulación se añade a la composición polimérica) de acuerdo con la Tabla 4 a la Tabla 6, seguido de reticulación de acuerdo con la Tabla 4 a la Tabla 6 a 160 °C durante 20 min como se describe en el presente documento. Las composiciones poliméricas y las composiciones poliméricas reticuladas (como se enumeran en la Tabla 4 a la Tabla 6), preparadas en condiciones idénticas el mismo día por el mismo operador, se identifican con una letra mayúscula, por ejemplo, A, B, etc. El polímero contenido en la composición de polímero reticulada se identifica por el número de polímero, por ejemplo, 6, 8, etc. Como resultado, hay series de composiciones poliméricas reticuladas, tales como 6A, 8A, 11A, que pueden compararse directamente entre sí.

Las composiciones poliméricas de la invención tienen una mejor capacidad de procesamiento y un rendimiento bien equilibrado en pérdida de histéresis, agarre en húmedo, propiedades de acumulación de calor y resistencia a la abrasión, en comparación con composiciones poliméricas no de acuerdo con la invención, tales como composiciones poliméricas que comprenden esencialmente macromoléculas solamente que se modifican en ambos extremos de la cadena polimérica, significando "esencialmente" que más del 85 % de todas las cadenas poliméricas están modificadas en ambos extremos de la cadena (ω, ω' -modificado, de acuerdo con la Fórmula 1), que no es de acuerdo con la invención.

Como se muestra en la Tabla 7 y la Tabla 8, los valores de Mooney de compuestos de las composiciones poliméricas no reticuladas, que contienen carga de la invención se reducen en comparación con composiciones poliméricas no reticuladas que comprenden macromoléculas esencialmente elastoméricas que se modifican en ambos extremos de la cadena polimérica. Los valores de "Resistencia a la tracción", "Alargamiento a la rotura" y "tan δ a 0 °C" de las composiciones poliméricas reticuladas que comprenden las primeras composiciones poliméricas de la invención aumentan, en comparación con las composiciones poliméricas reticuladas no de acuerdo con la invención. Los valores de Mooney reducidos de las composiciones poliméricas no reticuladas que contienen carga indican una viscosidad reducida que da como resultado un comportamiento de procesamiento más económico durante la mezcla mecánica de una composición polimérica con cargas y otros ingredientes opcionales. Los valores aumentados de "resistencia a la tracción" y "alargamiento a la rotura" dan como resultado una mejor resistencia al desgarro de la composición polimérica reticulada. Los valores de "tan δ a 0 °C" se correlacionan con la propiedad de agarre sobre una superficie húmeda, con un valor mayor que corresponde a un agarre húmedo superior. Los valores de "elasticidad de rebote a 60 °C" y "tan δ a 60 °C" de las composiciones de caucho reticulado de acuerdo con la invención no se deterioran o no se deterioran significativamente en comparación con composiciones poliméricas reticuladas en las que las macromoléculas poliméricas están esencialmente modificadas en ambos extremos de la

cadena. Se cree que la reducción de la "acumulación de calor" del polímero mejora la durabilidad de la composición polimérica reticulada resultante y corresponde a una reducción de la pérdida de energía por histéresis de la composición polimérica reticulada. Además, la reducción de "acumulación de calor" se combina usualmente con una menor resistencia a la rodadura, con una mayor elasticidad global.

5

Para demostrar el beneficio de la invención con más detalle, se dan algunos ejemplos adicionales.

La composición polimérica del ejemplo 6 (Tabla 2 y Tabla 3) se preparó mediante la reacción del compuesto **P2** con 2 equivalentes de *n*-butil-litio para formar un iniciador dianiónico **D12**, que posteriormente se utilizó en la polimerización de 1,3-butadieno y estireno para obtener cadenas poliméricas de estireno-butadieno vivas dianiónicas que posteriormente se modificaron mediante la reacción con el modificador **E1** en una relación de modificador con respecto a litio de 1:2 para producir una mezcla 1:1 de cadenas poliméricas modificadas en ω y ω,ω' . Esto se usó para preparar una composición polimérica que contenía carga de la invención 6A (Tabla 7). El Ejemplo 6A tiene una acumulación de calor significativamente más baja, $\tan \delta$ a 60 °C y un aumento de la elasticidad de rebote a 60 °C, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura, en comparación con la composición polimérica no inventiva 11A, que comprende un polímero no modificado no inventivo que se preparó bajo el mismo procedimiento pero sin aplicar el modificador de extremo de cadena **E1** (Tabla 7). Además, las composiciones poliméricas que contienen carga contienen polímeros que están hechos por a) copolimerización de 1,3-butadieno y estireno usando un sistema iniciador mixto que comprende **D12** dianiónico y *n*-butil-litio, y b) modificación de las cadenas copoliméricas ω,ω' -dianiónicas y ω -monoaniónicas con el modificador **E1** para obtener una mezcla de macromoléculas modificadas en ω (de acuerdo con la Fórmula 2) y ω,ω' (de acuerdo con la Fórmula 1) (ejemplo 37 en la Tabla 2 y Tabla 3). De acuerdo con el ejemplo 37C, la composición polimérica que contiene carga no reticulada (de acuerdo con la Tabla 5) tiene una viscosidad Mooney del compuesto significativamente menor de 126,6 en comparación con 145,2 de la composición polimérica no reticulada no inventiva del ejemplo 12C (de acuerdo con la Tabla 5). La composición polimérica no inventiva 12C se basa en el polímero no inventivo del ejemplo 12 realizado mediante la polimerización de 1,3-butadieno y estireno con el diiniciador **D12** y modificando las macromoléculas poliméricas dianiónicas resultantes con el modificador **E1**. Por lo tanto, el polímero no inventivo 12 comprende esencialmente cadenas poliméricas modificadas en ω,ω' (de acuerdo con la Fórmula 1). El equilibrio del agarre en húmedo/resistencia a la rodadura del ejemplo 37C está todavía en un orden similar comparado con la referencia 12C, considerando un $\tan \delta$ ligeramente deteriorado a 60 °C y un $\tan \delta$ ligeramente mejorado a un valor de 0 °C (0,536 del ejemplo 37C frente a 0,466 del ejemplo 12C). Además, los valores más altos de los valores de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura del ejemplo 37C indican propiedades mecánicas relativamente mejoradas para el ejemplo de la invención.

Se acepta generalmente que las cadenas poliméricas lineales tienen una estabilidad de almacenamiento deteriorada debido a un mayor flujo en frío y una mayor pegajosidad. Convencionalmente, las cadenas poliméricas lineales están al menos parcialmente acopladas con haluros metálicos o alcóxidos (por ejemplo, SnCl_4 , $\text{Si}(\text{OMe})_4$, SiCl_4) para producir polímeros en forma de estrella. La composición polimérica del ejemplo 23 demuestra que el uso de SnCl_4 como agente de acoplamiento conduce a una gelificación significativa hecha a través de una reacción con cadenas poliméricas que tienen dos extremos de cadena reactivos (extremos de cadena polimérica ω,ω' -aniónicos). Sorprendentemente, se encontró además que las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención tienen una pegajosidad reducida que corresponde a un coeficiente de rozamiento de deslizamiento relativamente reducido. En la Tabla 9 y en la Figura 1 se dan ejemplos de coeficientes de rozamiento de deslizamiento de composiciones poliméricas no inventivas y de la invención. La composición polimérica no inventiva 38 tiene un coeficiente de rozamiento de deslizamiento relativamente alto de 1,93, mientras que la composición polimérica de la invención 15 tiene un valor relativamente bajo de 1,76. Se encontró un coeficiente de rozamiento de deslizamiento reducido adicional de 1,60 para la composición polimérica de la invención 19, que comprende además cadenas poliméricas acopladas, en comparación con las composiciones poliméricas 15 y 38.

45

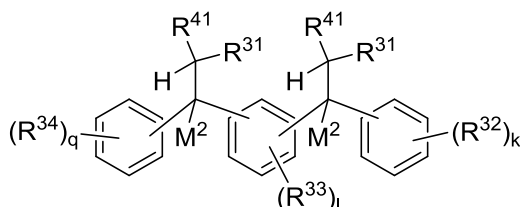
REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende polímeros modificados de acuerdo con la siguiente Fórmula 1 y la Fórmula 2:



donde

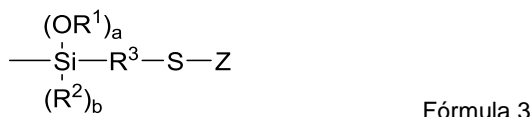
cada uno de P^1 y P^2 es independientemente una cadena polimérica que puede obtenerse por polimerización aniónica de uno o más monómeros polimerizables seleccionados de dienos conjugados y compuestos de vinilo aromáticos, donde cada cadena polimérica P^1 y P^2 contiene al menos el 40 % en peso de unidades de repetición obtenidas por la polimerización de dichos dienos conjugados, y donde al menos la polimerización aniónica para la cadena polimérica P^1 se realiza en presencia de un compuesto de la siguiente Fórmula 9a:



Fórmula 9a

donde cada R^{31} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{10}), arilo (C_6-C_{12}) y aralquilo (C_7-C_{18}); cada R^{32} , R^{33} y R^{34} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{18}) y alcoxi (C_1-C_{18}); cada R^{41} se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{100}) y alqueno (C_2-C_{100}), donde cada R^{41} está opcionalmente sustituido con uno a tres grupos arilo (C_6-C_{12}) y está unido opcionalmente a la estructura de la Fórmula 9a a través de una cadena oligomérica compuesta por hasta 25 unidades monoméricas seleccionadas de entre dienos conjugados, especialmente 1,3-butadieno e isopreno, y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente estireno y divinilbenceno; cada M^2 se selecciona independientemente de entre litio, sodio y potasio; y k , l y q son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1, 2 y 3;

A^1 , A^2 y A^3 se seleccionan independientemente de entre las siguientes Fórmula 3 a Fórmula 8:



donde

cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16});

cada R^2 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18});

a y b son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1 y 2, con $a + b = 2$;

R^3 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}) divalente, arilo (C_6-C_{18}) divalente, aralquilo (C_7-C_{18}) divalente y $-R^4-O-R^5-$, donde R^4 y R^5 se seleccionan independientemente de alquilo (C_1-C_6) divalente; y

Z se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}), aralquilo (C_7-C_{18}), $(C=S)-S-R^6$, donde R^6 se selecciona de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}), y $-M^1(R^7)_c(R^8)_d$, donde

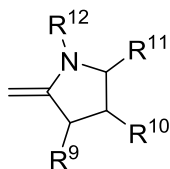
M^1 es silicio o estaño,

cada R^7 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18});

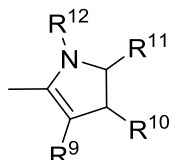
cada R^8 se selecciona independientemente de entre $-S-R^3-Si(OR^1)_r(R^2)_s$, donde R^1 , R^2 y R^3 son como se han definido para la Fórmula 3 anterior, r es un número entero seleccionado independientemente de entre 1, 2 y 3 y s es un número entero seleccionado independientemente de entre 0, 1 y 2, con $r + s = 3$;

c es un número entero seleccionado independientemente de entre 2 y 3; d es un número entero seleccionado independientemente de entre 0 y 1; y c + d = 3;

5

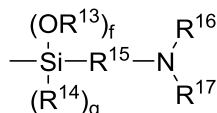


Fórmula 4

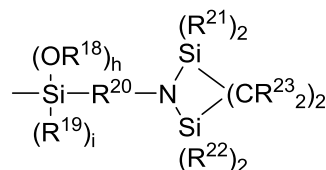


Fórmula 5

10 donde R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) y aralquilo (C₇-C₁₆);



Fórmula 6



Fórmula 7

15

donde cada R¹³, R¹⁴, R¹⁸ y R¹⁹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆);

20

R¹⁵ y R²⁰ se seleccionan independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆) divalente, arilo (C₆-C₁₈) divalente, aralquilo (C₇-C₁₈) divalente y -R²⁴-O-R²⁵-, donde R²⁴ y R²⁵ se seleccionan independientemente de alquilo (C₁-C₆) divalente;

R¹⁶ y R¹⁷ se seleccionan independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆) y -SiR²⁶R²⁷R²⁸, donde R²⁶, R²⁷ y R²⁸ se seleccionan independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

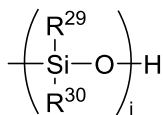
25

cada R²¹ y R²² se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

cada R²³ se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₆);

f, g, h e i son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1 y 2; f + g = 2; y h + i = 2;

30



Fórmula 8

donde cada R²⁹ y R³⁰ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₈), aralquilo (C₇-C₁₈) y vinilo; y

35

j es un número entero seleccionado de entre 1 a 200; y

donde la cantidad del polímero de Fórmula 1 es del 15 al 85 % en moles en base a la cantidad total de polímero de Fórmula 1 y polímero de Fórmula 2.

40

2.La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden a o se forman como resultado del proceso de polimerización

usado para elaborar los polímeros de las Fórmulas 1 y 2 y (ii) componentes que se mantienen después de la eliminación del disolvente del proceso de polimerización.

3.La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 2, donde el uno o más componentes adicionales se seleccionan de entre aceites extendedores, estabilizantes y polímeros adicionales que no son un polímero de Fórmula 1 o Fórmula 2.

4.La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende uno o más componentes que se añaden después del proceso de polimerización, seleccionados de entre una o más cargas, uno o más polímeros adicionales que no son un polímero de Fórmula 1 o Fórmula 2, y uno o más agentes de reticulación.

5.La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 4 que comprende uno o más agentes de reticulación.

6.La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los polímeros de Fórmula 1 y Fórmula 2 constituyen al menos el 15 % en peso del polímero presente.

7.La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 6, donde los polímeros de Fórmula 1 y Fórmula 2 constituyen al menos el 30 % en peso, más preferentemente al menos el 45 % en peso del polímero presente.

8.La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde A^1 , A^2 y A^3 se seleccionan independientemente de la Fórmula 3 como se define en la reivindicación 1.

9.La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde, en el compuesto de Fórmula 9a

M^2 es litio;

R^{41} se selecciona de entre alquilo (C_1 - C_{10});

cada R^{31} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{10}), preferentemente hidrógeno;

R^{32} y R^{34} son idénticos y se seleccionan de entre hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{18});

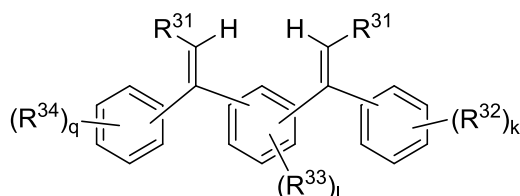
cada R^{33} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{18}).

10.La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde cada uno de P^1 y P^2 se selecciona independientemente de entre homopolímeros de butadieno e isopreno, copolímeros aleatorios o en bloque de butadieno e isopreno, butadieno y estireno, e isopreno y estireno, y terpolímeros aleatorios o en bloque de butadieno, isopreno y estireno.

11.La composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde los monómeros de vinilo aromáticos constituyen del 2 al 55 % en peso de los polímeros P^1 y P^2 .

12.Un procedimiento para preparar la composición polimérica como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

i) hacer reaccionar una mezcla de iniciador de polimerización que puede obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de la siguiente Fórmula 9:



Fórmula 9

donde cada R^{31} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1 - C_{10}), arilo (C_6 - C_{12}) y aralquilo (C_7 - C_{18}); cada R^{32} , R^{33} y R^{34} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1 - C_{18}) y alcoxi (C_1 - C_{18}); k, l y q son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1, 2 y 3,

con un compuesto de la siguiente Fórmula 10:



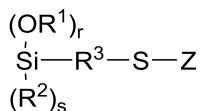
Fórmula 10

5 donde M^2 se selecciona de entre litio, sodio y potasio y R^{41} se selecciona de entre alquilo (C_1-C_{100}) y alqueniilo (C_2-C_{100}), donde cada R^{41} está opcionalmente sustituido con uno a tres grupos arilo (C_6-C_{12}) y está unido opcionalmente a M^2 a través de una cadena oligomérica compuesta por hasta 25 unidades monoméricas seleccionadas de entre dienos conjugados, especialmente 1,3-butadieno e isopreno, y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente estireno y divinilbenceno;

10 con uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y compuestos de vinilo aromáticos para obtener cadenas poliméricas vivas, donde las cadenas poliméricas vivas contienen al menos el 40 % en peso de unidades de repetición obtenidas por la polimerización de dichos dienos conjugados, y

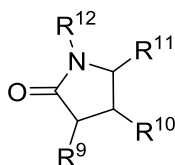
15 donde la relación molar de los compuestos de Fórmula 10 a compuestos de Fórmula 9 está en el intervalo de 1:1 a 8:1, y

ii) hacer reaccionar las cadenas poliméricas vivas de la etapa i) con uno o más agentes modificadores de extremo de cadena seleccionados de entre compuestos de las siguientes Fórmula 11 a Fórmula 15:



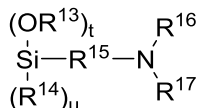
Fórmula 11

20 donde R^1 , R^2 , R^3 , Z , r y s son como se han definido para la Fórmula 3 en la reivindicación 1;



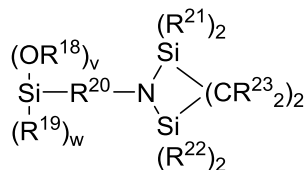
Fórmula 12

25 donde R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} son como se han definido para la Fórmula 4 en la reivindicación 1;



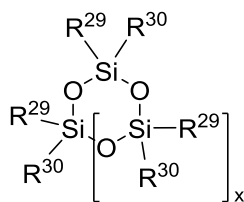
Fórmula 13

30 donde R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} son como se han definido para la Fórmula 6 en la reivindicación 1; t es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; u es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; y $t + u = 3$;



Fórmula 14

35 donde R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} son como se han definido para la Fórmula 7 en la reivindicación 1; v es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; w es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; y $v + w = 3$;



Fórmula 15

40 donde cada R^{29} y R^{30} es como se define para la Fórmula 8 en la reivindicación 1; y x es un número entero seleccionado de entre 1 a 6; y

donde se usan agentes modificadores de extremo de cadena de Fórmula 11 a Fórmula 15 en una cantidad total de

(i) 0,15 a 0,85 moles por mol de compuestos de Fórmula 10 cuando la relación molar de los compuestos de Fórmula 10 a compuestos de Fórmula 9 está en el intervalo de 1:1 a 2,1:1, y

(ii) 0,5 a 3 moles por mol de compuestos de Fórmula 10 cuando la relación molar de los compuestos de Fórmula 10 a compuestos de Fórmula 9 está en el intervalo de más de 2,1:1 a 8:1.

13.El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, donde en el compuesto de Fórmula 9

cada R^{31} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1-C_{10}), preferentemente hidrógeno;

R^{32} y R^{34} son idénticos y se seleccionan de entre hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18});

cada R^{33} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}); y

en el compuesto de Fórmula 10

M^2 es litio; y

R^{41} se selecciona de entre alquilo (C_1-C_{10}).

14.El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, donde la relación molar entre el compuesto de Fórmula 10 y el compuesto de Fórmula 9 está en el intervalo de 1,5:1 a 8:1, preferentemente de 2:1 a 6:1.

15.El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, donde la relación molar del compuesto de Fórmula 10 con respecto al compuesto de Fórmula 9 está en el intervalo de más de 2,1:1 a 7:1, preferentemente de 2,1:1 a 6:1, más preferentemente de 2,5:1 a 3,5:1, incluso más preferentemente aproximadamente 3:1.

16.El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, donde el uno o más agentes modificadores de extremo de cadena se seleccionan de entre compuestos de Fórmula 11 como se define en la reivindicación 11.

17.El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde se añade uno o más seleccionado de entre un agente aleatorizador y un agente de acoplamiento.

18.El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, donde el agente de acoplamiento es divinilbenceno.

19.Una composición polimérica reticulada que se obtiene reticulando la composición polimérica como se define en la reivindicación 5.

20.Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición polimérica reticulada como se define en la reivindicación 19.

21.El artículo de acuerdo con la reivindicación 20 que es un neumático, una banda de rodadura, a 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.

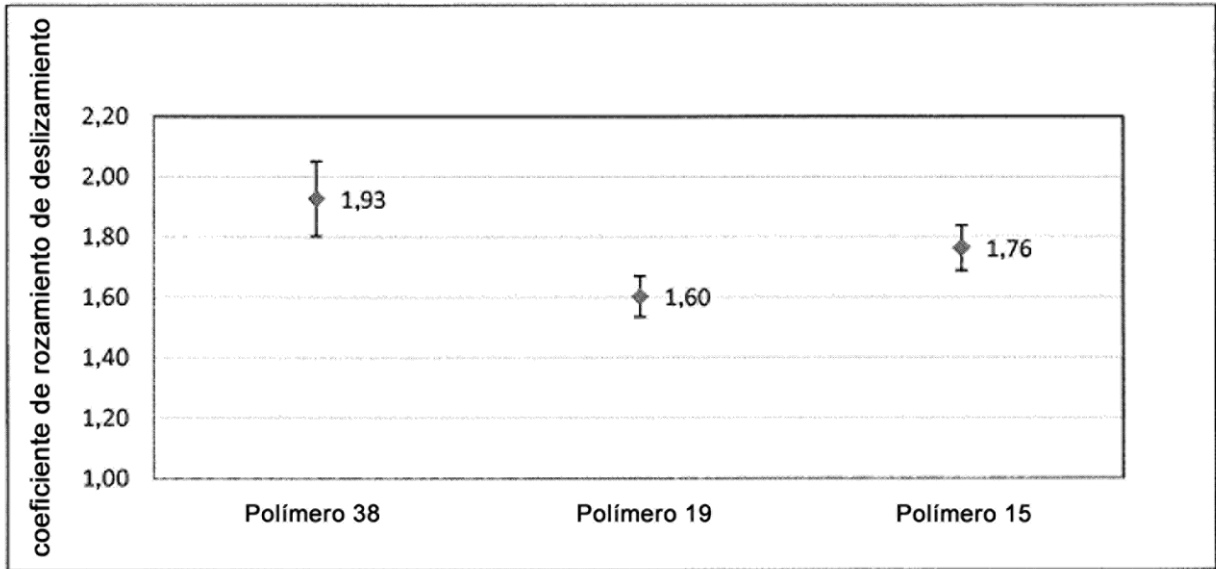


Fig. 1