

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 163**

51 Int. Cl.:

C08C 19/25 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 4/46 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2012 PCT/EP2012/068121**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14040640**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2012 E 12758512 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2895515**

54 Título: **Polímeros modificados por amino silano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.11.2017

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

72 Inventor/es:
DÖRING, CHRISTIAN;
KNOLL, SUSANNE;
HEIDENREICH, DANIEL y
THIELE, SVEN

74 Agente/Representante:
PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 642 163 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros modificados por amino silano

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a compuestos macromoleculares modificados que se pueden obtener mediante el uso de compuestos iniciadores de polimerización de amino silano específicos y, opcionalmente, compuestos modificadores del extremo de la cadena. La invención también se refiere a composiciones de polímeros elastoméricos que comprenden dichos compuestos macromoleculares modificados y el uso de tales composiciones en la preparación de composiciones y artículos de polímeros elastoméricos vulcanizados (reticulados). Las composiciones de polímero elastomérico vulcanizado tienen una pérdida de histéresis relativamente baja y son útiles en muchos artículos, incluyendo bandas de rodadura que tienen una baja concentración de calor, resistencia a la rodadura baja, buena adherencia en superficies húmedas y heladas, junto con un buen equilibrio de otras propiedades físicas y químicas deseables, por ejemplo, resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción y excelente procesabilidad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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

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

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

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

El uso de "agentes de acoplamiento" como reactantes con polímeros vivos, la mayor parte de las veces, conduce a la formación de mezclas de polímeros que comprenden una fracción de polímeros lineales o no acoplados y una o más fracciones que comprenden más de dos brazos de polímeros en el punto de acoplamiento. El artículo de referencia "Synthesis of end-functionalized polymer by means of living anionic polymerization", Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, 197, (1996), 3135-3148, describe la síntesis de polímeros vivos que "contienen poliestireno" y que "contienen poliisopreno" con grupos terminales funcionales hidroxilo (-OH) y mercapto (-SH), obtenidos mediante la reacción de polímeros vivos con haloalcanos que contienen funciones éter de sililo y tioéter de sililo. El grupo butildimetilsililo terciario (TBDMS) es preferido como grupo protector para las funciones -OH y -SH en las reacciones de terminación porque se ha descubierto que los éteres y tioéteres de sililo correspondientes son ambos estables y compatibles con polímeros vivos aniónicos.

El documento WO2007/047943 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, usado como componente en una composición de polímero elastomérico vulcanizado o una banda de rodadura. Aunque se pueden mejorar significativamente las propiedades de histéresis del caucho curado, el efecto es limitado ya que únicamente un extremo de la cadena polimérica se puede funcionalizar usando el compuesto modificador descrito.

El documento WO9706192 describe un copolímero producido mediante la copolimerización de un hidrocarburo aromático sustituido con alqueno y un dieno conjugado con un iniciador organometálico funcional protegido. El documento WO9706192 no proporciona polímeros o copolímeros curados, de manera que se desconoce el efecto del resto derivado del iniciador organometálico en el (co)polímero sobre las propiedades de histéresis del caucho curado.

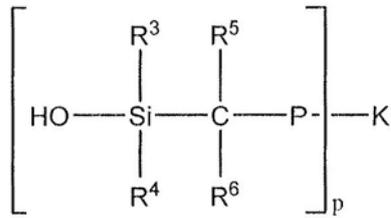
El documento WO201103194 describe un iniciador de polimerización que comprende al menos dos grupos de amina primaria protegidos y al menos un metal alcalino o metal alcalinotérreo, así como los polímeros fabricados usando los iniciadores de polimerización especificados.

El documento WO2011082277 informa sobre un "compuesto de aminosilano metalado para iniciar una polimerización aniónica" que comprende el producto de reacción de (1) al menos un agente metalante y (2) al menos un compuesto de alquilaminosilano específico. Aunque los componentes (1) y (2) se describen detalladamente, no se proporciona casi ninguna información estructural con respecto al "compuesto de aminosilano metalado para iniciar una polimerización aniónica" y no se informa sobre el elemento de la estructura de polímero derivado del sistema iniciador usado.

Existe la necesidad de métodos de modificación y compuestos macromoleculares modificados resultantes que se puedan utilizar para optimizar aún más las propiedades de vulcanización dinámica de sílice y negro de humo, incluyendo propiedades de baja histéresis, que corresponden a una alta adherencia en húmedo y baja resistencia a la rodadura en neumáticos. Además, existe la necesidad de disminuir más la acumulación de calor del vulcanizado durante la exposición térmica y bajo estrés mecánico. Estas necesidades se han satisfecho mediante la siguiente invención. Particularmente, existe la necesidad de un iniciador organometálico eficiente que mejore las propiedades de histéresis del polímero modificado curado cuando se usa en solitario o en combinación con modificadores del extremo de la cadena, conduciendo la realización combinada a mejoras de las propiedades de rendimiento significativamente mejoradas.

RESUMEN DE LA INVENCION

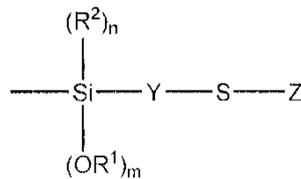
La presente invención proporciona un compuesto macromolecular modificado (también denominado como un compuesto macromolecular elastomérico modificado) de la siguiente Fórmula A:



Fórmula A

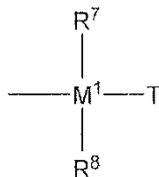
donde

- 5 R^3 y R^4 se seleccionan cada uno independientemente de -OH, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);
 R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);
 P es una cadena de polímero de dieno elastomérico que comprende unidades monoméricas derivadas de al menos uno de los siguientes monómeros: butadieno, isopreno, estireno y alfa-metilestireno; y
 10 K representa un átomo de hidrógeno o



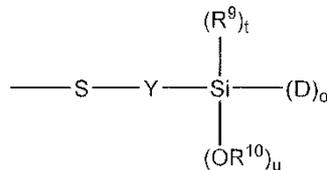
donde

- 15 R^1 se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno y alquilo (C₁-4);
 R^2 se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₁₈);
 Y es al menos divalente y es alquilo (C₁-C₁₈), que puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina terciaria, grupo sililo, grupo aralquilo (C₇-C₁₈) y grupo arilo (C₆-C₁₈); y
 Z representa hidrógeno o
 20



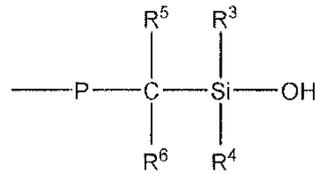
donde

- M^1 es un átomo de silicio o un átomo de estaño; R^7 y R^8 se seleccionan independientemente de alquilo (C₁-C₁₈),
 25 arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y T representa R^{11} o



donde

- 30 Y es como se ha definido anteriormente;
 R^9 se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₁₈);
 R^{10} se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno y alquilo (C₁-C₄);
 R^{11} se selecciona de alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y
 D representa OR^1 o
 35



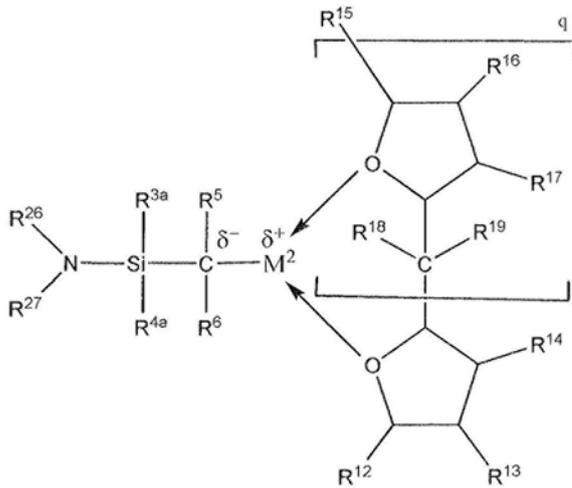
donde

R¹, P, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son como se han definido anteriormente; y

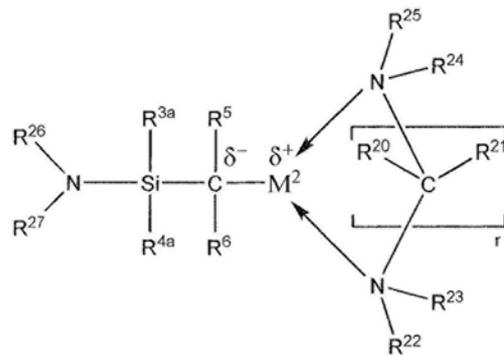
- 5 p y o se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1, 2 y 3; m, n, t y u se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 0, 1 y 2; y donde p es 1 si K es H y de otro modo, p+m+n = 3 y t+u+o = 3.

10 La invención proporciona además un método para fabricar el compuesto macromolecular modificado de Fórmula A, que comprende las etapas de

(i) polimerizar en solución al menos un monómero de dieno elastomérico con al menos un compuesto iniciador de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 o Fórmula 5



Fórmula 4



Fórmula 5

15

o aductos de base de Lewis del mismo, donde

R^{3a} se selecciona independientemente de -N(R²⁸)R²⁹, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

R^{4a} se selecciona independientemente de -N(R³⁰)R³¹, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

20 R⁵ y R⁶ son como se han definido anteriormente;

M² es litio, sodio o potasio;

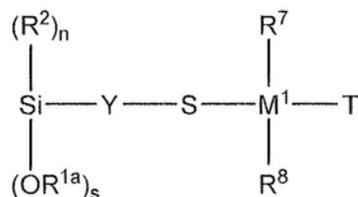
R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰ y R³¹ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

25 q se selecciona de un número entero de 1, 2, 3, 4 y 5; y

r se selecciona de un número entero de 1, 2 y 3;

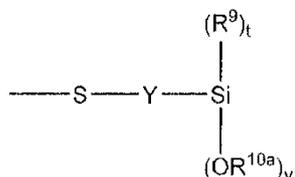
30 (ii) hacer reaccionar opcionalmente el polímero resultante de la etapa (i) en solución con un compuesto modificador del extremo de la cadena de Fórmula 6



Fórmula 6

donde

- 5 M^1 , Y, R^2 , R^7 , R^8 y n son como se han definido anteriormente;
 R^{1a} se selecciona independientemente de alquilo (C_1 - C_4);
s es un número entero de 1, 2 o 3; y $n + s = 3$;
T representa R^{11} o



10

donde

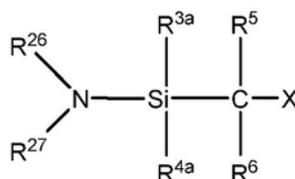
Y, R^9 , R^{11} y t son como se han definido anteriormente;
 R^{10a} se selecciona independientemente de alquilo (C_1 - C_4);
v es un número entero de 1, 2 o 3; y $t + v = 3$; y

15

(iii) poner en contacto opcionalmente el polímero resultante de la etapa (i) o (ii) con un agente de protonación.

El compuesto iniciador de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 o Fórmula 5 puede obtenerse en una etapa (ia) haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula 9

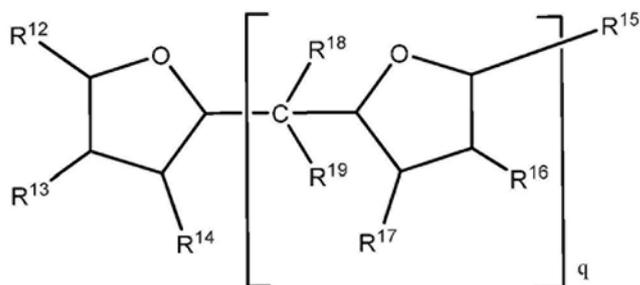
20



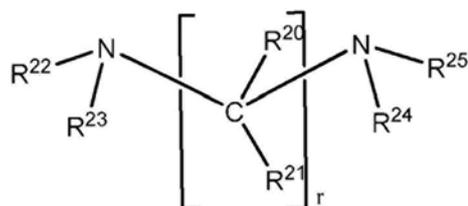
Fórmula 9

donde

- X es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo; y
25 R^{3a} , R^{4a} , R^5 , R^6 , R^{26} y R^{27} son como se han definido anteriormente;
un metal alcalino seleccionado de litio, sodio y potasio; y
un compuesto seleccionado de la Fórmula 10 y la Fórmula 11



Fórmula 10



Fórmula 11

Donde

R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵, q y r son como se han definido anteriormente.

5

El compuesto macromolecular modificado de Fórmula A de la presente invención se obtiene usualmente en forma de una composición polimérica que comprende al menos un compuesto macromolecular modificado de Fórmula A y uno o más componentes adicionales seleccionados de componentes que (i) se añaden a o se forman como un resultado del proceso de polimerización usado para preparar el compuesto macromolecular modificado y componentes que (ii) permanecen después de la eliminación del disolvente ("primera composición polimérica"). Tales componentes incluyen, pero sin limitación, por ejemplo, compuestos estabilizantes, otros polímeros modificados o no modificados, coadyuvantes de procesamiento, suavizantes y agentes antiadherentes.

El compuesto macromolecular modificado de Fórmula A de la presente invención puede proporcionarse además en forma de una composición polimérica que comprende al menos un compuesto macromolecular modificado de Fórmula A, por ejemplo, en forma de la primera composición polimérica, y al menos una carga ("segunda composición polimérica").

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

- 1) al menos un agente de vulcanización; y
- 2) la primera o segunda composición polimérica como se describe en el presente documento.

La invención también proporciona un método para preparar una composición polimérica vulcanizada que comprende hacer reaccionar al menos los siguientes componentes:

- 1) al menos un agente de vulcanización; y
- 2) la primera o segunda composición polimérica como se describe en el presente documento.

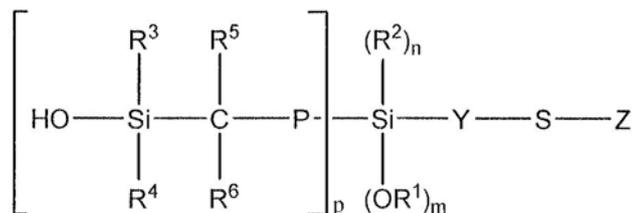
30

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un compuesto macromolecular modificado de Fórmula A como se ha definido en general anteriormente.

35

En una realización preferida, el compuesto macromolecular modificado tiene la siguiente Fórmula 1:



Fórmula 1

donde $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, Y, P$ y Z ; y n, m y p son en general como se han definido anteriormente.

En una realización preferida, Y es divalente y es alquilo (C_1-C_{18}).

5

En una realización preferida, R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}) y R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}), y R^3 y R^4 se seleccionan cada uno independientemente de $-OH$ y alquilo (C_1-C_{18}).

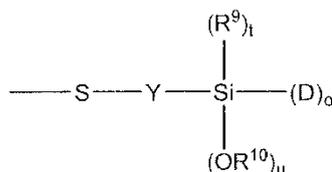
10 En una realización preferida, R^3, R^4, R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}) y R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}).

En una realización preferida, p y o se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; m y u se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; n y t se seleccionan cada uno

15 independientemente de un número entero de 0 y 1.

En una realización, denominada como "Realización 1", el compuesto macromolecular modificado se representa por la Fórmula 1 como se ha definido en general anteriormente, donde $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, Y, P$ y n, m y p son en general como se han definido anteriormente; R^3 se selecciona de $-OH$ y alquilo (C_1-C_{18}); Z se representa por $-M^1(R^7)(R^8)(T)$;

20 M^1 es un átomo de silicio o un átomo de estaño; R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}); y T representa



25 donde Y, R^9, R^{10} y D , y t, u y o son en general como se han definido anteriormente.

En una realización preferida, Y es divalente y es alquilo (C_1-C_{18}).

30 En una realización preferida, R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}) y; R^3 y R^4 se seleccionan cada uno independientemente de $-OH$ y alquilo (C_1-C_{18}).

En una realización preferida, R^3 y R^4 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}) y R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}).

35 En una realización preferida, p y o se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; m y u se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 2 y 3; y n y t se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 0 y 1.

40 En otra realización, denominada como "Realización 2", el compuesto macromolecular modificado se representa por la Fórmula 1 como se ha definido en general anteriormente, donde $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6, Y, P$ y n, m y p son en general como se han definido anteriormente; R^3 se selecciona de $-OH$ y alquilo (C_1-C_{18}); Z se representa por $-M^1(R^7)(R^8)(T)$; M^1 es un átomo de silicio o un átomo de estaño; R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}); y T se representa por R^{11} , donde R^{11} se selecciona de alquilo (C_1-C_{18}).

45 En una realización preferida, Y es divalente y es alquilo (C_1-C_{18}).

En una realización preferida, R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}) y R^3 y R^4 se seleccionan cada uno independientemente de $-OH$ y alquilo (C_1-C_{18}).

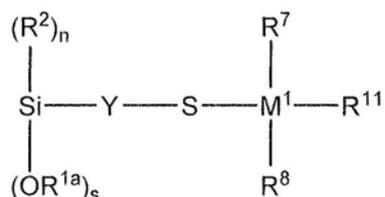
50 En una realización preferida, R^3 y R^4 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}) y R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}).

En una realización preferida, p se selecciona de un número entero de 1 y 2; m se selecciona de un número entero de 2 y 3; y n es cada uno un número entero de 0 o 1.

55

La invención proporciona además un método para preparar el compuesto macromolecular modificado de Fórmula A,

modificado de Fórmula 1, definido de acuerdo con la Realización 2, que comprende las etapas (i) e (ii) y opcionalmente la etapa (iii) como se ha definido en general anteriormente, donde el compuesto modificador del extremo de cadena de Fórmula 6 tiene la siguiente Fórmula 8



Fórmula 8

5

donde

M^1 , Y, R^{1a} , R^2 , n y s son como se han definido en general para la Fórmula 6; R^7 y R^8 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}); y R^{11} se selecciona de alquilo (C_1-C_{18}); aralquilo (C_7-C_{18}) y arilo (C_6-C_{18}).

En una realización preferida, M^2 es litio.

15 En una realización preferida, R^{3a} se selecciona de $-N(R^{28})R^{29}$ y alquilo (C_1-C_{18}).

En una realización preferida, R^{3a} , R^{4a} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}) y R^5 , R^6 , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}) y R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_6).

20

En una realización preferida, Y es divalente y es alquilo (C_1-C_{18}).

En una realización preferida, q es 1 y r es 2.

25 En una realización preferida, s se selecciona de un número entero de 2 y 3; y n se selecciona de un número entero de 0 y 1.

De acuerdo con un aspecto particularmente preferido de la invención, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 o Fórmula 5 usado en la etapa (i) del método descrito anteriormente se obtiene en una etapa (ia) haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula 9 como se ha definido en general anteriormente, un metal alcalino seleccionado de litio, sodio y potasio, y un compuesto de Fórmula 10 o Fórmula 11, respectivamente, como se ha definido en general anteriormente.

30

En una realización preferida, M^2 es litio.

35

En una realización preferida, R^3 , R^4 , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}) y R^5 , R^6 , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}) y R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_6).

40 En una realización preferida, el metal alcalino en la etapa (ia) es litio.

En una realización preferida, Y es divalente y es alquilo (C_1-C_{18}).

En una realización preferida, q es 1 y r es 2.

45

En una realización preferida, s y v se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 2 y 3; y n y t se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 0 y 1.

50 En una realización preferida, la invención proporciona más preferiblemente un método para preparar el compuesto macromolecular modificado de Fórmula 1, definido de acuerdo con la Realización 1, que comprende las etapas (ia), (i) e (ii) y opcionalmente la etapa (iii) como se ha definido en general anteriormente, donde un compuesto de

Fórmula 7 como se ha definido anteriormente se usa como el compuesto modificador del extremo de la cadena.

En una realización preferida, M^2 es litio.

- 5 En una realización preferida, $R^3, R^4, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}$ y R^{27} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}) y $R^5, R^6, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ y R^{21} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}) y $R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ y R^{17} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_6).

En una realización preferida, el metal alcalino en la etapa (ia) es litio.

10

En una realización preferida, Y es divalente y es alquilo (C_1-C_{18}).

En una realización preferida, q es 1 y r es 2.

- 15 En una realización preferida, s y v se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 2 y 3; y n y t se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 0 y 1.

En otra realización preferida, la invención proporciona más preferiblemente un método para preparar el compuesto macromolecular modificado de Fórmula 1, definido de acuerdo con la Realización 2, que comprende las etapas (ia), (i) e (ii) y opcionalmente la etapa (iii) como se ha definido en general anteriormente, donde un compuesto de Fórmula 8 como se ha definido anteriormente se usa como el compuesto modificador del extremo de la cadena.

20

En una realización preferida, M^2 es litio.

- 25 En una realización preferida, $R^3, R^4, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}$ y R^{27} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1-C_{18}) y $R^5, R^6, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ y R^{21} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_{18}) y $R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ y R^{17} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1-C_6).

En una realización preferida, el metal alcalino en la etapa (ia) es litio.

30

En una realización preferida, Y es divalente y es alquilo (C_1-C_{18}).

En una realización preferida, q es 1 y r es 2.

- 35 En una realización preferida, s se selecciona de un número entero de 2 y 3; y n se selecciona de un número entero de 0 y 1.

La invención proporciona además una composición polimérica que comprende al menos un compuesto macromolecular modificado de Fórmula A, preferiblemente de Fórmula 1, como se ha definido anteriormente en general y en las realizaciones preferidas ("primera composición polimérica"). En una realización, el compuesto macromolecular modificado se define de acuerdo con la Realización 1. En otra realización, el compuesto macromolecular modificado se define de acuerdo con la Realización 2.

40

En otra realización, la primera composición polimérica constituye el producto obtenido a partir del método para preparar el compuesto macromolecular modificado de Fórmula A, preferiblemente de Fórmula 1, después de la eliminación del disolvente de reacción. En una realización, la composición polimérica comprende además un aceite que no es el disolvente de reacción.

45

En una realización, la primera composición polimérica puede constituir el resultante libre de disolvente de un proceso de fabricación de polímero. En tal caso, la composición polimérica comprende el al menos un compuesto macromolecular modificado de Fórmula A, preferiblemente de Fórmula 1, como se ha definido anteriormente en general y en realizaciones preferidas, y típicamente componentes que (i) se añaden a o se forman como resultado del proceso de polimerización usado para preparar el compuesto macromolecular modificado antes de la eliminación del disolvente, y que (ii) permanece en la composición polimérica formada después de la eliminación del disolvente.

50

- 55 Por ejemplo, los componentes especificados pueden, pero no tienen que incluir, y no están limitados a, por ejemplo, uno o más seleccionados de entre compuestos estabilizadores, polímeros modificados o no modificados alternativos, coadyuvantes de procesamiento, suavizantes y agentes antiadherentes.

En una realización, la composición polimérica de la presente invención comprende el al menos un componente macromolecular modificado de Fórmula A, preferiblemente de Fórmula 1, como se ha definido anteriormente en general y en realizaciones preferidas, y al menos una carga ("segunda composición polimérica").

60

En una realización preferida, la al menos una carga comprende sílice.

En una realización preferida, la al menos una carga comprende negro de humo.

5

En una realización, la segunda composición polimérica comprende además una aceite.

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

- 10 En una realización, la segunda composición polimérica es el resultado de un proceso mecánico de mezcla que implica la primera composición polimérica y al menos una carga. La segunda composición polimérica incluye típicamente componentes que se añaden a la primera composición polimérica (libre de disolvente) y que permanecen en la composición después de la finalización del proceso de mezcla mecánica. Por lo tanto, los componentes especificados comprendidos en la segunda composición polimérica incluyen al menos una carga y
- 15 pueden, pero no tienen que incluir, y no están limitados a, polímeros modificados y no modificados alternativos (libres de disolvente), estabilizadores y suavizantes.

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

20

- 1) al menos un agente de vulcanización; y
- 2) la primera composición polimérica o la segunda composición polimérica como se describe en el presente documento.

- 25 En una realización preferida de la composición polimérica vulcanizada, el componente 2) es la segunda composición polimérica como se describe en el presente documento.

- Se entiende por composición polimérica vulcanizada el resultado de un proceso de formación de reticulación polímero reactivo-polímero que se realiza en la primera o segunda composición polimérica que comprende al menos
- 30 un agente de vulcanización. El proceso reactivo convierte una composición polimérica elastomérica esencialmente no reticulada en una composición polimérica elastomérica reticulada, aquí denominada composición polimérica vulcanizada.

La invención también proporciona un método para preparar una composición polimérica vulcanizada que comprende

35 hacer reaccionar al menos los siguientes componentes:

- 1) al menos un agente de vulcanización; y
- 2) la primera composición polimérica o la segunda composición polimérica como se describe en el presente documento.

40

En una realización preferida del método para preparar la composición polimérica vulcanizada, el componente 2) es la segunda composición polimérica como se describe en el presente documento.

En las composiciones poliméricas y las composiciones poliméricas vulcanizadas de la presente invención, se pueden

45 usar dos o más compuestos macromoleculares modificados diferentes de la invención.

La presente invención también proporciona un artículo que comprende por lo menos un componente formado a partir de una composición polimérica vulcanizada de acuerdo con la presente invención. En una realización, el artículo es un neumático o una banda de rodadura.

50

Las siguientes realizaciones se aplican a todos los aspectos y realizaciones aplicables que se describen en el presente documento.

- En general, la cadena de polímero de dieno elastomérico del compuesto macromolecular modificado puede
- 55 seleccionarse del grupo que consiste en copolímeros de estireno-butadieno modificados, polibutadieno modificado, copolímeros de butadieno-isopreno modificados, poliisopreno modificado y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno modificados.

Las composiciones poliméricas y la composición polimérica vulcanizada de acuerdo con la presente invención

60 pueden comprender además al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de estireno-butadieno, incluyendo, pero sin limitación, caucho de estireno-butadieno en solución (SSBR) y caucho de estireno-

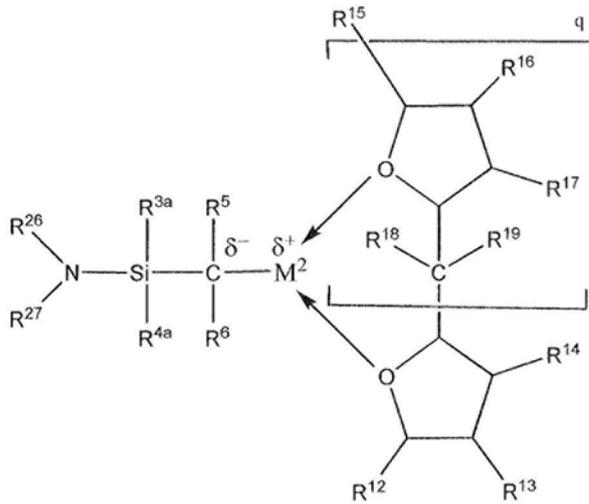
butadieno en emulsión (ESBR); polibutadieno, incluyendo polibutadieno con una concentración de 1,4-cis-polibutadieno que varía del 90 al 99 por ciento, del 30 al 70 por ciento, o del 2 al 25 por ciento, en base al peso; copolímeros de butadieno-isopreno; poliisopreno; terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno; y combinaciones de los mismos.

5

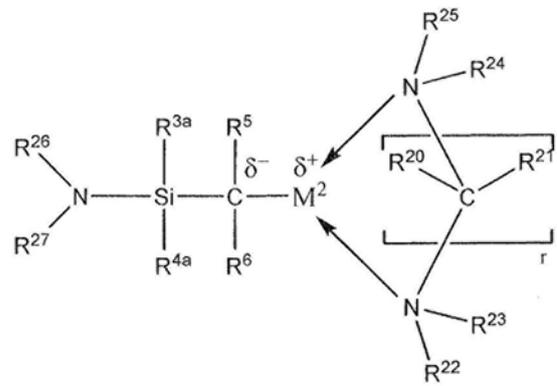
COMPUESTOS INICIADORES DE LA POLIMERIZACIÓN DE AMINO SILANO

Los compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 y Fórmula 5 usados en la presente invención incluyen dentro de su alcance los siguientes compuestos representados por la Fórmula 4a, Fórmula 4b,

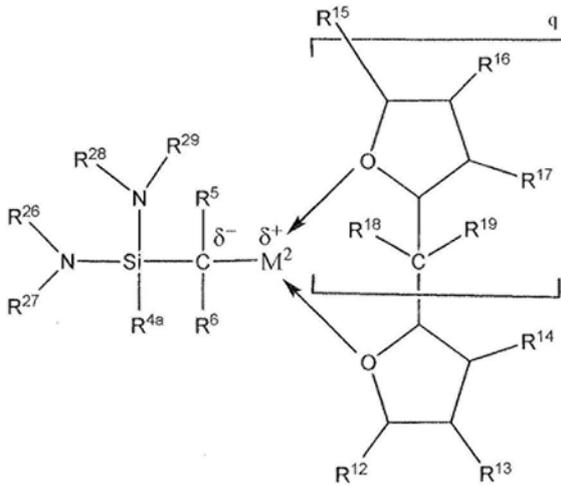
10 Fórmula 4c, Fórmula 5a, Fórmula 5b y Fórmula 5c:



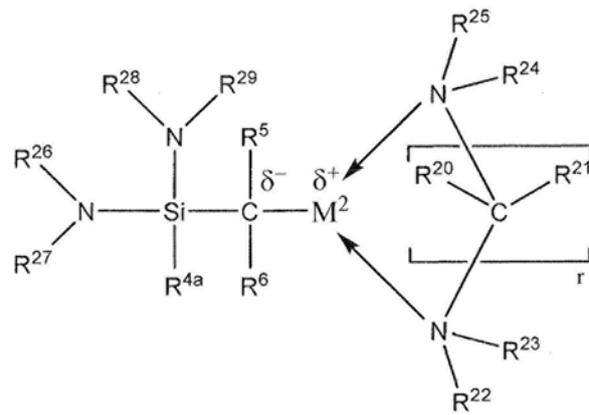
Fórmula 4a



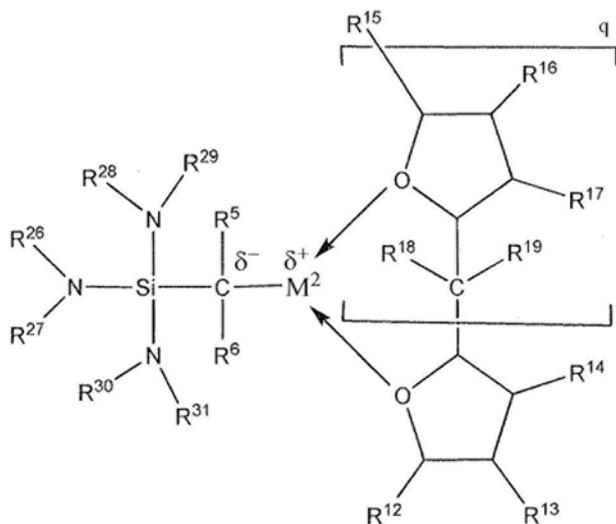
Fórmula 5a



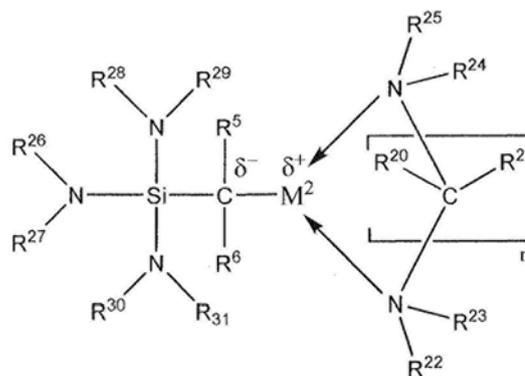
Fórmula 4b



Fórmula 5b



Fórmula 4c



Fórmula 5c

y aductos de base de Lewis de los mismos,

5 donde

M^2 es litio, sodio o potasio;

R^5 , R^6 , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo (C_1 - C_{18}), arilo (C_6 - C_{18}) y aralquilo (C_7 - C_{18});

10 R^{3a} , R^{4a} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1 - C_{18}), arilo (C_6 - C_{18}) y aralquilo (C_7 - C_{18});

r se selecciona de un número entero de 1, 2 y 3; q se selecciona de un número entero de 1, 2, 3, 4 y 5.

15 En una realización, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano comprende un grupo de amina terciaria y se representa por la Fórmula 4a, o aductos de base de Lewis del mismo, donde M^2 es litio; R^{3a} , R^{4a} , R^{26} y R^{27} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1 - C_{18}); R^5 , R^6 , R^{18} y R^{19} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{18}); y R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1 - C_6); y q es 1.

20 En una realización, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano comprende dos grupos de amina terciaria y se representa por la Fórmula 4b, o aductos de base de Lewis del mismo, donde M^2 es litio; R^{4a} , R^{26} , R^{27} , R^{28} y R^{29} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1 - C_{18}); R^5 , R^6 , R^{18} y R^{19} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{18}); y R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1 - C_6); y q es 1.

25

En una realización, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano comprende tres grupos de amina terciaria y se representa por la Fórmula 4c, o aductos de base de Lewis del mismo, donde M^2 es litio; R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1 - C_{18}); R^5 , R^6 , R^{18} y R^{19} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{18}); y R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1 - C_6); y q es 1.

30

En una realización, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano comprende un grupo de amina terciaria individual unido covalentemente y dos grupos de amina secundaria unidos de forma coordinada y se representa por la Fórmula 5a, o aductos de base de Lewis del mismo, donde M^2 es litio; R^5 , R^6 , R^{20} y R^{21} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{18}); R^{3a} , R^{4a} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C_1 - C_{18}); y r es 2.

35

En una realización, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano comprende dos grupos de amina terciaria individuales unidos covalentemente y dos grupos de amina secundaria unidos de forma coordinada y se representa por la Fórmula 5b, o aductos de base de Lewis del mismo, donde M^2 es litio; R^5 , R^6 , R^{20} y R^{21} se

40

seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); R^{4a}, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); y r es 2.

5 En una realización, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano comprende tres grupos de amina terciaria individuales unidos covalentemente y dos grupos de amina secundaria unidos de forma coordinada y se representa por la Fórmula 5c, o aductos de base de Lewis del mismo, donde M² es litio; R⁵, R⁶, R²⁰ y R²¹ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰ y R³¹ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); y r es 2.

10 En una realización, R⁵ y R⁶ en las Fórmulas 4a, 4b, 4c, 5a, 5b y 5c son cada uno hidrógeno.

En una realización, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ en las Fórmulas 4a, 4b y 4c se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, metilo, etilo e *i*-propilo; y q es 1.

15 En una realización, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ en las Fórmulas 5a, 5b y 5c se seleccionan cada uno independientemente de metilo, etilo e *i*-propilo; y R²⁰ y R²¹ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y metilo; y r es 2.

Entre los compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano representados por las Fórmulas 4a, 4b, 4c, 5a, 5b y 5c, se prefieren las Fórmulas 4a, 4b, 5a y 5b, y son mucho más preferidas las Fórmulas 4a y 5b.

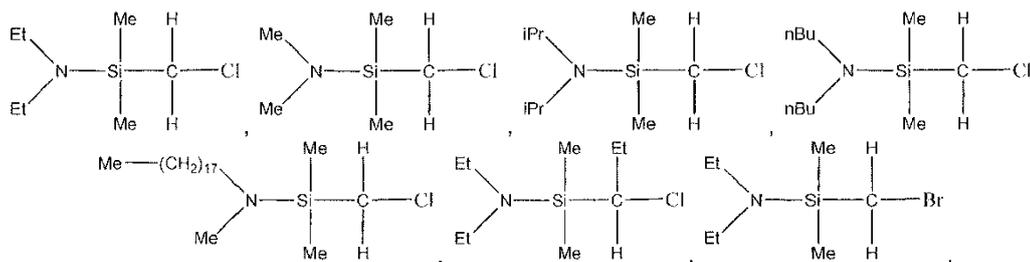
20 Dos o más compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano pueden usarse en combinación.

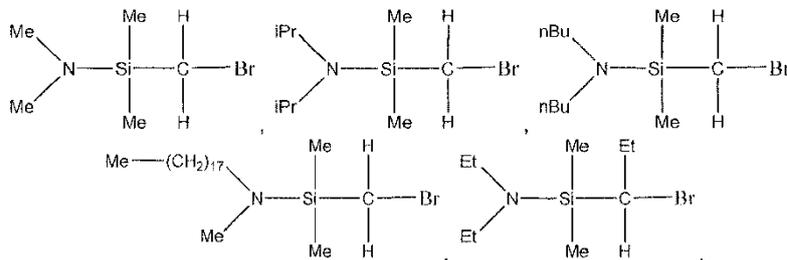
En una realización de los compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 y de Fórmula 5 y el método de fabricación de los mismos a partir de un compuesto de Fórmula 9 y una base de Lewis de Fórmula 10 u 11, X es un átomo de cloro o bromo; R^{3a} se selecciona de -N(R²⁸)R²⁹ y alquilo (C₁-C₁₈); R^{4a} se selecciona de -N(R³⁰)R³¹ y alquilo (C₁-C₁₈); R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰ y R³¹ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ y R⁶ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₆); R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); q es 1 y r es 2.

En una realización preferida de los compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 y Fórmula 5 y el método de fabricación de los mismos a partir de un compuesto de Fórmula 9 y una base de Lewis de Fórmula 10 u 11, X es un átomo de cloro o bromo; R^{3a} se selecciona de -N(R²⁸)R²⁹ y alquilo (C₁-C₁₈); R^{4a} se selecciona de alquilo (C₁-C₁₈); R²⁶, R²⁷, R²⁸ y R²⁹ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ y R⁶ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₆); R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); q es 1 y r es 2.

40 En una realización preferida de los compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 y Fórmula 5 y el método de fabricación de los mismos a partir de un compuesto de Fórmula 9 y una base de Lewis de Fórmula 10 u 11, X es un átomo de cloro; R^{3a} y R^{4a} se seleccionan de alquilo (C₁-C₁₈); R²⁶ y R²⁷ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ y R⁶ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₄); R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₄); q es 1 y r es 2; y el metal alcalino es litio.

50 Los compuestos precursores iniciadores de la polimerización de amino silano amino halogenados útiles de Fórmula 9 incluyen los siguientes:

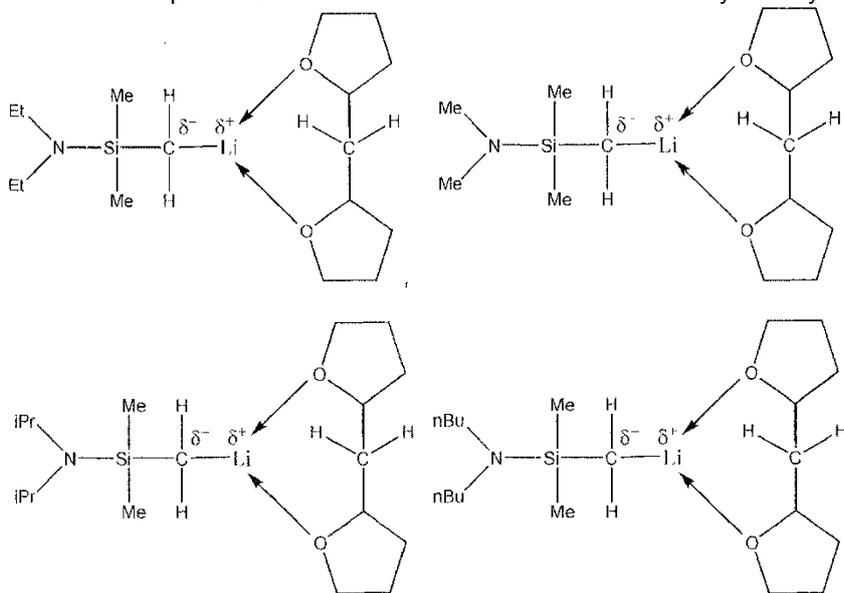




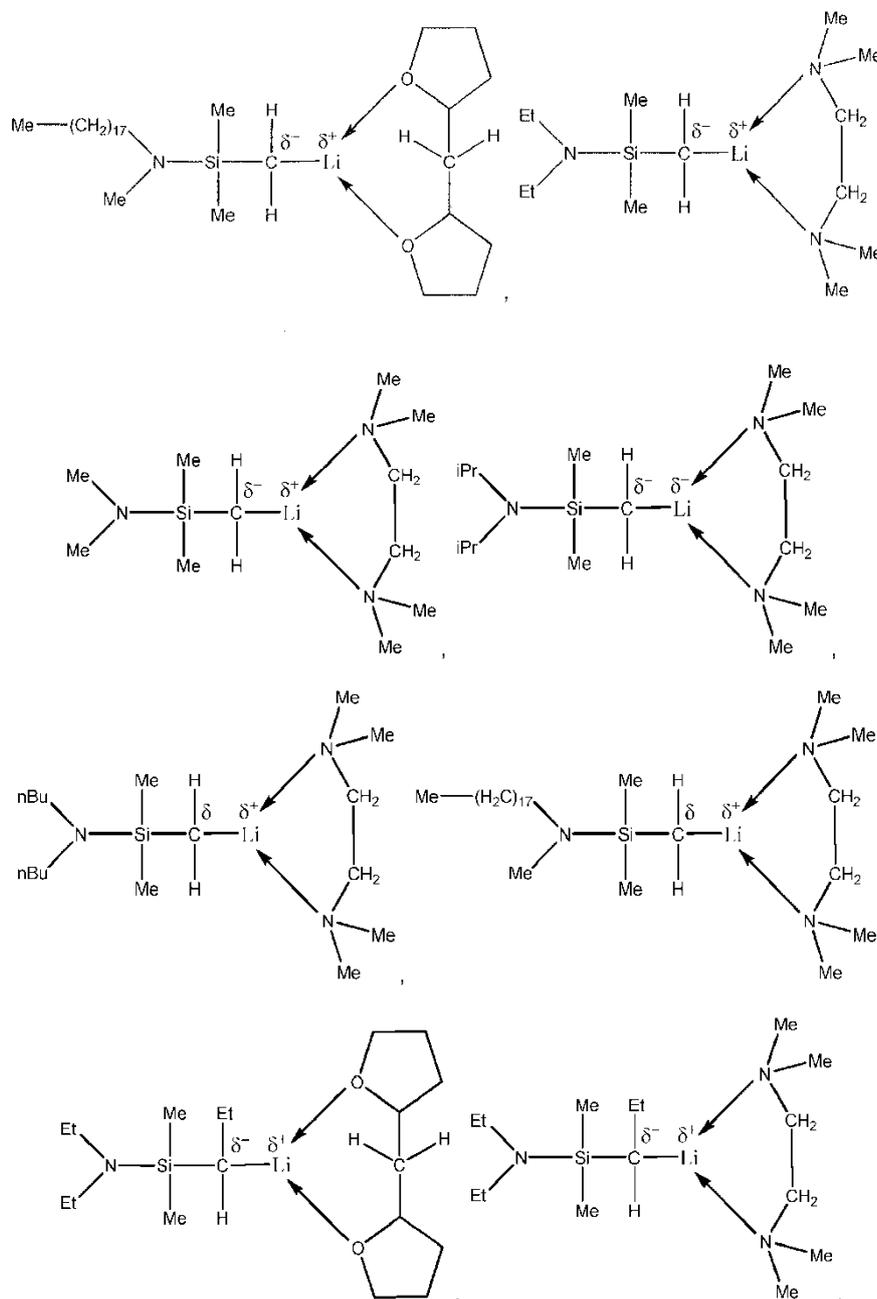
En la etapa (ia) en la síntesis del compuesto iniciador de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 o 5, 5 la reacción entre el compuesto precursor iniciador de la polimerización de amino silano de Fórmula 9 y el metal alcalino se realiza preferiblemente en un disolvente no polar, incluyendo un disolvente hidrocarburo, incluyendo un disolvente alifático y aromático, preferiblemente un disolvente alifático, tal como hexano, heptano, pentano, isopar, ciclohexano y metilciclohexano, durante un periodo que varía de 5 segundos a 3 días, preferiblemente de 1 minuto a 2 días, incluso más preferiblemente de 10 minutos a 18 horas, a una temperatura que varía de -60 °C a 130 °C, 10 preferiblemente de 0 °C a 100 °C, e incluso más preferiblemente de 20 °C a 70 °C, usando una relación molar del "compuesto precursor iniciador de la polimerización de amino silano" de Fórmula 9 con respecto al metal alcalino de normalmente 1 a 16, preferiblemente de 1,5 a 8, e incluso más preferiblemente de 1,8 a 4,0.

La posterior adición de base de Lewis de Fórmula 10 o Fórmula 11 se realiza preferiblemente en un disolvente no 15 polar, incluyendo un disolvente hidrocarburo, incluyendo un disolvente alifático y aromático, preferiblemente un disolvente alifático, tal como hexano, heptano, pentano, isopar, ciclohexano y metilciclohexano, normalmente durante un periodo que varía de 1 segundo a 5 horas, preferiblemente de 2 segundos a 1 hora, incluso más preferiblemente de 5 segundos a 15 minutos, a una temperatura que varía, por ejemplo, de -80 °C a 130 °C, preferiblemente de -10 °C a 100 °C e incluso más preferiblemente de 20 °C a 80 °C, usando una relación molar de 20 "compuesto precursor iniciador de la polimerización de amino silano" con respecto a la "base de Lewis quelante" de normalmente 0,1 a 30, preferiblemente de 0,5 a 10 e incluso más preferiblemente de 0,8 a 4,0.

Los compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano útiles de Fórmula 4 y 5 incluyen los siguientes:



25



5

En una realización preferida, los compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano (descritos en el presente documento) se hacen reaccionar en primer lugar con monómeros para formar polímeros vivos, que también se denominan compuestos macromoleculares vivos alfa-modificados. Los polímeros vivos se hacen reaccionar a continuación con los compuestos modificadores del extremo de la cadena de Fórmula 6 para formar polímeros alfa,omega-modificados, también denominados en el presente documento compuestos macromoleculares modificados.

15

Algunos compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano usados en la presente invención pueden usarse opcionalmente junto con agentes de acoplamiento (como se describe en el presente documento) para formar compuestos macromoleculares modificados ramificados.

20 AGENTES ALEATORIZADORES

Además de las bases de Lewis de Fórmula 10 u 11 requeridas para la formación de los compuestos iniciadores de polimerización de amino silano de Fórmula 4 y 5, respectivamente, se pueden añadir opcionalmente bases de Lewis adicionales a la mezcla de polimerización para ajustar la microestructura (el contenido de vinilo) de la porción de diolefina conjugada de homo, co o terpolímero de tipo diolefina, o para ajustar la distribución de la composición del compuesto vinílico aromático en el co o terpolímero que contiene monómero de dieno conjugado y, por los tanto, por ejemplo, para servir como un componente aleatorizador. Las bases de Lewis adicionales son, por ejemplo, pero sin limitación, 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, alquiltetrahidrofuriléteres, tales como metiltetrahidrofuriléter, etiltetrahidrofuriléter, propiltetrahidrofuriléter, butiltetrahidrofuriléter, hexiltetrahidrofuriléter, octiltetrahidrofuriléter, 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 éter butílico de trietilamina, piridina, N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina, dipiperidinoetano, éter metílico de N,N-dietiletanolamina, éter etílico de N,N-dietiletanolamina y N,N-dietiletanolamina.

Las bases de Lewis opcionales mencionadas anteriormente se usan para formar los aductos de base de Lewis a los que se hace referencia en la definición de los compuestos iniciadores de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 y 5.

20

AGENTES DE ACOPLAMIENTO

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 (compuestos macromoleculares) 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 , $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$, R_1SnCl_3 , SiCl_4 , $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$, R_1SiCl_3 , $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ y $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$, donde R_1 es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo. Los ejemplos de agentes de acoplamiento de alcóxidos de estaño y silicio incluyen además: $\text{Sn}(\text{OMe})_4$, $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ y $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Los agentes de acoplamiento más preferidos son: SnCl_4 , SiCl_4 , $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ y $\text{Si}(\text{OMe})_4$.

35

Los agentes de acoplamiento se pueden añadir intermitentemente (o a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero se añaden preferiblemente a una velocidad de conversión de la polimerización de más del 80 por ciento y más preferiblemente a una velocidad de conversión de más del 90 por ciento.

40

Por ejemplo, se puede añadir continuamente un agente de acoplamiento durante la polimerización, en los casos en que se desee un acoplamiento asimétrico. Esta adición continua se hace normalmente en una zona de reacción separada de la zona donde se produce 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. El agente de acoplamiento se añadirá típicamente solamente después de haberse conseguido ya un alto grado de conversión. Por ejemplo, el agente de acoplamiento se añadirá normalmente sólo después de que se haya realizado una conversión de monómero mayor de aproximadamente el 80 por ciento. Típicamente se prefiere que la conversión del monómero alcance al menos aproximadamente el 90 por ciento antes de añadir el agente de acoplamiento. Los polímeros acoplados con agentes de acoplamiento tienen un mínimo de dos brazos de cadena de polímero.

50

Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena polimérica no termina antes de la reacción con el agente de acoplamiento; es decir, los extremos de cadena polimérica viva están presentes y son capaces de reaccionar con el agente de acoplamiento en una reacción de acoplamiento de cadena polimérica. La reacción de acoplamiento se produce antes, después o durante la adición del compuesto modificador del extremo de la cadena de Fórmula 6. Preferiblemente, la reacción de acoplamiento se completa antes de la adición del compuesto modificador del extremo de la cadena. En una realización, como resultado de la reacción de acoplamiento, se hacen reaccionar el 80 por ciento o menos de las cadenas poliméricas vivas con el agente de acoplamiento. Preferiblemente, se hacen reaccionar el 65 por ciento o menos de las cadenas de polímero con el agente de acoplamiento, y más preferiblemente el 50 por ciento o menos de las cadenas de polímero se hacen reaccionar con el agente de acoplamiento.

60

- En algunas realizaciones, entre el 10 y el 30 por ciento de los extremos de cadena polimérica viva, según se determina mediante GPC, se hacen reaccionar con uno o más agentes de acoplamiento antes de la adición del compuesto modificador del extremo de cadena. En otras realizaciones, entre el 20 y el 35 por ciento de los extremos de cadena polimérica viva se hacen reaccionar con uno o más agentes de acoplamiento antes de la adición del compuesto modificador del extremo de cadena. En otra realización más, entre el 35 y el 50 por ciento de los extremos de cadena polimérica viva se hacen reaccionar con uno o más agentes de acoplamiento antes de la adición del compuesto modificador del extremo de cadena. El agente de acoplamiento puede añadirse directamente en la solución polimérica sin dilución; sin embargo, puede ser beneficioso proporcionar la adición del agente de acoplamiento en solución, tal como un disolvente inerte (por ejemplo, ciclohexano). Por ejemplo, si se usan diferentes tipos de agentes de acoplamiento, se utilizan de 0,01 a 2,0 moles, preferiblemente de 0,02 a 1,5 moles y más preferiblemente de 0,04 a 0,6 moles del agente de acoplamiento para cada 4,0 moles de extremos de cadenas poliméricas vivas y, por lo tanto, aniónicas.
- 15 Opcionalmente, se puede utilizar una combinación de agentes de acoplamiento que comprenden estaño o silicio, como se ha descrito anteriormente, para acoplar el polímero. También se puede usar una combinación de diferentes agentes de acoplamiento como Bu_2SnCl_2 y SnCl_4 ; Me_2SiCl_2 y $\text{Si}(\text{OMe})_4$; Me_2SiCl_2 y SiCl_4 ; SnCl_4 y $\text{Si}(\text{OMe})_4$; SnCl_4 y SiCl_4 , para acoplar las cadenas del polímero. Es particularmente deseable utilizar una combinación de agentes de acoplamiento de estaño y silicio en compuestos de banda de rodadura que contienen tanto sílice como negro de humo. En tales casos, la relación molar del estaño con respecto al compuesto de silicio empleado para acoplar el polímero elastomérico estará normalmente dentro del intervalo de 20:80 a 95:5; más típicamente de 40:60 a 90:10 y preferiblemente de 60:40 a 85:15. Mucho más típicamente, se emplea un intervalo de aproximadamente 0,001 a 4,5 mmol de agente de acoplamiento (compuesto de estaño y silicio, agentes de acoplamiento de silicio) por 100 gramos del polímero elastomérico. Normalmente se prefiere utilizar de aproximadamente 0,05 a
- 20 aproximadamente 0,5 mmol del 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 sólo permiten una modificación insuficiente del extremo de la cadena.
- 30 En una realización, se utilizan de 0,01 a menos de 5,0 mol, preferiblemente de 0,05 a 2,5 mol, y más preferiblemente de 0,1 a 1,5 mol, del agente de acoplamiento para cada 10,0 moles de extremos de cadenas poliméricas de litio vivas. El agente de acoplamiento se puede añadir en una solución de hidrocarburo (por ejemplo, en ciclohexano) a la mezcla de polimerización en el reactor, con mezcla adecuada para la distribución y reacción.
- 35 La reacción de acoplamiento de polímero puede llevarse a cabo en un intervalo de temperaturas de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de 15 °C a 120 °C e incluso más preferiblemente de 40 °C a 100 °C. No hay limitación para la duración de la reacción de acoplamiento. Sin embargo, con respecto a un proceso de polimerización económico, por ejemplo, en el caso de un procedimiento de polimerización por lotes, la reacción de acoplamiento se detiene normalmente de aproximadamente 5 a 60 minutos después de la adición del agente de acoplamiento.
- 40 El agente de acoplamiento se puede añadir en una solución de hidrocarburo, por ejemplo, en ciclohexano, a la mezcla de polimerización en el reactor, con mezcla adecuada para la distribución y reacción.

COMPUESTOS MODIFICADORES DEL EXTREMO DE CADENA

- 45 Para el control adicional de las propiedades poliméricas, se puede emplear un compuesto modificador del extremo de cadena de Fórmula 6 en la presente invención. La expresión "compuesto modificador del extremo de cadena" pretende referirse a los compuestos de la presente invención descritos en el presente documento con referencia a la Fórmula 6, incluyendo la Fórmula 7 y la Fórmula 8, descritas anteriormente y con más detalle a continuación.
- 50 El compuesto modificador del extremo de cadena incluye compuestos de Fórmula 7 como se definen en general anteriormente.
- En una realización, Y es un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$) divalente o un grupo aralquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$) divalente.
- 55 En una realización, Y es alquileno. En una realización adicional, el alquileno se selecciona de $-\text{CH}_2-$ (metileno), $-(\text{CH}_2)_2-$ (etilideno), $-(\text{CH}_2)_3-$ (propilideno) y $-(\text{CH}_2)_4-$ (butilideno).
- En una realización, Y es un grupo aralquileno divalente. En una realización adicional, el grupo aralquileno se selecciona de $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2-$ (xilideno) y $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4-$.

En una realización, R^2 , R^7 , R^8 y R^9 son cada uno independientemente un alquilo (C_1 - C_{16}). En una realización adicional, el alquilo se selecciona de CH_3 - (metilo), CH_3 - CH_2 - (etilo), CH_3 - $(CH_2)_2$ - (propilo), CH_3 - $(CH_2)_3$ (n-butilo) y CH_3 - $C(CH_3)_2$ (terc-butilo).

- 5 En una realización de Fórmula 7, Y se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_{10} lineal (divalente), alquilo C_6 - C_{12} cíclico (divalente), arilo C_6 - C_{15} (divalente) y alquilarilo C_7 - C_{12} (divalente).

En una realización de Fórmula 7, n y t se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 0 y 1; s y v se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 2 y 3.

10

En una realización, el compuesto modificador del extremo de cadena es el compuesto de Fórmula 7 donde M^1 es un átomo de silicio; s y v son cada uno un número entero seleccionado de 2 y 3; y n y t son cada uno un número entero seleccionado de 0 y 1. Las especies preferidas específicas del compuesto modificador de extremo de cadena de Fórmula 7 incluyen los siguientes:

15

$(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$,

20

$(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_3-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_3-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_3-Si(OPr)_3$,

25

$(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$,

30

$(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_2-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_2-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_2-Si(OPr)_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-Si(OMe)_3$,

35

$(MeO)_3Si-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-Si(OMe)_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-Si(OEt)_3$,

40

$(PrO)_3Si-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-Si(OPr)_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OMe)_3$,

45

$(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OMe)_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Mc)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OEt)_3$,
 $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OPr)_3$,

50

$(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OPr)_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-Si(OMe)_3$,
 $(MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-Si(OMe)_3$,

55

$(EtO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-Si(OEt)_3$,
 $(EtO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-Si(OEt)_3$,
 $(PrO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Mc)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-Si(OPr)_3$,
 $(PrO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-Si(OPr)_3$,

60

$(PrO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-Si(OPr)_3$,
 $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-Si(Mc)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_2(Me)$,

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

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

- (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 5 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 10 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me).

El compuesto modificador del extremo de cadena incluye compuestos de Fórmula 8 como se definen en general
 15 anteriormente.

En una realización, s es un número entero seleccionado de 2 y 3; n es un número entero seleccionado de 0 y 1; R^{1a}
 se selecciona de alquilo (C₁-C₄); R² se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₁₀); Y es alquilo (C₁-C₁₂),
 incluso más preferiblemente un alquilo (C₁-C₈), y mucho más preferiblemente un alquilo (C₁-C₅). En otra realización,
 20 Y es un alquilarilo (C₇-C₂₅), más preferiblemente un alquilarilo (C₇-C₁₆), y mucho más preferiblemente un alquilarilo
 (C₇-C₁₂).

En otra realización más, R⁷, R⁸ y R¹¹ preferiblemente se seleccionan independientemente de alquilo (C₁-C₅).

25 En una realización, R¹¹ se selecciona de alquilo (C₁-C₁₆); R^{1a} se selecciona de alquilo (C₁-C₄); R², R⁷ y R⁸ son
 iguales o diferentes, y se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno (H) y alquilo (C₁-C₁₆); y alquilo
 incluye especialmente Me, Et, Pr y Bu.

En una realización, Y se selecciona de un grupo alquilo (C₁-C₁₆) divalente y un grupo aralquilo (C₁-C₁₆) divalente.

30

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

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

En una realización, R^{1a}, R², R⁷, R⁸ y R¹¹ son cada uno independientemente un alquilo. En una realización adicional,
 el alquilo se selecciona de CH₃- (metilo), CH₃-CH₂- (etilo), CH₃-(CH₂)₂- (propilo), CH₃-(CH₂)₃- (n-butilo) y CH₃-
 C(CH₃)₂ (terc-butilo).

40

En una realización de Fórmula 8, Y se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₀ lineal (divalente), alquilo
 C₆-C₁₂ cíclico (divalente), arilo C₆-C₁₅ (divalente) y alquilarilo C₇-C₁₂ (divalente).

En una realización de Fórmula 8, n es un número entero de 0 o 1; s es un número entero de 2 o 3.

45

En una realización del compuesto modificador del extremo de cadena de Fórmula 8, M¹ es un átomo de silicio; s es
 un número entero seleccionado de 2 y 3; y n es un número entero seleccionado de 0 y 1. Las especies preferidas
 específicas del compuesto modificador del extremo de cadena de Fórmula 8 incluyen los siguientes compuestos y
 sus aductos de base de Lewis correspondientes:

50

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

60

- (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃,

- (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiMe₃,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
 5 ((MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
 (MeO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃,
 (PrO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃,
 (MeO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃,
 10 (PrO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃,
 (MeO)₂(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃,
 (BuO)₂(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
 (EtO)₂(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,
 (BuO)₂(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, ((MeO)₂(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
 15 (EtO)₂(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃,
 (BuO)₂(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃,
 (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃,
 20 (PrO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,
 (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, ((MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃,
 (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃,
 25 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃,
 (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,
 30 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,
 ((MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃,
 (MeO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃,
 (BuO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃,
 35 (EtO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃,
 (BuO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)₂Si-CH₂-S-SiEt₃,
 (PrO)₂(Me)₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)₂Si-CH₂-S-SiEt₃,
 (MeO)₂(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,
 (PrO)₂(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,
 40 ((MeO)₂(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃,
 (PrO)₂(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, y (BuO)₂(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃.

El compuesto modificador del extremo de cadena de Fórmula 8 pueden prepararse como se describe en los documentos WO 2007/047943 y WO 2009/148932.

45

Los compuestos de Fórmula 7 y 8 también incluyen sus aductos de base de Lewis correspondientes (por ejemplo, con moléculas de disolvente tetrahidrofurano, éter dietílico, dimetoxietano coordinados con átomos de silicio).

Los compuestos modificadores del extremo de cadena incluyen los compuestos de sulfanilsilano descritos en la Patente de Estados Unidos N.º 6.229.036, los documentos WO 2007/047943 y WO 2009/148932 (cada uno de los cuales se incorpora completamente en el presente documento por referencia, incluyendo los métodos para preparar compuestos de sulfanilsilano).

Los compuestos modificadores del extremo de la cadena se pueden añadir intermitentemente (o a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero se añaden preferiblemente a una velocidad de conversión de la polimerización de más del 80 por ciento y más preferiblemente a una velocidad de conversión de más del 90 por ciento. Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena polimérica no termina antes de la reacción con el compuesto modificador del extremo de la cadena; es decir, los extremos de cadena polimérica viva están presentes y son capaces de reaccionar con el compuesto modificador del extremo de cadena.

60 La reacción de modificación del extremo de cadena puede ocurrir antes, después o durante la adición del agente de acoplamiento. Preferiblemente, la reacción de modificación del extremo de cadena se completa después de la

adición del agente de acoplamiento. Véase, por ejemplo, el documento WO 2009/148932, incorporado en el presente documento por referencia.

5 En una forma de realización, más del 20 por ciento, preferiblemente más del 35 por ciento e incluso más preferiblemente más del 50 por ciento de las cadenas del polímero, determinadas mediante GPC, formadas en el transcurso del proceso de polimerización, están enlazadas con un compuesto modificador del extremo de la cadena en el proceso de modificación del extremo de la cadena del polímero.

10 En una realización, más del 20 por ciento de los extremos de cadena polimérica, según se determina mediante GPC, se hacen reaccionar con uno o más agentes de acoplamiento antes de la adición del uno o más compuestos modificadores del extremo de cadena. En otra realización más, más del 35 por ciento de los extremos de cadena polimérica se hacen reaccionar con uno o más agentes de acoplamiento antes de la adición del uno o más compuestos modificadores del extremo de cadena.

15 En una realización, entre el 20 y el 35 por ciento de los extremos de cadena polimérica viva, según se determina mediante GPC, se hacen reaccionar con uno o más agentes de acoplamiento antes de la adición de uno o más compuestos modificadores del extremo de cadena. En otras realizaciones, entre el 35 y el 50 por ciento de los extremos de cadena polimérica viva, según se determina mediante GPC, se hacen reaccionar con uno o más agentes de acoplamiento antes de la adición de uno o más compuestos modificadores del extremo de cadena. En otra realización más, entre el 50 y el 80 por ciento de los extremos de cadena polimérica viva se hacen reaccionar con uno o más agentes de acoplamiento antes de la adición de uno o más compuestos modificadores del extremo de cadena.

20 En una realización, más del 50 por ciento, preferiblemente más del 60 por ciento, y más preferiblemente, más del 75 por ciento, según se determina por GPC, de los compuestos macromoleculares vivos alfa-modificados (todavía presentes después de la reacción de acoplamiento) reaccionan con un agente de modificación del extremo. Un compuesto macromolecular modificado en el extremo de cadena de acuerdo con la invención comprende una funcionalidad derivada de un compuesto iniciador de polimerización de amina y una funcionalidad derivada del compuesto modificador del extremo de cadena.

30

PROCESO DE MODIFICACIÓN DEL EXTREMO DE CADENA

El compuesto modificador del extremo de cadena puede añadirse directamente a la solución de polímero sin dilución; sin embargo, puede ser beneficioso añadir el compuesto de forma disuelta, tal como en un disolvente inerte (por ejemplo, ciclohexano). La cantidad de compuesto modificador de extremo de cadena añadido a la polimerización varía, dependiendo de la especie de monómero, el agente de acoplamiento, el compuesto modificador de extremo de cadena, las condiciones de reacción y las propiedades finales deseadas, pero es generalmente de 0,05 a 5 equivalentes molares, preferiblemente de 0,1 a 2,0 equivalentes molares, y mucho más preferiblemente 0,2 a 1,5 equivalentes molares, por mol equivalente de metal alcalino en el compuesto iniciador. La reacción de modificación del extremo de la cadena de polímero se puede realizar en un intervalo de temperatura de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de 15 °C a 120 °C e incluso más preferiblemente de 40 °C a 100 °C. No hay limitación para la duración de la reacción de modificación del extremo de la cadena. Sin embargo, con respecto a un proceso de polimerización económico, por ejemplo, en el caso de un procedimiento de polimerización por lotes, la reacción de modificación del extremo de la cadena se detiene normalmente de aproximadamente 5 a 60 minutos después de la adición del modificador.

El método para preparar el compuesto macromolecular modificado de acuerdo con la presente invención comprende al menos la siguiente etapa (i) y opcionalmente las etapas (ii) y/o (iii). Etapa (i): Hacer reaccionar el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano como se representa por las Fórmulas 4, 4a, 4b, 4c, 5, 5a, 5b o 5c (cada fórmula como se ha descrito anteriormente), y preferiblemente por la Fórmula 4a o 5a, donde R³, R⁴, R⁵, R⁶, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ y R²⁷ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈) y donde q es 1 y r es 2, con uno o más tipos de monómero, y preferiblemente monómeros seleccionados de butadieno, estireno, isopreno, alfa metil-estireno y combinaciones de los mismos, en un disolvente de polimerización para formar una Composición A. Los disolventes de polimerización adecuados incluyen disolventes no polares alifáticos y no polares aromáticos, preferiblemente hexano, heptano, butano, pentano, isopar, ciclohexano, tolueno y benceno. Etapa opcional (ii): hacer reaccionar la Composición A con al menos un tipo de agente de acoplamiento seleccionado del grupo que consiste en los siguientes: SnCl₄, (R₁)₃SnCl, (R₁)₂SnCl₂, R₁SnCl₃, SiCl₄, (R₁)₃SiCl, (R₁)₂SiCl₂, R₁SiCl₃, Cl₃Si-SiCl₃, Cl₃Si-O-SiCl₃, Cl₃Sn-SnCl₃, Cl₃Sn-O-SnCl₃. Sn(OMe)₄, Si(OMe)₄, Sn(OEt)₄ and Si(OEt)₄. Etapa opcional (iii): Hacer reaccionar el polímero resultante, es decir, una de las Composiciones A y B, con al menos un tipo de compuesto modificador del extremo de cadena de Fórmula 6, incluyendo compuesto de Fórmula 7 y Fórmula 8, para formar el polímero modificador del

60

- extremo de cadena, es decir, el compuesto macromolecular modificado. En la etapa opcional (iii), la reacción de polimerización se termina por adición de un agente de protonación. Como agente de protonación en la presente invención, pueden usarse uno o más compuestos capaces de transferir un protón y desactivar así el extremo de la cadena polimérica viva, tal como agua, ácidos orgánicos (por ejemplo ácidos carboxílicos), ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico) y alcoholes (por ejemplo metanol). Preferiblemente, se utiliza metanol como agente de protonación. El agente de protonación también produce residuos metálicos orgánicos derivados del compuesto iniciador de polimerización, a partir de compuestos modificadores de extremo de cadena o de extremos de cadenas de polímeros metalizados menos reactivos y por lo tanto menos peligrosos.
- 10 En una realización preferida, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano se hace reaccionar en primer lugar con monómeros para formar polímeros vivos alfa-modificados (etapa (i)). Algunos de estos compuestos macromoleculares se hacen reaccionar opcionalmente con uno o más agentes de acoplamiento para formar uno o más compuestos macromolecular modificados ramificados (etapa opcional (iia)). En la etapa (ii), algunos o todos los polímeros vivos alfa-modificados se hacen reaccionar con el compuesto modificador del extremo de cadena para formar compuestos macromoleculares modificados lineales.
- 15 En una realización, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano es el compuesto de Fórmula 4a, 4b o 4c.
- 20 En una realización, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano es el compuesto de Fórmula 5a, 5b o 5c.
- En una realización, el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano es el compuesto de Fórmula 4a o 5a.
- 25 En otra realización, el agente de acoplamiento se selecciona de los siguientes: SnCl_4 , $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$, $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$, R_1SnCl_3 , SiCl_4 , $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$, $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$, R_1SiCl_3 , $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$ y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de agentes de acoplamiento de alcóxido de estaño y silicio incluyen: $\text{Sn}(\text{OMe})_4$, $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ y $\text{Si}(\text{OEt})_4$.
- 30 En una realización adicional, el compuesto modificador del extremo de cadena es el compuesto de Fórmula 7, donde M^1 es un átomo de silicio; R^2 , R^7 , R^8 y R^9 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) e Y es divalente y es alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$).
- En una realización adicional, el compuesto modificador del extremo de cadena es el compuesto de Fórmula 7, donde M^1 es un átomo de estaño; R^2 , R^7 , R^8 y R^9 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) e Y es divalente y es alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$).
- 35 En una realización adicional, el compuesto modificador del extremo de cadena es el compuesto de Fórmula 8, donde M^1 es un átomo de silicio; R^2 , R^7 , R^8 y R^{11} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) e Y es divalente y es alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$).
- 40 En una realización adicional, el compuesto modificador del extremo de cadena es el compuesto de Fórmula 8, donde M^1 es un átomo de estaño; R^2 , R^7 , R^8 y R^{11} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) e Y es divalente y es alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$).
- 45

MONÓMEROS

- Como se ha descrito anteriormente, la cadena polimérica de dieno elastomérica P comprende unidades monoméricas derivadas de al menos uno de butadieno, isopreno, estireno y alfa-metilestireno. Sin embargo, los monómeros útiles en la preparación de los compuestos macromoleculares modificados incluyen generalmente olefinas conjugadas y olefinas seleccionadas de α -olefinas, olefinas internas, olefinas cíclicas, olefinas polares y diolefinas no conjugadas, y la cadena polimérica de dieno elastomérica P pueden comprender unidades monoméricas derivadas de tales monómeros. Dichos monómeros también pueden dar como resultado otros polímeros modificados o no modificados que pueden así estar presentes en las composiciones de polímero primera y segunda de la presente invención. Los monómeros insaturados conjugados adecuados son preferiblemente dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, preferiblemente, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclooctadieno. Las olefinas preferidas son α -olefinas C_{2-20} , incluyendo, pero sin limitación, α -olefinas macromoleculares de cadena larga, más especialmente un compuesto de vinilo aromático. Los compuestos de vinilo aromáticos preferidos son estireno, incluyendo estireno sustituido con alquilo C_{1-4} , tales como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -
- 50
- 55
- 60

metilestireno y estilbena, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinil bencil dimetilamina, (4-vinilbencil)dimetil aminoetil éter, N,N-dimetilaminoetil estireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, y mezclas de los mismos. Las olefinas polares adecuadas incluían acrilonitrilo, metacrilatos, metilmetacrilato. Las olefinas no conjugadas adecuadas incluyen diolefina C₄₋₂₀, especialmente norbornadieno, etilidenonorborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno, divinilbenceno incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno y mezclas de los mismos. Los dienos conjugados preferidos incluyen butadieno, isopreno y ciclopentadieno, y las α -olefinas aromáticas preferidas incluyen: estireno y 4-metilestireno.

POLIMERIZACIÓN

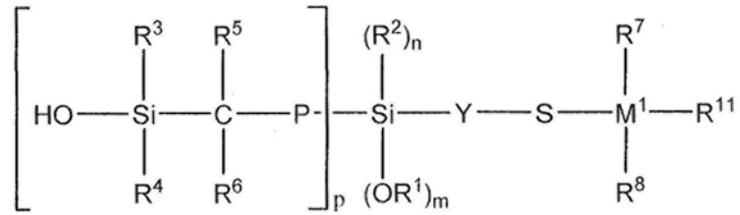
10

La información general sobre las tecnologías de polimerización incluyendo los compuestos iniciadores de la polimerización; compuestos coordinadores polares y aceleradores, cada uno para aumentar la reactividad del iniciador, para organizar aleatoriamente los compuestos de vinilo aromático, para organizar aleatoriamente las unidades de 1,2-polibutadieno o 1,2-poliisopreno o 3,4-poliisopreno introducidas en la cadena polimérica; las cantidades de cada compuesto; monómero(s); y condiciones adecuadas del proceso se describen en el documento WO 2009/148932, incorporado en su totalidad en el presente documento por referencia. Las polimerizaciones en solución tienen lugar normalmente a presiones más bajas, preferiblemente por debajo de 10 MPa, preferiblemente en un intervalo de temperatura de 0 a 120 °C. La polimerización se realiza generalmente bajo condiciones de polimerización discontinua, continua o semicontinua. El proceso de polimerización se realiza preferiblemente 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 ejemplos de compuestos coordinadores polares preferidos y de aceleradores se enumeran en el documento WO 2009/148932.

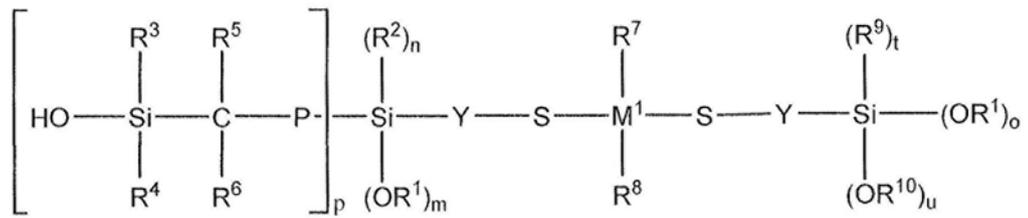
25 COMPUESTOS MACROMOLECULARES MODIFICADOS

Los compuestos macromoleculares modificados ejemplares (es decir, compuestos macromoleculares alfa-modificados/omega-modificados) se representan por las siguientes Fórmulas P1 a P6 y aductos de base Lewis de los mismos:

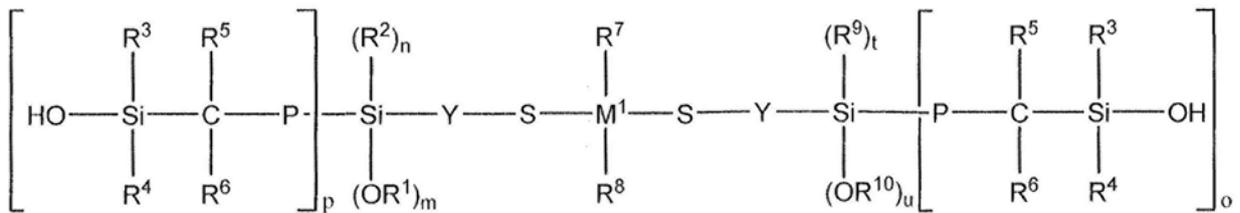
30



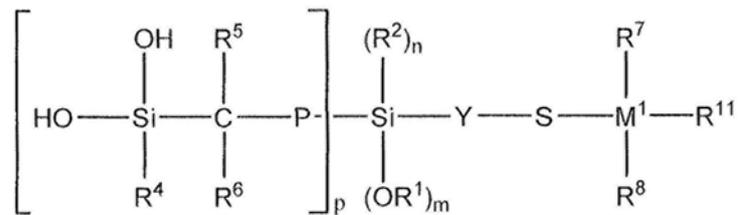
(Fórmula P1),



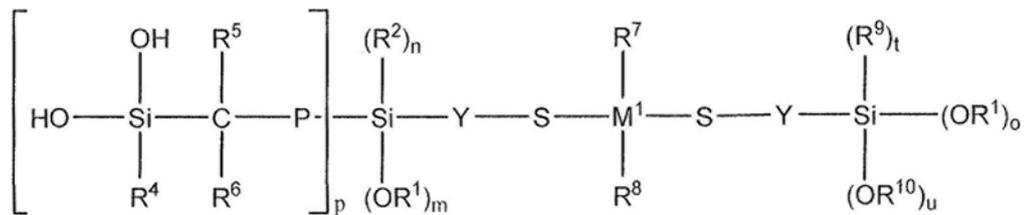
(Fórmula P2),



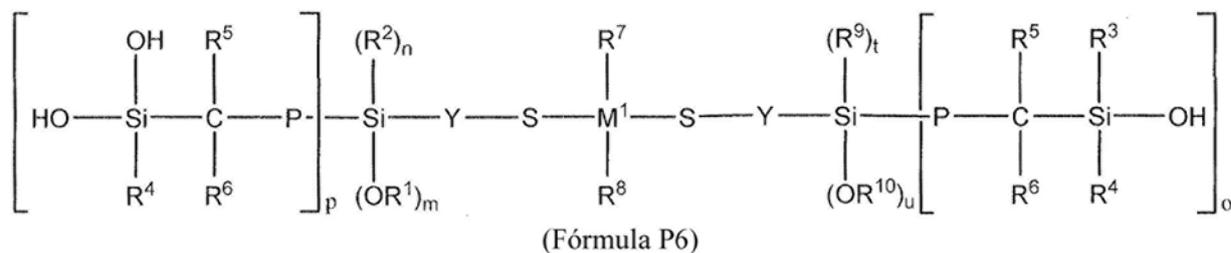
(Fórmula P3)



(Fórmula P4),



(Fórmula P5),



En las fórmulas anteriores, P es una cadena polimérica que comprende unidades monoméricas derivadas de al menos uno de los siguientes grupos monoméricos: butadieno, isopreno, estireno y alfa-metilestireno, variando el número de unidades monoméricas por macromolécula de normalmente 10 a 50.000, preferiblemente de 20 a 40.000; y los grupos de sustituyentes son como se han definido en general para la Fórmula 1 anterior.

En una realización preferida, M¹ es un átomo de estaño; Y es divalente y es alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ y R⁶ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); y R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); y R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de -OH y alquilo (C₁-C₁₈); p y o se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; m y u se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; n y t se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 0 y 1.

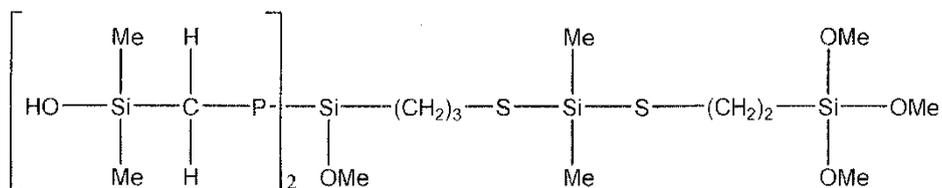
En una realización preferida, M¹ es un átomo de silicio; Y es divalente y es alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ y R⁶ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); y R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); y R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de -OH y alquilo (C₁-C₁₈); p y o se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; m y u se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; n y t se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 0 y 1.

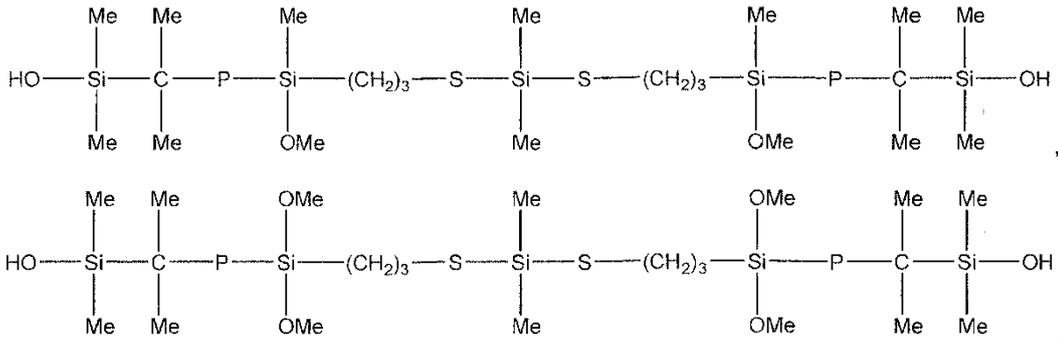
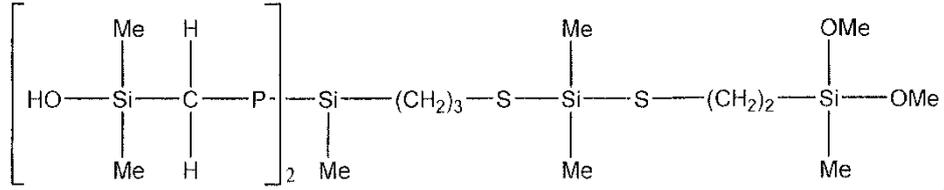
En una realización preferida, M¹ es un átomo de estaño; Y es divalente y es alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ es hidrógeno y R⁶ se selecciona de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); y R³, R⁴, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); y p y o se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; m y u se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; n y t se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 0 y 1.

En una realización preferida, M¹ es un átomo de silicio; Y es divalente y es alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ es hidrógeno y R⁶ se selecciona de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); y R³, R⁴, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); y p y o se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; m y u se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; n y t se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 0 y 1.

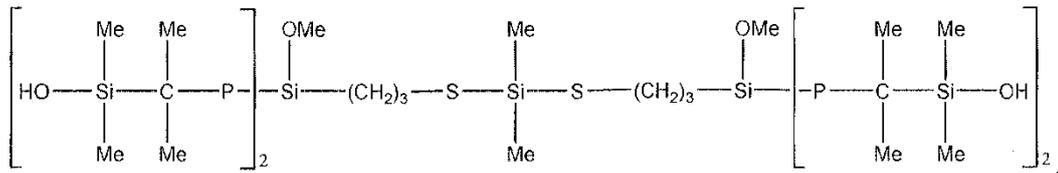
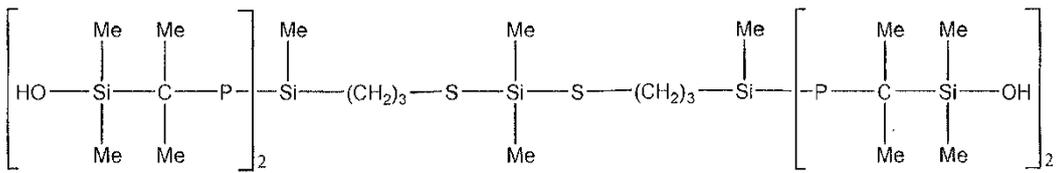
De las Fórmulas P1 a P6 enumeradas anteriormente, se prefieren las Fórmulas P1, P2 y P3.

Los compuestos macromoleculares modificados preferidos específicos incluyen los siguientes (y sus aductos de base de Lewis correspondientes):

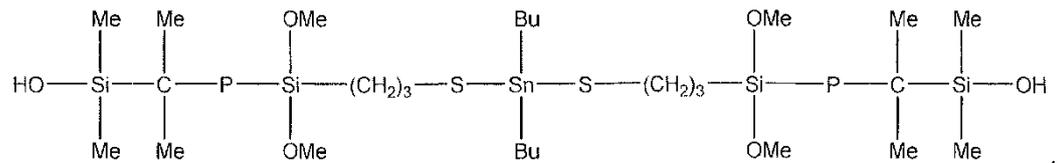
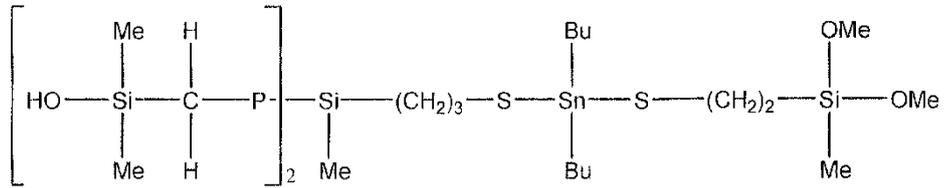
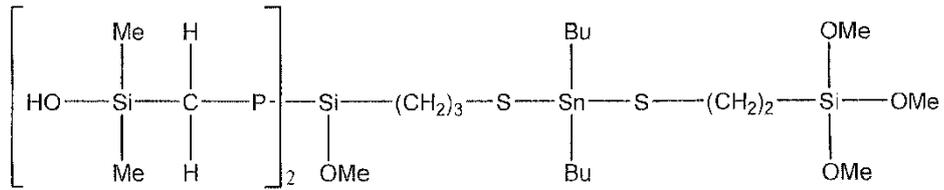




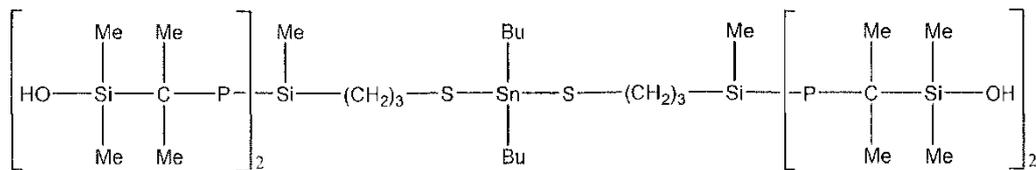
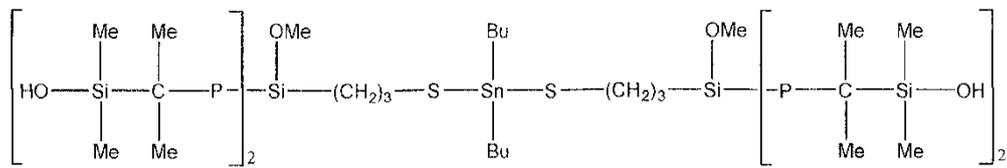
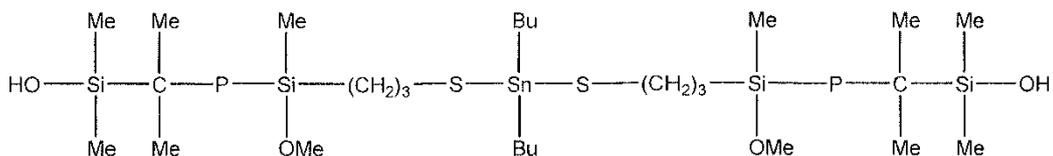
5



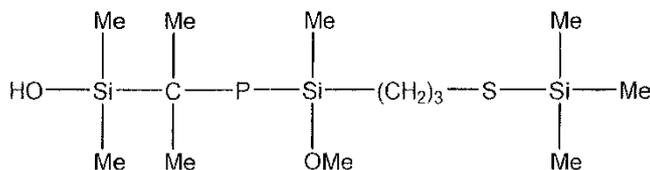
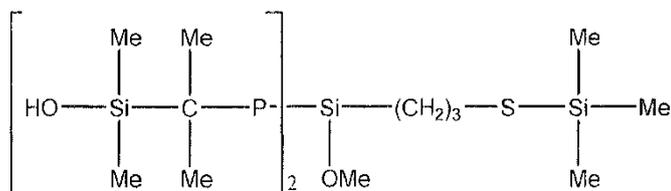
10



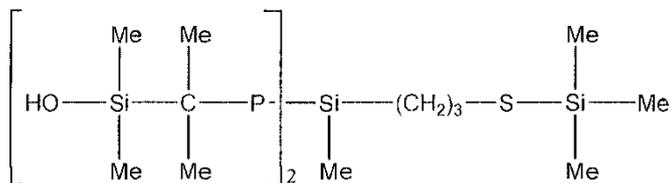
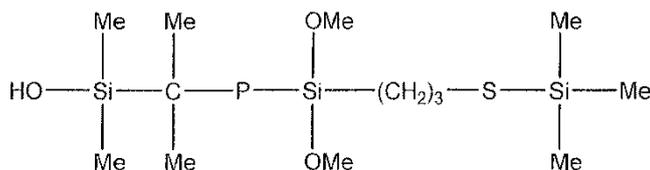
15



5

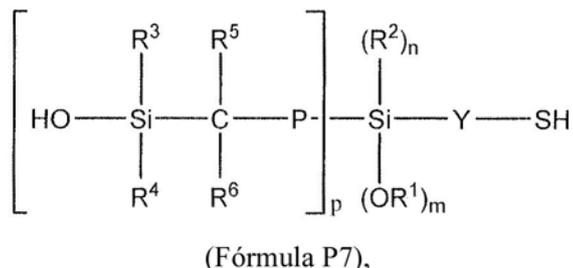


10



- 15 Aunque sin desear quedar ligado a la teoría, se cree que cada uno de los grupos trihidrocarbilsililo, incluyendo trialkilsililo, triaralkilsililo y triarilsililo; trihidrocarbilestannilo, incluyendo trialkilestannilo, triaralkilestannilo y triarilestannilo; dihidrocarbilsilendiilo, incluyendo dialkilsilendiilo, diaralkilsilendiilo y diarilsilendiilo; dihidrocarbilestannendiilo, incluyendo dialkilestannendiilo, diaralkilestannendiilo y diarilestannendiilo en las Fórmulas P1, P2, P3, P4, P5 y P6 funciona como un grupo protector, que impide una reacción posterior no deseada.
- 20 Estos grupos "protectores", (-Si⁷R⁸R¹¹), (-Sn⁷R⁸R¹¹), (-Si⁷R⁸-) y (-Sn⁷R⁸-), pueden eliminarse por exposición a un compuesto que contiene grupos -OH, tales como agua, alcoholes, ácidos aniónicos o ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácidos carboxílicos), formando de este modo un grupo tiol (-SH) "no protegido". Tales condiciones están típicamente presentes durante la vulcanización. Dependiendo de las condiciones de "tratamiento" del polímero, pueden estar presentes tanto los polímeros modificados no protegidos como

protegidos. Por ejemplo, la separación por vapor de una solución polimérica que contiene la macromolécula modificada de Fórmula P1, P2, P3, P4, P5 y P6 eliminará un cierto porcentaje de los grupos trihidrocarbilo protegidos, incluyendo los grupos triaralkilo, triaralkilo o triarilsililo, dando como resultado el grupo tiol (-SH) desprotegido y formando un cierto porcentaje de compuestos de Fórmula P7 (incluyendo aductos de base de Lewis):



donde

10

los grupos de sustituyentes son como se han definido en general para la Fórmula 1 anterior y el número de unidades monoméricas por macromolécula varía de normalmente 10 a 50.000 g/mol, preferiblemente de 20 a 40.000 g/mol.

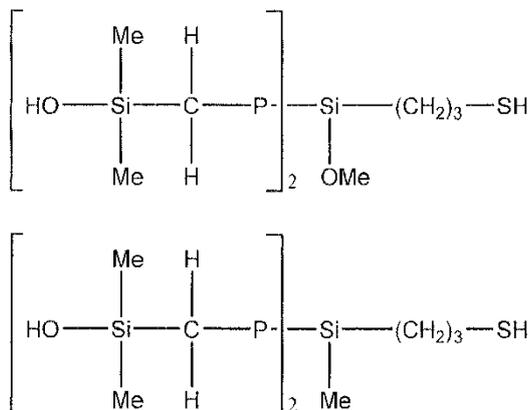
En una realización preferida, Y es divalente y es alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ y R⁶ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); y R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de -OH y alquilo (C₁-C₁₈); p se selecciona de un número entero de 1 y 2; m se selecciona de un número entero de 1 y 2; n se selecciona de un número entero de 0 y 1.

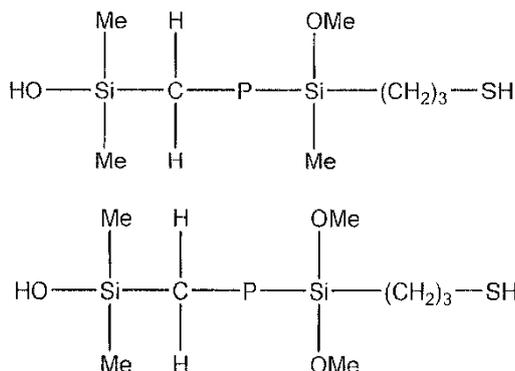
En una realización preferida, Y es divalente y es alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ se selecciona de hidrógeno y R⁶ se selecciona de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); y R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); y p se selecciona de un número entero de 1 y 2; m se selecciona de un número entero de 1 y 2; n se selecciona de un número entero de 0 y 1.

El porcentaje de grupos tiol puede ser muy diferente, dependiendo de la estructura del grupo R en los restos (-SiⁱR⁷R⁸R¹¹), (-SnⁱR⁷R⁸R¹¹), (-SiⁱR⁷R⁸-) y (-SnⁱR⁷R⁸-) del compuesto macromolecular de Fórmula 1, las Realizaciones 1 y 2 y Fórmulas P1 a P6. Como alternativa, se puede usar un procedimiento de tratamiento sin agua para la preparación de los compuestos macromoleculares modificados.

Los compuestos macromoleculares modificados preferidos específicos basados en la Fórmula 7 incluyen los siguientes (y sus aductos de base de Lewis correspondientes):

35





- 5 El compuesto macromolecular alfa-modificado resultante comprende uno o más grupos silanol, típicamente en una cantidad total de 0,0001 a 1,50 mmol/gramos de polímero (cantidad total de polímero obtenido en la reacción de polimerización), preferiblemente de 0,0005 a 0,9 mmol/gramos, y más preferiblemente de 0,0010 a 0,5 mmol/gramos, e incluso más preferiblemente de 0,0020 a 0,1 mmol/gramos de polímero.
- 10 El compuesto macromolecular alfa-modificado resultante comprende preferiblemente grupos sulfuro, y los grupos sulfuro comprenden típicamente grupos protectores trihidrocarbilsililo o dihidrocarbilo y grupos tiol en una cantidad total de 0,0001 a 0,50 mmol/gramos de polímero (cantidad total de polímero obtenido en la reacción de polimerización), preferiblemente de 0,0005 a 0,30 mmol/gramos, y más preferiblemente de 0,0010 a 0,20 mmol/gramos, e incluso más preferiblemente de 0,0020 a 0,10 mmol/gramos de polímero. En otra realización, los
- 15 grupos sulfuro están presentes en una cantidad que varía de 0,0001 a 0,50 mmol/gramos de polímeros, preferiblemente que varía de 0,0005 a 0,30 mmol/gramos, y más preferiblemente que varía de 0,0010 a 0,20 mmol/gramos, e incluso más preferiblemente que varía de 0,0020 a 0,10 mmol/gramos de polímero. En otra realización, los grupos tiol están presentes en una cantidad que varía de 0,0001 a 0,50 mmol/gramos de polímeros, preferiblemente que varía de 0,0005 a 0,30 mmol/gramos, y más preferiblemente que varía de 0,0010 a 0,20
- 20 mmol/gramos, e incluso más preferiblemente que varía de 0,0020 a 0,10 mmol/gramos de polímero.

Para la mayoría de las aplicaciones, el compuesto macromolecular modificado es preferiblemente un homopolímero derivado de una diolefina conjugada, un copolímero derivado de un monómero de diolefina conjugada con un monómero de vinilo aromático y/o un terpolímero de uno o dos tipos de diolefinas conjugadas con uno o dos tipos de

25 compuestos vinílicos aromáticos.

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 "enlaces vinílicos") de la porción de diolefina de conjugación del polímero elastomérico, para la mayoría de las aplicaciones el contenido de enlace vinílico es preferiblemente del 10 al 90 %

30 en peso, y particularmente preferiblemente del 15 al 80 % en peso (en base al peso total del polímero obtenido en la reacción de polimerización). Si el contenido de enlaces vinílicos en un polímero es menor del 10 % en peso, el producto resultante puede tener una resistencia inferior al deslizamiento en húmedo. Si el contenido de vinilo en el polímero elastomérico excede el 90 % en peso, el producto puede presentar resistencia a la tracción comprometida y resistencia a la abrasión y una pérdida de histéresis relativamente grande.

35 Aunque no existen unas limitaciones específicas con respecto a la cantidad de monómero de vinilo aromático usado en el compuesto macromolecular modificado, en la mayoría de aplicaciones los monómeros de vinilo aromáticos constituyen del 5 al 60 %, en peso del contenido monomérico total, y más preferiblemente del 10 al 50 % en peso (en base al peso total del polímero). Los valores de menos del 5 % en peso pueden conducir a la reducción de las propiedades de deslizamiento en húmedo, de resistencia a la abrasión, y de resistencia a la tracción; mientras que los valores de más del 60 % en peso pueden conducir a un aumento de pérdida de histéresis. El compuesto macromolecular modificado puede ser un copolímero de bloques o aleatorio, y preferiblemente el 40 % en peso o más de las unidades de compuesto de vinilo aromático están unidas por separado, y el 10 % en peso o menos son "bloques" en los que ocho o más compuestos vinílicos aromáticos se unen sucesivamente. Los copolímeros que

40 están fuera de este intervalo presentan a menudo una histéresis aumentada. La longitud de unidades de vinilo aromático unidas sucesivamente puede medirse por un método de ozonólisis-cromatografía de permeación en gel desarrollado por Tanaka et al. (Polymer, Vol. 22, Páginas 1721-1723 (1981)).

45

Aunque esto depende del polímero específico y del uso final deseado, los compuestos macromoleculares

50 modificados de la presente invención, en la forma obtenida a partir de la reacción de polimerización, tienen preferiblemente una viscosidad Mooney (ML 1+4, 100 °C, según se mide de acuerdo con ASTM D 1646 (2004)) en el

intervalo de 0 a 150, preferiblemente de 0 a 100, y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 100, según se determina usando un instrumento Monsanto MV2000. Si la viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C) del polímero es más de 150 MU, la procesabilidad (incorporación de carga y acumulación de calor en el mezclador interno, la banda del laminador, la velocidad de extrusión, el hinchamiento del troquel de extrusión, la suavidad, etc.) es probable que se vea afectada negativamente debido a que la maquinaria de composición utilizada por los fabricantes de neumáticos no está diseñada para manejar tales grados de caucho Mooney, y el coste de procesamiento aumenta. En algunos casos, una viscosidad Mooney (ML 1+4, 100 °C) de menos de 20 puede no ser preferida debido al aumento de la pegajosidad y el flujo en frío del polímero elastomérico no reticulado, lo que da como resultado una manipulación difícil, una resistencia verde baja y una mala estabilidad dimensional durante el almacenamiento. En algunos casos adicionales, cuando se usan los polímeros modificados como un suavizante, compatibilizador o auxiliar de procesamiento en formulaciones poliméricas, puede preferirse una viscosidad Mooney (ML 1+4, 100 °C) de menos de 20 °C.

La distribución de peso molecular preferida de los compuestos macromoleculares modificados, obtenida a partir de la reacción de polimerización, representada por la relación del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número (M_w/M_n), varía de 1,0 a 10,0, preferiblemente de 1,1 a 8,0 y más preferiblemente de 1,2 a 4,5.

COMPOSICIÓN REACTIVA

En una realización preferida, la primera composición polimérica, que comprende al menos un compuesto macromolecular modificado de la invención, se combina y se hace reaccionar con una o más cargas seleccionadas de sílice, carga de fase doble carbono-sílice, negro de humo, carga de nano-tubos de carbono, lignina, carga de vidrio, silicatos estratificados, tal como magadiita, que comprende, en algunas realizaciones preferidas sílice como componente de carga principal y agente de vulcanización y, opcionalmente, componentes adicionales, incluyendo, pero sin limitación, auxiliares de procesamiento, aceites, agentes de vulcanización, agentes de acoplamiento de silano y polímeros elastoméricos no reticulados no modificados, formando así una segunda composición polimérica que comprende la carga.

La primera composición polimérica comprende al menos un compuesto macromolecular modificado y, opcionalmente, uno o ambos de los siguientes (i) aceite (que da como resultado lo que se suele denominar polímero extendido de aceite) y (ii) un polímero que no es idéntico a los compuestos macromoleculares modificados de acuerdo con la invención. Los polímeros que no son idénticos a los compuestos macromoleculares modificados se pueden subproducir en el proceso de preparación del compuesto macromolecular modificado (véase anteriormente) y pueden derivar de la mezcla de uno o más compuestos macromoleculares modificados (por ejemplo, en la forma que se obtuvo después de la polimerización) en solución con otra solución de polímeros que no contiene uno o más compuestos macromoleculares de la presente invención, seguido de la eliminación del solvente. La primera composición polimérica comprende, preferiblemente, al menos el 20 % en peso de los compuestos macromoleculares modificados de la invención, más preferiblemente al menos el 30 % en peso e incluso, más preferiblemente, al menos el 45 % en peso, basándose en el polímero total contenido en la composición. La porción restante del polímero en la composición polimérica es un polímero no modificado o un polímero modificado de un modo diferente al de la invención. Ejemplos de polímeros no modificados preferidos se enumeran en el documento WO 2009/148932 e incluyen preferiblemente copolímero de estireno-butadieno, cauchos naturales, poliisopreno y polibutadieno. Es deseable que los polímeros no modificados tengan una viscosidad Mooney (ML1 + 4, 100 °C medida de acuerdo con la norma ASTM D 1646 (2004), como se ha analizado anteriormente) en el intervalo de 20 a 200, preferiblemente de 25 a 150.

ACEITES

Se pueden aceites junto con los compuestos macromoleculares modificados no reticulados para reducir los valores de la viscosidad de Mooney, o para mejorar la procesabilidad de las primeras composiciones poliméricas y las propiedades de rendimiento de las segundas composiciones poliméricas (vulcanizadas).

Se pueden añadir uno o más aceites al polímero antes del final del proceso de preparación para el compuesto macromolecular modificado y/o como un componente separado de la primera o la segunda composición polimérica. 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, pero sin limitación, MES (solvato de extracción leve), TDAE (extracto aromático de destilado tratado), RAE (extracto aromático residual), incluyendo, pero sin limitación, T-RAE y S-RAE, DAE, que incluye T-DAE y NAP (aceites nafténicos ligeros y pesados), incluyendo, pero sin limitación, Nytex 4700, Nytex 8450,

Nytex 5450, Nytex 832, Tufflo 2000, y Tufflo 1200. Además, pueden usarse aceites nativos, incluyendo, pero sin limitación, aceites vegetales, como aceites extendedores. Los aceites representativos también incluyen variaciones funcionalizadas de los aceites mencionados anteriormente, particularmente aceites epoxidados o hidroxilados. Los aceites mencionados anteriormente comprenden concentraciones variables de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos y tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. Los tipos mencionados anteriormente de aceites se han caracterizado (Kautschuk Gummi Kunststoffe, vol. 52, páginas 799-805). En algunas realizaciones, MES, RAE y TDAE son aceites diluyentes para caucho.

AUXILIARES DE PROCESAMIENTO

10 Opcionalmente, se pueden añadir auxiliares de procesamiento a las primeras composiciones poliméricas de la presente invención. Los auxiliares de procesamiento se añaden normalmente para reducir la viscosidad de la primera composición polimérica. 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
15 proceso de extrusión del compuesto de caucho. Se describen auxiliares de procesamiento representativos que pueden usarse opcionalmente como un componente en las primeras composiciones poliméricas de acuerdo con las presentes enseñanzas 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 auxiliares de procesamiento representativos que se pueden usar opcionalmente como un
20 componente en la primera composición de polímero son los siguientes:

- (A) ácidos grasos, incluyendo, pero sin limitación, ácido oleico, prioleno, pristereno y ácido esteárico;
- (B) sales de ácidos grasos, incluyendo, pero sin limitación, Aktiplast GT, PP, ST, T, T-60, 8, F; Deoflow S; Kettlitz
25 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 y auxiliares de procesamiento, incluyendo, pero sin limitación, Aflux 12, 16, 42, 54, 25; Deoflow A, D; Deogum 80; Deosol H; Kettlitz Dispergator DS, KB, OX; Kettlitz-Mediaplast 40, 50, Pertac/GR; Kettlitz-Dispergator SI; Struktol FL y WB 212; y
- 30 (D) agentes de dispersión para rellenos blancos muy activos, incluyendo, pero sin limitación, Struktol W33 y WB42.

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

AGENTES DE ACOPLAMIENTO DE SILANO

En algunas realizaciones, se añade un agente de acoplamiento de silano (usado para la compatibilidad del polímero y las cargas indicadas) a la composición que contiene el compuesto macromolecular modificado como se describe
40 en el presente documento y sílice, silicato estratificado (tal como, pero sin limitación, magadiita) o carga de fase doble de carbono-sílice, que se puede usar como componente de carga. La cantidad típica de un agente de acoplamiento de silano 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, pero sin limitación, Si 230 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, Si 225 $(\text{EtO})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$,
50 A189 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$, Si 69 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$, Si 264 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{SCN}$ y Si 363 $(\text{EtO})\text{Si}((\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ (Evonic Industries AG); y
- (B) silanos monofuncionales, incluyendo, pero sin limitación, Si 203 $(\text{EtO})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_7$, y Si 208 $(\text{EtO})_3\text{-Si-C}_8\text{H}_{17}$.

Se dan ejemplos adicionales de agentes de acoplamiento de silano en el documento WO 2009/148932 e incluyen,
55 pero sin limitación, bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propil)tetrasulfuro, bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propil) disulfuro, bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etil) tetrasulfuro, bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etil)disulfuro, tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propil-N,N-dimetiltiocarbamoilo y tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propilbenzotiazol.

AGENTES DE VULCANIZACIÓN

60 El azufre, los compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre, los sistemas aceleradores de

- azufre y los peróxidos son los agentes vulcanizantes más comunes. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre incluyen, pero sin limitación, ditiomorfolina (DTDM), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT). Los ejemplos de aceleradores de azufre incluyen, pero sin limitación, derivados amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehídoamina, tiazoles, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Los ejemplos de peróxidos usados como agentes de vulcanización incluyen, pero sin limitación, 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 Technolgy 2000).
- 10 Otros ejemplos e información adicional referente a los agentes vulcanizantes se pueden encontrar en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3rd, Ed., (Wiley Interscience, N.Y. 1982), volumen 20, pp. 365-468, (specifically "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" pp. 390-402).
- 15 Si es necesario, se puede usar un acelerador de vulcanización del tipo sulfeno amida, del tipo guanidina o del tipo tiuram junto con un agente de vulcanizante. Opcionalmente, se pueden añadir otros aditivos tales como blanco de zinc, auxiliares de vulcanización, agentes preventivos del envejecimiento, adyuvantes de procesamiento y similares. Habitualmente, se añade un agente vulcanizante a la composición polimérica en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso y, en algunas formas de realización, de 1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Los ejemplos de aceleradores de vulcanización y la cantidad de acelerador añadida en relación al polímero total se proporcionan en el documento WO 2009/148932. Los sistemas aceleradores de azufre pueden o no comprender óxido de cinc. Se usa preferiblemente óxido de cinc como un componente del sistema acelerador de azufre.

25 CARGAS

La segunda composición polimérica de la presente invención incluye al menos una carga, que sirve como un agente de refuerzo. Negro de humo, sílice, carga de doble fase de carbono-sílice, arcilla (silicatos estratificados), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina, nanotubos de carbono, cargas amorfas, tales como cargas a base de partículas de vidrio, cargas a base de almidón, y similares, y combinaciones de los mismos son ejemplos de cargas adecuadas. Los ejemplos de cargas se describen en el documento WO 2009/148932, que se incorpora completamente en el presente documento por referencia. En algunas realizaciones, se emplean el uso combinado de negro de humo y sílice, el uso de cargas de doble fase de carbono-sílice en solitario o el uso combinado de carga de doble fase de carbono-sílice y negro de humo y/o sílice. El negro de humo se fabrica mediante un método de horno y, en algunas realizaciones, se usa una superficie específica de adsorción de nitrógeno de 50-200 m²/g y una absorción de aceite de DBP de 80-200 ml/100 gramos, por ejemplo FEF; negro de humo de las clase HAF, ISAF o SAF. En algunas realizaciones, se utiliza negro de humo de tipo de alto aglomeración. El negro de humo se añade típicamente en una cantidad de 2 a 100 partes en peso, en algunas realizaciones de 5 a 100 partes en peso, en algunas realizaciones de 10 a 100 partes en peso, y en algunas realizaciones de 10 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero elastomérico total.

Los ejemplos de cargas de sílice incluyen, pero sin limitación, sílice de proceso húmedo, sílice de proceso seco, sílice de tipo silicato sintético y combinaciones de los mismos. 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 elastomérica, representando propiedades deseables y una procesabilidad superior. Un diámetro medio de partícula de sílice, en términos de un diámetro de partícula primario, está en algunas realizaciones de 5 a 60 nm, y en algunas realizaciones de 10 a 35 nm. Además, la superficie específica de las partículas de sílice (medidas mediante el método BET) está en algunas realizaciones de 35 a 300 m²/g. Para ejemplos de diámetros de carga de sílice, tamaños de partícula y superficies BET, véase el documento WO 2009/148932. Se añade sílice en una cantidad de 10 a 100 partes en peso, en algunas realizaciones de 30 a 100 partes en peso, y en algunas realizaciones de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Las cargas de sílice se pueden usar en combinaciones con otras cargas incluyendo, pero sin limitación, negro de humo, carga de doble fase de carbono-sílice, arcilla, carbonato de calcio, nanotubos de carbono, carbonato de magnesio y combinaciones de los mismos.

Se pueden añadir juntos negro de humo y sílice, en cuyo caso la cantidad total de negro de humo y sílice añadida es de 30 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Siempre y cuando tales cargas estén dispersadas homogéneamente en la composición elastomérica, las cantidades crecientes (dentro de los intervalos anteriores) dan como resultado composiciones que tienen excelente capacidad de procesamiento por laminación y extrusión y productos vulcanizados que muestran

propiedades favorables de pérdida por histéresis, una mejor resistencia al deslizamiento en húmedo, resistencia a la rodadura y resistencia a la tracción.

La carga de doble fase de carbono-sílice puede usarse independientemente o en combinación con negro de humo y/o sílice de acuerdo con las presentes enseñanzas. La carga de doble fase de carbono-sílice puede presentar los mismos efectos que los obtenidos mediante el uso combinado de negro de humo y sílice, incluso en el caso en que se añade en solitario. La carga de doble fase de carbono-sílice es el denominado negro de humo recubierto con sílice obtenido recubriendo sílice sobre la superficie de negro de humo, y está comercialmente disponible bajo 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. Las cargas de doble fase de carbono-sílice se pueden usar en combinaciones con otras cargas incluyendo, pero sin limitación, negro de humo, carga de doble fase de carbono-sílice, arcilla, carbonato de calcio, nanotubos de carbono, carbonato de magnesio y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se utilizan negro de humo y sílice, ya sea individualmente o en combinación.

Se pueden utilizar cargas de sílice, de negro de humo o de doble fase de negro de humo-sílice, o combinaciones de las mismas, en combinación con cargas naturales que incluyen, pero sin limitación, almidón o lignina.

COMPOSICIÓN POLIMÉRICA

La segunda composición polimérica que comprende carga de acuerdo con la presente invención puede prepararse amasando la primera composición polimérica descrita anteriormente (que contiene al menos un compuesto macromolecular modificado de acuerdo con la invención como se ha definido anteriormente y que incluye las primeras diversidades de composición polimérica que contienen aceite) y polímeros no modificados (incluyendo variedades extendidas de petróleo), cargas (negro de humo, sílice, carga de doble fase de carbono-sílice, etc.), opcionalmente auxiliares de procesamiento, aceites, agentes de acoplamiento de silano, y otros aditivos, en una amasadora a 140 °C a 180 °C, para formar una carga que contiene una segunda composición polimérica.

Como alternativa, se pueden preparar segundas composiciones poliméricas de acuerdo con la presente invención amasando una composición polimérica que contiene ya al menos una de las cargas (por ejemplo, negro de humo, sílice, relleno de doble fase de carbono-sílice, etc.), formadas como resultado del proceso de fabricación del polímero, y opcionalmente auxiliares de procesamiento, aceites, agentes de acoplamiento de silano, cargas (por ejemplo, negro de humo, sílice, carga de doble fase de carbono-sílice, etc.) y otros aditivos en una amasadora a 140 °C a 180 °C para formar una carga que contiene una segunda composición polimérica de "primera fase". La formación de la segunda composición polimérica de "primera fase" puede comprender una o más etapas de mezcla, preferiblemente de 2 a 7 etapas de mezcla.

Después del enfriamiento, se añaden agentes vulcanizantes, tales como azufre, aceleradores de vulcanización, opcionalmente óxido de cinc y similares, a la segunda composición polimérica de "primera fase" que contiene carga mencionada anteriormente, y la mezcla resultante, también denominada segunda composición polimérica de "segunda fase" se mezcla con un mezclador Brabender, un mezclador Banbury o un molino de rodillos abierto para formar la forma deseada, y la mezcla se vulcaniza de 140 °C a 180 °C, para obtener una "composición polimérica vulcanizada" o "composición polimérica elastomérica vulcanizada" en forma de un artículo vulcanizado.

Como alternativa, los agentes vulcanizantes, tales como azufre, aceleradores de vulcanización, opcionalmente óxido de cinc y similares, también se pueden añadir a la primera composición polimérica mencionada anteriormente, y la mezcla resultante se mezcla usando un mezclador Brabender, un mezclador Banbury o un molino de rodillos abierto para formar la forma deseada, y la mezcla se vulcaniza de 140 °C a 180 °C para obtener una "composición polimérica vulcanizada" o "composición polimérica elastomérica vulcanizada" en forma de un artículo vulcanizado.

Las composiciones poliméricas vulcanizadas de la presente invención exhiben baja resistencia a la rodadura, baja acumulación de calor dinámico y rendimiento superior de deslizamiento en húmedo. Como resultado, las composiciones poliméricas de la presente invención son adecuadas para su uso en la preparación de neumáticos, bandas de rodadura, paredes laterales y carcasas de neumáticos, así como otros productos industriales tales como correas, mangueras, amortiguadores de vibración y componentes de calzado.

CADENA POLIMÉRICA P Y POLÍMEROS ADICIONALES

Cuando el compuesto macromolecular modificado de la presente invención se prepara mediante una reacción de polimerización de monómero mediada por un iniciador de polimerización de acuerdo con la Fórmula 4 o la Fórmula 5, se produce la cadena polimérica P. En una etapa de modificación opcional adicional que implica un compuesto de

Fórmula 6, la cadena polimérica P puede modificarse adicionalmente. Si la reacción de polimerización se realiza usando una combinación del iniciador de polimerización de acuerdo con la Fórmula 4 o la Fórmula 5 y un iniciador adicional tal como alquil-litio, por ejemplo butil-litio, la composición polimérica resultante comprende tanto el compuesto o compuestos macromoleculares modificados de la invención como otros polímeros no modificados.

- 5 Los ejemplos de la cadena polimérica P y de los polímeros adicionales incluyen homopolímeros de dienos conjugados, especialmente butadieno o isopreno, y co-y terpolímeros aleatorios o en bloque de al menos un dieno conjugado, especialmente butadieno o isopreno, con al menos un conjugado dieno o con al menos una α -olefina aromática, y especialmente estireno y 4-metilestireno, diolefina aromática, especialmente divinilbenceno. Se prefiere especialmente la copolimerización aleatoria, opcionalmente terpolimerización, de al menos un dieno conjugado con al menos una α -olefina aromática, y opcionalmente al menos una diolefina aromática o α -olefina alifática, y especialmente butadieno o isopreno con estireno, 4-metilestireno y/o divinilbenceno. Adicionalmente, se prefiere especialmente la copolimerización aleatoria de butadieno con isopreno.
- 10 Los ejemplos de cadenas poliméricas adecuadas P y polímeros adicionales incluyen los siguientes: BR - polibutadieno; copolímeros de butadieno/acrilato de alquilo C1-C4; IR - poliisopreno; SBR - copolímeros de estireno/butadieno con contenidos de estireno del 1 al 60, preferiblemente del 10 al 50 por ciento en peso, incluyendo SSBR, donde el polímero se prepara en solución; SIR - copolímeros de estireno/isopreno con contenidos de estireno del 1 al 60, preferiblemente del 10 al 50 por ciento en peso, incluyendo SSIR, donde el polímero se prepara en solución; BRIR - copolímeros de butadieno/isopreno con contenidos de isopreno del 1 al 60, preferiblemente del 10 al 50 por ciento en peso incluyendo BRIR, donde el polímero se prepara en solución; IIR - copolímeros de isobutileno/isopreno; IBR - copolímeros de isopreno/butadieno; NBR - copolímeros de butadieno/acrilonitrilo; HNBR - caucho NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado; y mezclas de estos cauchos; EPDM. El acrónimo "EPDM" representa un copolímero de etileno/propileno/dieno.
- 20 En una realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un polibutadieno.
- 25 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de butadieno/acrilato de alquilo C1-C4.
- 30 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de butadieno/estireno.
- 35 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de butadieno/estireno (SSBR) preparado en solución.
- 40 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de isopreno/estireno (SSIR) preparado en solución.
- 45 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de butadieno/isopreno (BRIR) preparado en solución.
- En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un policloropreno.
- En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un poliisopreno, incluyendo poliisopreno sintético y caucho natural.
- En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un poliestireno.
- 50 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de estireno/butadieno con un contenido unitario de estireno del 1 al 60 por ciento en peso, preferiblemente del 10 al 50 por ciento en peso, en base al peso total del copolímero.
- 55 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de estireno/butadieno con un contenido unitario de 1,2-polibutadieno del 5 al 70 por ciento en peso, preferiblemente del 50 al 70, o del 5 al 25 por ciento en peso, en base al peso total de la fracción unitaria de polibutadieno del copolímero.
- 60 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de estireno/isopreno con un

contenido unitario de 1,2-poliisopreno del 5 al 70 por ciento en peso, preferiblemente del 50 al 70, o del 5 al 25 por ciento en peso, en base al peso total de la fracción unitaria de polibutadieno del copolímero.

5 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de butadieno/isopreno con un contenido unitario de isopreno del 0,1 al 70 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 50 por ciento en peso, en base al peso total del copolímero.

10 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de isobutileno/isopreno. En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un butadieno parcialmente hidrogenado.

10 En otra realización, la cadena polimérica P o polímero adicional es un copolímero de estireno-butadieno parcialmente hidrogenado.

15 APLICACIONES INDUSTRIALES

15 Las composiciones poliméricas reticuladas (vulcanizadas) de la presente invención muestran una acumulación de calor reducida, valores de $\tan \delta$ reducidos a 60 °C, $\tan \delta$ superiores a 0 °C o $\tan \delta$ superiores a -10 °C, y unas propiedades físicas bien equilibradas, incluyendo una o más de las siguientes: resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción, módulo y desgarrar, mientras que los compuestos que comprenden los polímeros no reticulados
20 (compuestos anteriores a la vulcanización) mantienen buenas características de procesamiento. Las composiciones no reticuladas son útiles para la preparación de bandas de rodadura que presentan una resistencia a la rodadura inferior, un agarre en mojado superior, un agarre en hielo superior y una acumulación de calor inferior, manteniendo unas buenas propiedades de desgaste.

25 La presente invención también proporciona un artículo que comprende por lo menos un componente formado a partir de una composición de acuerdo con la presente invención. En algunas realizaciones, el artículo es un neumático. En algunas realizaciones, el artículo es una banda de rodadura. En algunas realizaciones, el artículo es una pared lateral de neumático. En algunas realizaciones, el artículo es una pieza de automóvil. En algunas realizaciones, el artículo es un componente de calzado. En algunas realizaciones, el artículo de la invención es una correa, una junta,
30 un sello o una manguera.

Para la producción de neumáticos de vehículos, los siguientes polímeros son de particular interés para su uso en la composición polimérica: caucho natural; SBR en emulsión y cauchos SBR en solución con una temperatura de transición vítrea superior a -50 °C; caucho de polibutadieno con alto contenido unitario de cis-1,4 (>90 %), tal como
35 se obtiene utilizando catalizadores a base de níquel, cobalto, titanio, vanadio, gadolinio o neodimio; y caucho de polibutadieno con un contenido en vinilo del 0 al 75 %; y combinaciones de los mismos.

Además, para la fabricación de neumáticos de vehículos, los siguientes polímeros son de especial interés para su uso en la composición polimérica: caucho de polibutadieno con un alto contenido unitario de trans-1,4 (>75 %) o
40 SBR que contiene, por ejemplo, entre el 5 y el 45 % en peso de estireno y un alto contenido en trans-1,4-polibutadieno (>75 %) de la fracción de polibutadieno del copolímero (cada tipo de polímero, SBR o BR, puede obtenerse con uno o más compuestos iniciadores que comprenden compuestos de metales alcalinotérreos, tal como se describe en las Patentes de Estados Unidos N.º
45 6.693.160; 6.627.715; 6.489.415; 6.103.842; 5.753.579; 5.086.136; y 3.629.213, cada una de las cuales se incorpora por la presente 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 la Publicación de Solicitud de Patente N.º 20030065114, cada una de las cuales se incorpora por la presente en el presente documento por referencia en su totalidad; o usando catalizadores a base de vanadio, tal como se describe en la Solicitud de Patente Europea N.º 1367069; la Solicitud de Patente Japonesa n.º 11301794 y la Patente de
50 Estados Unidos N.º 3951936, cada una de las cuales se incorpora por la presente en el presente documento por referencia en su totalidad; o usando catalizadores a base de neodimio, tal como se describe en las Solicitudes de Patente Europeas N.º EP0964008 y EP0924214 y en las Patentes de Estados Unidos N.º 6.184.168; 6.018.007; 4931376; 5.134.199 y 4.689.368, cada una de las cuales se incorpora por la presente en el presente documento por referencia en su totalidad).

55 Las composiciones de la presente invención también pueden usarse para formar poliestireno de alto impacto (HIPS) y copolímero de acrilonitrilo-estireno modificado con butadieno (ABS). Por ejemplo, véase el documento WO 2009/148932, incorporado en el presente documento por referencia.

60 DEFINICIONES

A lo largo de esta memoria descriptiva, los átomos en las fórmulas químicas están abreviados con su símbolo elemental usual, por ejemplo, C = carbono, N = nitrógeno, O = oxígeno, Si = silicio, S = azufre, H = hidrógeno. Como excepción, la letra P representa una cadena polimérica de dieno elastomérica como se define en el presente documento.

5

La expresión "compuesto macromolecular modificado lineal" (o compuesto macromolecular alfa-modificado/omega-modificado) se refiere a un compuesto que se forma cuando una molécula de polímero vivo alfa-modificada reacciona (termina) con un equivalente de agente modificador del extremo de cadena. El compuesto macromolecular modificado lineal comprende grupos o restos polares definidos en el extremo alfa (grupo silanol derivado de un compuesto iniciador de polimerización de amino silano protegido con amina) y en el extremo omega (grupo derivado de un agente modificador del extremo de cadena de sulfanilsilano) de la molécula polimérica. El término "alfa-modificado" se refiere a la modificación del polímero en el extremo alfa con un compuesto iniciador de polimerización de amino silano como se describe en el presente documento.

10

15

La expresión "compuesto macromolecular modificado ramificado" (o compuesto macromolecular alfa-modificado/modificado ramificado) se refiere a un compuesto que se forma cuando al menos dos moléculas de polímero vivo (siendo al menos una de las dos moléculas de polímero alfa-modificadas) reaccionan (terminan) con un equivalente de agente modificador del extremo de cadena. Un "compuesto macromolecular modificado ramificado" comprende al menos dos cadenas poliméricas unidas al punto de acoplamiento en sus posiciones del extremo de cadena omega, mientras que al menos una de las cadenas unidas comprende al menos un grupo silanol (grupo derivado de un compuesto iniciador de polimerización de amino silano) en la posición alfa. Este punto de acoplamiento también se denomina "posición protegida central". En un compuesto macromolecular modificado ramificado, un grupo polar derivado de un compuesto iniciador de polimerización de amino silano está situado en el extremo "libre" de al menos un extremo de cadena polimérica (o al menos un brazo polimérico), por lo tanto, no en el extremo de cadena polimérica (o brazo polimérico) acoplado a la posición protegida central. Los grupos polares (derivados de un compuesto iniciador de acuerdo con la invención) pueden estar presentes, o no, en cada extremo libre.

20

25

30

El iniciador de polimerización de amino silano de Fórmula 4 o 5 reacciona con monómeros para formar un polímero vivo "alfa-modificado con amino-silano". La reacción de al menos dos moléculas de polímero vivo (comprendiendo al menos una de ellas un grupo amino silano del extremo alfa del compuesto macromolecular) con un equivalente de agente modificador del extremo de cadena da como resultado un compuesto macromolecular modificado ramificado. Aquí, el compuesto macromolecular "alfa-modificado" (un compuesto macromolecular alfa-modificado vivo en reacción) está unido a un átomo de silicio derivado del compuesto modificador del extremo de cadena. La reacción de una "molécula de polímero vivo alfa-modificado" con un compuesto modificador del extremo de cadena de Fórmula 6 da como resultado un compuesto macromolecular modificado lineal. Aquí, el compuesto macromolecular "alfa-modificado" (un compuesto macromolecular alfa-modificado vivo en reacción) está unido a través de una valencia en un átomo de silicio, cada uno derivado del compuesto modificador del extremo de cadena.

35

40

Como se ha analizado anteriormente, la expresión "compuesto macromolecular modificado lineal" se denomina también un "compuesto macromolecular alfa-modificado/omega-modificado" para indicar que la macromolécula está modificada en su (primer) extremo alfa con un resto derivado de un compuesto iniciador de polimerización de amino silano, y también en su (último) extremo omega con un resto derivado del compuesto modificador del extremo de cadena. La expresión "compuesto macromolecular modificado ramificado" se denomina también como un "compuesto macromolecular alfa-modificado/ramificado modificado" para indicar que la macromolécula está modificada en su (primer) extremo alfa con un resto derivado de un compuesto iniciador de amino silano, y también dentro de su cadena por un resto derivado del compuesto modificador del extremo de cadena, para formar un punto de ramificación. En este caso, el agente modificador del extremo de la cadena comprende más de un grupo reactivo capaz de reaccionar con cadenas poliméricas vivas "alfa-modificadas". Los "compuestos macromoleculares modificados lineales" y los "compuestos macromoleculares alfa-modificados/modificados ramificados" se ponen en contacto con un agente de protonación para terminar la reacción de polimerización. El uso del agente de protonación proporciona la estructura de los grupos polares derivados del iniciador de polimerización de amino silano y del compuesto modificador del extremo de la cadena. Por ejemplo, la amina presente en el grupo alfa-amino-silano del compuesto macromolecular modificado se elimina, dando lugar a la formación de un compuesto macromolecular modificado con alfa-silanol. Como se ha analizado anteriormente, una posición dentro del polímero resultante de la reacción de un agente modificador del extremo de cadena con al menos dos cadenas poliméricas vivas aniónicas (o compuestos macromoleculares vivos alfa-modificados) se denomina "protección central" o "posición protegida central" y se encuentra dentro del compuesto macromolecular ramificado alfa-modificado.

45

50

55

60

Se observa que los compuestos macromoleculares utilizados para la preparación de compuestos macromoleculares modificados ramificados o compuestos macromoleculares modificados lineales pueden contener ya ramas de

cadena polimérica. Dichas ramificaciones de cadena polimérica pueden formarse antes de la reacción de acoplamiento y antes de la reacción de modificación del extremo de la cadena. Por ejemplo, tales ramas poliméricas pueden formarse en el transcurso del proceso de polimerización de monómeros, o pueden formarse después de poner en contacto el polímero vivo con bases de Lewis, tal como se usan como un agente aleatorizador o como un acelerador de la velocidad de polimerización. Dichas ramas poliméricas también pueden formarse en el curso de las reacciones de transferencia de cadena, iniciadas a través de la presencia de un iniciador de polimerización de amino silano, moléculas precursoras del iniciador de polimerización de amino silano. Se observa además que los puntos de ramificación en compuestos macromoleculares que no contienen "protecciones centrales" también pueden formarse cuando se forma un radical en una posición de un compuesto macromolecular, como resultado de la exposición a radiación UV o exposición a temperatura elevada. Una macromolécula que contiene un radical libre puede reaccionar con otra cadena polimérica que conduce a la formación de enlaces carbono-carbono intercatenarios. Las expresiones "compuestos macromoleculares modificados lineales" y "compuestos macromoleculares modificados ramificados" no excluyen la presencia de ramas formadas por estas reacciones secundarias ocasionales analizadas y la presencia de ramas formadas a través del uso de agentes de acoplamiento como se describe en el presente documento. Por ejemplo, pueden formarse ramas cuando se añaden tetrahalogenuros de silicio o estaño, tetraalcoxilano, compuestos divinilaromáticos o divinilalifáticos a la mezcla de polimerización.

Una cantidad suficiente de compuestos macromoleculares modificados lineales y compuestos macromoleculares modificados ramificados se produce utilizando al menos un compuesto iniciador de polimerización de amino silano y al menos un compuesto modificador del extremo de cadena para proporcionar una primera composición polimérica (no reticulada) que tiene un contenido aumentado de compuestos macromoleculares funcionalizados. El uso de la primera composición polimérica en una segunda composición polimérica, que comprende además partículas de carga, aumentará la interacción de los polímeros modificados con las partículas de carga, así como aumentará la interacción de los polímeros modificados con insaturaciones en las cadenas principales poliméricas. Estas interacciones son particularmente deseables cuando la composición polimérica se vulcaniza para producir una composición polimérica elastomérica vulcanizada o reticulada. Los polímeros que tienen una cadena principal polimérica insaturada incluyen los polímeros modificados de la invención, u otros polímeros que contienen enlaces carbono-carbono insaturados, que se añaden a la primera composición polimérica o a una segunda composición "que contiene carga". Se mejorará la distribución de las partículas de carga en la segunda composición polimérica, y se reducirá la pérdida por histéresis en el vulcanizado correspondiente.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilo" se refiere al menos a un grupo alifático y también puede referirse a dos o más grupos alifáticos. El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o una combinación de los mismos, y puede ser saturado o insaturado. En algunas realizaciones, el grupo alquilo es lineal, ramificado, cíclico o una combinación de los mismos, y saturado. En algunas realizaciones, el grupo alquilo es lineal y saturado o ramificado y saturado. Se entiende que el término "alquilo" incluye tanto grupos hidrocarburo alifáticos de cadena lineal (por ejemplo, metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), n-butilo (Bu), n-pentilo, n-hexilo, etc.), grupos hidrocarburo alifáticos ramificados (por ejemplo, isopropilo, terc-butilo, etc.) como grupos hidrocarburo alifáticos no aromáticos a base de carbono. En algunas realizaciones, "alquilo" se refiere a grupos hidrocarburo alifáticos saturados lineales, ramificados o cíclicos (o combinaciones de los mismos), y grupos hidrocarburo alifáticos insaturados, lineales, ramificados o cíclicos (o combinaciones de los mismos).

El término "arilo" como se usa en el presente documento, se refiere al menos a un anillo aromático, y también puede referirse a dos o más anillos aromáticos. Se entiende que el término "arilo" incluye fenilos, bifenilos y otros compuestos bencenoides, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, alcoxi u otros heteroátomos, tales como restos que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo

Se entiende que el término "alcoxi" incluye metoxi (MeO), etoxi (EtO), propoxi (PrO), butoxi (BuO), isopropoxi (iPrO), isobutoxi (iBuO), pentoxi, y similares.

Como se usa en el presente documento, el término "aralquilo" se refiere a un grupo que contiene al menos un anillo aromático y al menos un grupo alquilo. El término "aralquilo" significa un grupo arilo unido a un alquilo.

La designación de (C_a-C_b), por ejemplo, (C₁-C₁₂), como se utiliza en el presente documento, pretende hacer referencia a un intervalo del número de átomos de carbono de a a b e incluye todos los valores individuales y subintervalos de a a b.

Se entiende que la expresión "grupos hidrocarburo" incluye cualquier grupo, incluyendo grupos saturados, insaturados, lineales, ramificados, cíclicos y aromáticos, que consiste solamente en los elementos hidrógeno y carbono.

EJEMPLOS

- Los siguientes Ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la invención, y no se deben interpretar como limitantes. Los ejemplos incluyen la preparación de los compuestos iniciadores de polimerización de aminosilano; la preparación de modificadores del extremo de cadena de sulfanilsilano; la preparación y ensayo de polímeros elastoméricos modificados (es decir, composiciones poliméricas que comprenden el compuesto macromolecular modificado de la presente invención); y la preparación y ensayo de composiciones poliméricas no reticuladas, incluyendo la primera composición polimérica y la segunda composición polimérica, así como de composiciones poliméricas reticuladas o curadas, también denominada composición polimérica vulcanizada. A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes se expresan en base al peso. La expresión "durante una noche" se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, y "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aproximadamente 20-25 °C. Las polimerizaciones se realizaron bajo exclusión de humedad y oxígeno, en una atmósfera de nitrógeno. Se usaron diversos métodos para ensayar y medir los ejemplos. A continuación se proporciona una descripción de cada técnica.
- 5
- 10
- 15 El contenido de vinilo en la parte de diolefina conjugada se determinó adicionalmente mediante espectro de absorción IR (método Morello, espectrómetro IFS 66 FT-IR de Bruker Analytic GmbH). Las muestras de IR se prepararon usando CS₂ como agente expansor.
- 20 Contenido de estireno unido: Se preparó una curva de calibración mediante un espectro de absorción IR (IR (espectrómetro IFS 66 FT-IR de Bruker Analytik GmbH). Las muestras de IR se prepararon usando CS₂ como agente expansor). Para la determinación IR del estireno unido en copolímeros de estireno-butadieno, se comprueban cuatro bandas: a) banda para unidades trans-1,4-polibutadieno a 966 cm⁻¹, b) banda para unidades cis-1,4-polibutadieno a 730 cm⁻¹, c) banda para unidades de 1,2-polibutadieno a 910 cm⁻¹ y banda para estireno unido
- 25 (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-NMR. El contenido de estireno se determinó alternativamente por RMN (RMN (dispositivo Avance 400 (¹H = 400 MHz; ¹³C = 100 MHz) de Bruker Analytik GmbH)).
- 30 Los espectros de RMN 1D se recogieron en un espectrómetro BRUKER Avance 200 RMN (BRUKER BioSpin GmbH), utilizando una "sonda de detección dual de 5 mm". La homogeneidad de campo se optimizó maximizando la señal de bloqueo de deuterio. Las muestras se calmaron optimizando la señal de bloqueo de deuterio. Las muestras se realizaron a temperatura ambiente (298 K). Se utilizaron los siguientes disolventes deuterados: C₆D₆ (7,16 ppm para ¹H; 128,06 ppm para ¹³C-RMN), CDCl₃ (7,24 ppm para ¹H; 77,03 ppm para ¹³C-RMN), d⁸-THF (1,73, 3,58 ppm para ¹H; 25,35 ppm para ¹³C), las señales de los protones restantes de disolventes deuterados se utilizaron cada una como una referencia interna.
- 35
- 40 Para el procesamiento espectral, se usó el programa informático BRUKER 1D WINNMR (versión 6.0). La fase, la corrección de la línea de base y la integración espectral de los espectros resultantes se realizó en el modo manual.
- 40 Para los parámetros de adquisición véase la Tabla 1.

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

	1H-RMN	13C-RMN	29Si-RMN
Frecuencia de observación	400,130 MHz	100,613 MHz	79.495
Anchura espectral	8278,146 Hz	23980,814 Hz	31847,133 Hz
Programa de pulsos BRUKER	Zg30	Zgpg30	Zgig
Ángulo de pulso	30°	30°	30°
Retardo de relajación	1.0 s	2.0 s	60 s
Número de puntos de datos para FT	32 K	32 K	32 K
Ampliación de línea	0,3 Hz	1 Hz	1 Hz
Número de exploraciones acumuladas	64	> 1000	> 1000
Método por GPC: SEC calibrado con un estándar de poliestireno distribuido estrecho.			

Preparación de muestras:

- 5 a1) Muestras de polímeros sin aceite:
Se disolvieron aproximadamente "9-11 mg" de muestra de polímero seco (contenido de humedad <0,6 %) en 10 ml de tetrahidrofurano, usando un vial de color pardo de 10 ml de tamaño. El polímero se disolvió agitando el vial durante 20 min a 200 u/min.
- a2) muestras de polímeros que contenían aceite:
- 10 Se disolvieron aproximadamente "12-14 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.
- b) La solución polimérica se transfirió a un vial de 2 ml usando un filtro desechable de 0,45 µm.
- c) El vial de 2 ml se puso en una muestreador para el análisis por GPC.
- 15 Velocidad de elución: 1,00 ml/min
Volumen de inyección: 100,00 µm (método GPC B 50,00 µm)
La medición se realizó en THF a 40 °C. Instrumento: Agilent Serie 1100 /1200; Configuración del módulo: Bomba iso, automuestreador, termostato, Detector VW, Detector RI, desgasificador; Columnas PL Mixed B/HP Mixed B.
- 20 En cada dispositivo de GPC, se usaron 3 columnas en un modo conectado. La longitud de cada una de las columnas: 300 mm; Tipo de columna: 79911 GP- MXB, Pligel 10 µm MIXED-B GPC/SEC Columns, Fa. Agilent Technologies (eigentlicher Hersteller ist auch Polymer Laboratories) Estándares GPC: EasiCal PS-1 Estándares de poliestireno, Espátula A + B
- 25 Fabricante estándar de estireno:

Polymer Laboratories	Polymer Laboratories
Ahora entidad de Varian, Inc.	Varian Deutschland GmbH

Sitio web: <http://www.polymerlabs.com>

- 30 Se usó polidispersidad (M_w/M_n) como una medición para la anchura de la distribución del peso molecular. El cálculo del M_w y el M_n (peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n)) se basó en uno de dos procedimientos.

- 35 Mp1, Mp2 y Mp3 corresponden al peso molecular (pico máximo) medido en el primer, segundo y tercer pico de la curva GPC, respectivamente [el primer pico Mp1 (peso molecular más bajo) está situado en el lado derecho de la curva y el último pico (peso molecular más alto) está situado en el lado izquierdo de la curva], respectivamente. Peso molecular de pico máximo se refiere al peso molecular del pico en la posición de intensidad de pico máxima. Mp2 y Mp3 son dos o tres cadenas poliméricas acopladas a una macromolécula. Mp1 es una cadena polimérica (peso molecular base - ningún acoplamiento de dos o más cadenas poliméricas a una macromolécula).

- 40 La tasa total de acoplamiento representa la suma de las fracciones de peso de los polímeros acoplados en relación al peso total del polímero, incluyendo la suma de las fracciones de peso de todos los polímeros acoplados y del polímero no acoplado. La tasa total de acoplamiento se calcula como se muestra a continuación.

- 45
$$CR(\text{total}) = \frac{(\sum \text{Fracción de área de todos los picos acoplados [Pico con Mp2 máximo con respecto a pico con máximo pico indexado más elevado]})}{(\sum \text{Fracción de área de todos los picos [Pico con máximo pico Mp1 con respecto a pico con máximo pico indexado más elevado]})}$$

La tasa individual de acoplamiento (por ejemplo, dos brazos de polímeros acoplados correspondientes al pico con un

pico máximo de Mp2) se calcula como se representa a continuación:

CR(2brazos) = (Fracción de área de pico con máximo pico Mp2/(Σ Fracción de área de todos los picos [Pico con máximo pico Mp1 con respecto a pico con máximo pico indexado más elevado])).

5

Los compuestos de caucho se prepararon mediante la combinación de los componentes enumerados a continuación en las Tablas 6 y 7 en un "mezclador de 380 cc Banbury (Labstation 350S de Brabender GmbH&Co KG)", seguido de un proceso de mezcla de dos etapas. Fase 1 - mezclar todos los componentes juntos, excepto los componentes del paquete de vulcanización, para formar una formulación de la fase 1. 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.

10

La viscosidad Mooney se midió de acuerdo con ASTM D 1646 (2004), con un tiempo de precalentamiento de un minuto y un tiempo de operación del rotor de 4 minutos, a una temperatura de 100 °C [ML1 + 4 (100 °C)], en un MV 2000E de Alpha Technologies UK. La medición de la viscosidad de Mooney del caucho se realiza sobre el polímero seco (sin disolvente) sin tratar (caucho sin vulcanizar). Los valores de Mooney de los polímeros crudos se enumeran en la Tabla 5.

15

La medición de las propiedades reológicas no vulcanizadas se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 5289-95 (reaprobada en 2001), usando un reómetro de cizallamiento sin rotor (MDR 2000 E de Alpha Technologies UK) para medir el tiempo de curado (TC). La medición del reómetro se realizó a una temperatura constante de 160 °C sobre una formulación de polímero sin vulcanizar de la segunda fase, de acuerdo con las Tablas 8 y 10. 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).

20

Los valores TC 50 y TC 90 son los tiempos respectivos necesarios para conseguir una conversión del 50 % y el 90 % de la reacción de vulcanización. El par se mide en función del tiempo de reacción. La conversión de vulcanización se calcula automáticamente a partir del par generado en comparación a la curva de tiempo.

25

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. De las piezas de ensayo de troquel de mancuerna C estandarizadas, se utilizaron aquellas de "2 mm de espesor". La medición de la resistencia a la tracción se realizó a temperatura ambiente en una muestra de polímero de segunda etapa curado (vulcanizado), preparado de acuerdo con las Tablas 9 y 11. Las formulaciones de la etapa 2 se vulcanizaron en 16-25 minutos a 160 °C hasta TC 95 (conversión de vulcanización al 95 %) (véanse los datos de curado en las Tablas 8 y 10).

30

35

La acumulación de calor se midió de acuerdo con la norma ASTM D 623, método A, en un Flexómetro Doli "Goodrich". La medición de acumulación de calor se realizó en una muestra de polímero de segunda etapa curado, preparado de acuerdo con las Tablas 8 y 10. Las formulaciones de la etapa 2 se vulcanizaron a 160 °C hasta TC 95 (conversión de vulcanización al 95 %) (véanse los datos de curado en las Tablas 8 y 10).

40

Las mediciones de tan δ a 60 °C y tan δ a 0 °C, así como tan δ a -10 °C se realizaron en un espécimen cilíndrico, usando un espectrómetro térmico mecánico dinámico "Eplexor 150N," fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania), aplicando una tensión dinámica de compresión del 0,2 %, a una frecuencia de 2 Hz, a las temperaturas respectivas. Cuanto menor sea el índice a una temperatura de 0 °C, mejor será la resistencia a la rodadura (menor = mejor). Tan δ (0 °C) se midió usando el mismo equipo y condiciones de carga a 0 °C. Cuando mayor sea el índice a esta temperatura, mejora será la resistencia al deslizamiento en húmedo (mayor = mejor). Se determinaron tan δ a 60 °C y tan δ a 0 °C, así como tan δ a -10 °C (véanse las Tablas 9 y 11). Las formulaciones de la etapa 2 se vulcanizaron a 160 °C hasta TC 95 (conversión de vulcanización al 95 %) (véanse los datos de curado en las Tablas 8 y 10). El proceso conduce a la formación de un disco de caucho curado homogéneo visualmente "sin burbujas" de "60 mm de diámetro" y "10 mm de altura". Se perforó un espécimen de la placa mencionada anteriormente y tenía un tamaño de "10 mm de diámetro" y "10 mm de altura".

45

50

La abrasión DIN se midió según DIN 53516 (1987-06-01). Cuanto mayor sea el índice, menor será la resistencia al desgaste (menor = mejor). La medición de la abrasión se realizó en una formulación polimérica de segunda etapa vulcanizada de acuerdo con las Tablas 8 y 10. En general, cuanto más altos sean los valores de Alargamiento a la Rotura, Resistencia a la Tracción, Módulo 300 y tan δ a 0 °C, mejor será el rendimiento de la muestra; mientras que cuanto menor sea el tan δ a 60 °C, la Acumulación de Calor y Abrasión, mejor será el rendimiento de la muestra.

55

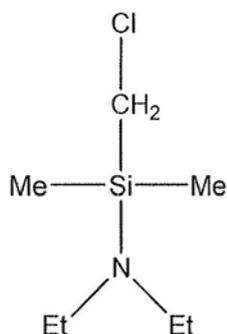
Preparación del modificador: Seis compuestos precursores iniciadores de la polimerización de amino silano (Pr1 a Pr6), nueve compuestos iniciadores de polimerización de amino silano (I2a, I2b, I3 a I9), un agente modificador de

60

acoplamiento y tres agentes modificadores del extremo de cadena se prepararon cada uno a modo de ejemplo. Los dos compuestos precursores iniciadores de polimerización de amino silano Pr5 y Pr6 y cuatro iniciadores de polimerización de amino silano I6, I7, I8 e I9 se preparan para proporcionar ejemplos poliméricos comparativos, mientras que los compuestos precursores iniciadores de la polimerización de amino silano Pr1 a Pr4 y los iniciadores de polimerización de amino silano I2a, I2b, I3, I4 e I5 se preparan para proporcionar ejemplos para la presente invención. A continuación se proporcionan la fórmula estructural y el método de preparación (o fuente de obtención). El uso combinado de los compuestos iniciadores de polimerización de amino silano objeto seleccionados de I2 (incluyendo I2a e I2b) a I6, agentes de acoplamiento C1 y C2 opcionales y agentes modificadores del extremo de cadena E1 a E4, particularmente nuevos agentes modificadores del extremo de cadena E3 y E4, son representativos para la presente invención, mientras que (i) el uso combinado de compuestos iniciadores que carecen de heteroátomos polares en el resto aniónico del compuesto iniciador (tales como compuestos iniciadores de alquil-litio, por ejemplo, n-butil-litio), agentes de acoplamiento y agentes modificadores del extremo de cadena y el uso combinado de compuestos iniciadores de amino silano y agentes de acoplamiento, aunque no incluye un agente modificador de acoplamiento o agentes modificadores del extremo de cadena, es con fines comparativos. Los ejemplos comparativos I8 y I9 y los polímeros derivados de los mismos se hacen para demostrar que (a) no se forma ningún compuesto de litio modificado de acuerdo con los ejemplos 19A y 21 en el documento WO 2011/082277, y que (b) las propiedades del ejemplo 28 en la Tabla 6 del documento WO 2011/082277 no pueden reproducirse.

20 Preparación de compuestos precursores iniciadores de polimerización de amino silano

El compuesto precursor iniciador de polimerización de amino silano Pr1 se preparó como se indica a continuación:



(Fórmula Pr1)

25

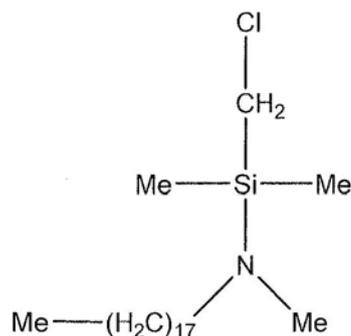
Un matraz de fondo redondo de 500 ml se cargó con 250 ml de ciclohexano y con dietilamina 0,23 mol. Se añadió gota a gota (clorometil)dimetilclorosilano (0,10 mol) en agitación vigorosa a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La mezcla se filtró para eliminar la sal de amonio precipitada y se lavó dos veces con ciclohexano (20 ml). Todos los volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar), y el producto en bruto se destiló al vacío para producir 13,7 g de un aceite incoloro. Punto de ebullición de Pr1: 43 °C a 15 Torr; rendimiento aislado: 76 %; Pureza >95 % (RMN).

30

¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 2,64 (c, 4H, NCH₂), 2,52 (s, 2H, ClCH₂), 0,86 (t, 6H, NCH₂CH₃), 0,10 (s, 6H, SiMe₂) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 40,30 (NCH₂), 30,98 (ClCH₂), 16,15 (NCH₂CH₃), -3,55 (SiMe₂) ppm.

35

Se preparó el compuesto precursor iniciador de polimerización de amino silano Pr2 como se indica a continuación:

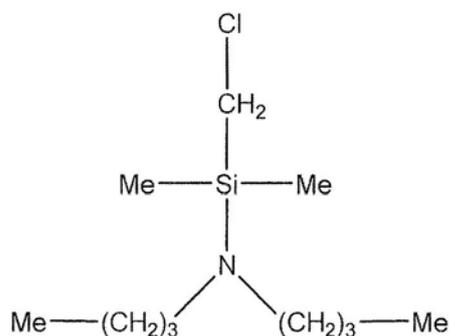


(Fórmula Pr2).

Se disolvieron N-metiloctadecilamina (0,018 mol) y 0,025 mol de trietilamina en 100 ml de ciclohexano. A esta solución se le añadió gota a gota (clorometil)dimetilclorosilano (0,018 mol) en agitación vigorosa. La mezcla se agitó durante una noche, se filtró para eliminar la sal de amonio precipitada y se lavó dos veces con ciclohexano (10 ml). Todos los volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar) para producir 5,85 g de un aceite incoloro. Rendimiento: 85 %; Pureza: ~90 % (RMN).

¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 2,65 (t, 2H, NCH₂), 2,57 (s, 2H, ClCH₂), 2,35 (s, 3H, NCH₃), 1,42-1,18 (m, 32H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 0,92 (s, 3H, NCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 0,13 (s, 6H, SiMe₂) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 50,69 (NCH₂), 34,53 (NCH₃), 32,40 (ClCH₂), 30,63, 30,36-30,17, 29,90, 29,52, 27,39 (16 señales para grupos CH₂), 14,43 (CH₂CH₃), -3,78 (SiMe₂) ppm.

Se preparó el compuesto precursor iniciador de polimerización de amino silano Pr3 como se indica a continuación:



(Fórmula Pr3).

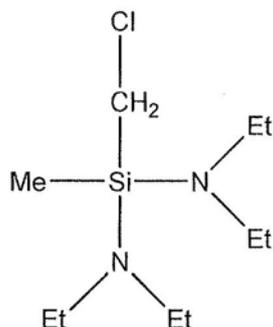
15

Se disolvieron dibutilamina (0,02, 5 mol) y 0,035 mol de trietilamina en 100 ml de ciclohexano. A esta solución se le añadió gota a gota (clorometil)dimetilclorosilano (0,025 mol) en agitación vigorosa. La mezcla se agitó durante una noche, se filtró para eliminar la sal de amonio precipitada y se lavó dos veces con ciclohexano (10 ml). Todos los volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar) para producir 3,40 g de un aceite incoloro. Rendimiento: 85 %; Pureza: >90 % (RMN).

¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 2,63 (t, 4H, NCH₂), 2,58 (s, 2H, ClCH₂), 1,34-1,27 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1,15 (sext., 4H, N(CH₂)₂CH₂), 0,87 (t, 6H, N(CH₂)₃CH₃), 0,15 (s, 6H, SiMe₂) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 46,51 (butil-C), 32,79 (butil-C), 31,04 (ClCH₂), 20,62 (butil-C), 14,36 (butil-C), -3,41 (SiMe₂) ppm.

25

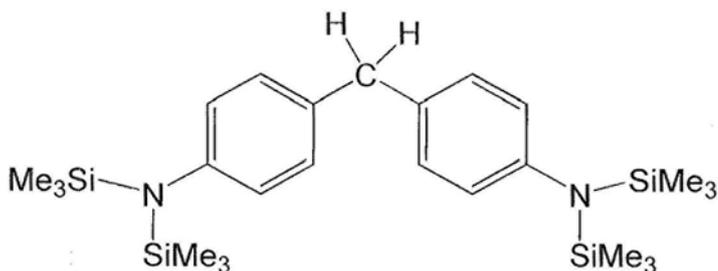
Se preparó el compuesto precursor iniciador de polimerización de amino silano Pr4 como se indica a continuación:



(Fórmula Pr4).

Se disolvió (clorometil)metildiclorosilano (0,025 mol) en 60 ml de éter dietílico y se añadió gota a gota dietilamina (0,11 mol) en agitación vigorosa a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante dos días a temperatura ambiente. La mezcla se filtró para eliminar la sal de amonio precipitada y se lavó dos veces con éter dietílico (15 ml). Todos los volátiles se eliminaron a presión reducida (10 mbar) para producir 5,05 g de un aceite incoloro que se usó sin purificación adicional. Rendimiento: 85 %; Pureza >90% (RMN).
¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 2,73 (dc, 8H, NCH₂), 2,67 (s, 2H, ClCH₂), 0,93 (t, 12H, NCH₂CH₃), 0,20 (s, 3H, SiMe) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 39,43 (NCH₂), 29,71 (ClCH₂), 16,59 (NCH₂CH₃), -4,09 (SiMe) ppm.

Se preparó el compuesto precursor iniciador de polimerización de amino silano Pr5, descrito en el documento WO 2011/031943, como se indica a continuación:

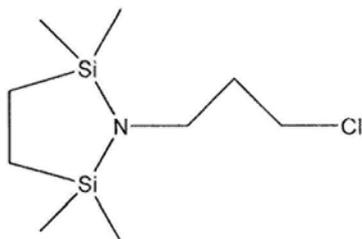


(Fórmula Pr5)

15

Se disolvieron 4,4'-diaminodifenilmetano (0,040 mol) y 0,10 mol de trietilamina en 100 ml de diclorometano, y se añadieron 0,10 mol de clorotrimetilsilano a 0 °C. Todos los volátiles se eliminaron al vacío. El residuo se disolvió en aproximadamente 80 ml de ciclohexano y se filtró para eliminar la sal de amonio. Después de la eliminación del disolvente al vacío, se obtuvo un aceite de color pardo claro que se identificó por RMN como *N,N'*-(bistrimetilsilil)-4,4'-diaminodifenilmetano. Este intermedio oleoso se disolvió en 60 ml de tetrahidrofurano y se añadieron gota a gota 0,088 mol de *n*-butil litio a 0 °C. Después de 1,5 h a 0 °C, se añadieron 0,092 mol de clorotrimetilsilano y la mezcla se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante una noche. Todos los volátiles se eliminaron al vacío y el residuo se extrajo con 60 ml de ciclohexano. La eliminación del disolvente produce 19 g de un sólido cristalino de color amarillo pálido. Rendimiento: 98 %; Pureza >95% (RMN).
¹H-RMN (400 MHz, 23°C., C₆D₆): δ = 6,97 (m, 4H, Aril-H), 6,83 (m, 4H, Aril-H), 3,79 (s, 2H, CH₂), 0,11 (s, 36H, SiMe₃) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 145,94 (Aril-C), 136,94 (Aril-C), 130,42 (Aril-C), 129,48 (Aril-C), 40,94 (CH₂), 2,26 (SiMe₃) ppm.

Se preparó el compuesto precursor iniciador de polimerización de amino silano Pr6, descrito en el documento WO 97/06192, como se indica a continuación:

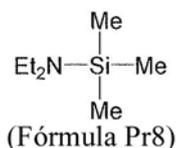
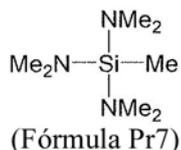


(Fórmula Pr6).

Se disolvió clorhidrato de 3-cloropropilamina (0,020 mmol) en 40 ml de diclorometano y se añadieron 0,070 mol de trietilamina. A esta solución se le añadieron 0,020 mol de 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano disuelto en 10 ml de diclorometano en agitación. La mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Todos los volátiles se eliminaron al vacío y el residuo se extrajo con 40 ml de ciclohexano. Después de la eliminación del disolvente, se obtuvieron 3,60 g de un aceite de color amarillo. Rendimiento: 74 %; Pureza: >95 % (RMN).

¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 3,19 (t, 2H, NCH₂), 2,79 (t, 2H, ClCH₂), 1,62 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 0,73 (s, 4H, Si(CH₂)₂Si), 0,05 (s, 12H, SiMe₂) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 42,60 (CH₂), 39,55 (CH₂), 37,04 (CH₂), 8,39 (Si(CH₂)₂Si), 0,02 (SiMe₂) ppm.

Los compuestos precursores iniciadores de polimerización de amino silano Pr7 y Pr8, descritos en el documento WO 2011/082277, se adquirieron en ABCR :



15

Compuestos iniciadores de polimerización de amino silano

n-Butil litio adquirido en Aldrich como una solución al 20 % en peso en ciclohexano se representó como "iniciador I1."

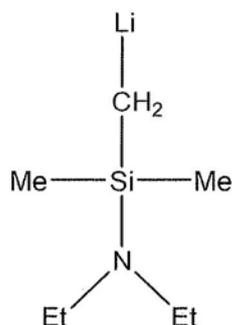
20

Preparación de compuestos iniciadores de polimerización de amino silano

Preparación de litio metil amino silano * TMEDA compuestos I2a e I2b

25 Etapa de preparación 1 - Litio metil amino silano Li1

Se preparó amino silano alquil litio Li1 como se indica a continuación:



(Fórmula Li1).

Reacción de amino metil silano Pr1 con litio

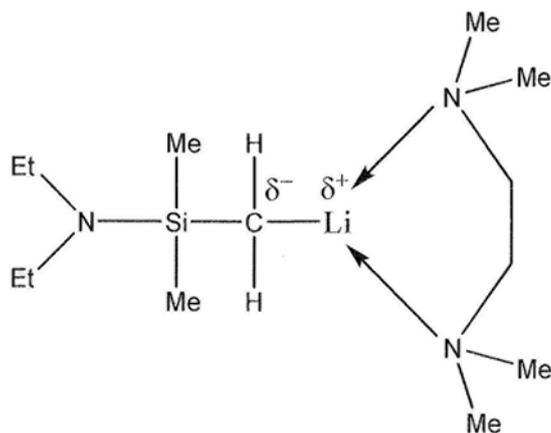
5 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se agitaron polvo de litio (4,00 mg, 0,60 mmol) y el compuesto Pr1 (0,20 mmol, 36,0 mg) durante una noche en 2 ml de ciclohexano. La mezcla se filtró para eliminar el litio y se formó cloruro de litio, y el disolvente se eliminó para producir un sólido de color blanco. El sólido se disolvió en C₆D₆ y el análisis por RMN reveló la formación del compuesto litiado Li1, adicionalmente sin poder detectar resonancias para el material de partida Pr1.

10 ¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 2,86 (c, 4H, NCH₂), 0,99 (t, 6H, NCH₂CH₃), 0,37 (s, 6H, SiMe₂), -1,71. (s, 2H, LiCH₂), ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23 °C, C₆D₆) δ = 39,22 (NCH₂), 12,79 (NCH₂CH₃), 3,04 (a, LiCH₂), 0,23 (SiMe₂) ppm.

Etapa de preparación 2 - Litio metil amino silano * TMEDA I2a

15

Se preparó *litio metil amino silano * TMEDA I2a* haciendo reaccionar litio metil amino silano Li1 con TMEDA como se indica a continuación:



(Fórmula I2a).

20

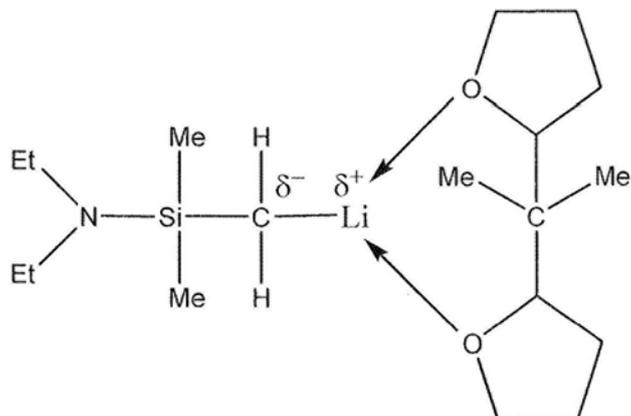
La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se agitaron polvo de litio (4,00 mg, 0,60 mmol) y el compuesto Pr1 (0,20 mmol, 36,0 mg) durante una noche en 2 ml de ciclohexano. La mezcla se filtró para eliminar el litio y se formó cloruro de litio, y el disolvente se eliminó para producir un sólido de color blanco. El sólido se disolvió en C₆D₆ y se añadió TMEDA (0,60 mmol, 70 mg), el análisis por RMN indica la formación del compuesto I2a.

25 ¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 2,97 (c, 4H, NCH₂), 1,12 (t, 6H, NCH₂CH₃), 0,35 (s, 6H, SiMe₂), -1,75. (s, 2H, LiCH₂) ppm, adicionalmente pudieron detectarse señales para TMEDA a 2,25 (s) y 2,10 (s) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 39,93 (NCH₂CH₃), 14,68 (NCH₂CH₃), 3,37 (SiMe₂), - 7,20 (a, LiCH₂) ppm, adicionalmente pudieron detectarse señales para TMEDA a 58,21 y 46,13 ppm.

30 Etapa de preparación 2 - Litio metil amino silano * DTHFP I2b

Se preparó *litio metil amino silano * DTHFP I2b* haciendo reaccionar litio metil amino silano Li1 con DTHFP como se

indica a continuación:



(Fórmula 12b).

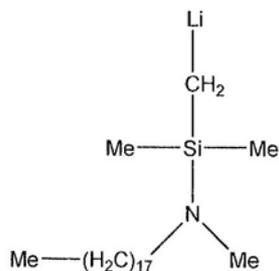
- 5 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se agitaron polvo de litio (4,00 mg, 0,60 mmol) y el compuesto Pr1 (0,20 mmol, 36,0 mg) durante una noche en 2 ml de ciclohexano. La mezcla se filtró para eliminar el litio y se formó cloruro de litio, y el disolvente se eliminó para producir un sólido de color blanco. El sólido se disolvió en C_6D_6 y se añadió DTHFP (0,60 mmol, 111 mg), el análisis por RMN indica la formación del compuesto 12b.
- 1H -RMN (400 MHz, $23^\circ C$, C_6D_6): $\delta = 3,20$ (c, 4H, NCH_2), 1,21 (t, 6H, NCH_2CH_3), 0,32 (s, 6H, $SiMe_2$), -1,69. (s, 2H, $LiCH_2$), ppm, adicionalmente pudieron detectarse señales para DTHFP a 3,54-3,86 (m), 1,57-1,42 (m), 1,02 (s), 0,88 (s) y 0,76 ppm; ^{13}C -RMN (101 MHz, $23^\circ C$, C_6D_6) $\delta = 40,78$ (NCH_2), 16,46 (NCH_2CH_3), 3,84 ($SiMe_2$), -8,08 (a, $LiCH_2$) ppm, adicionalmente pudieron detectarse señales para DTHFP a 85,15, 84,26, 68,28, 67,94, 40,42, 39,82, 26,79, 26,72, 26,36, 26,09, 19,91 y 18,21 ppm

15 Preparación de litio metil amino silano 13

Etapas de preparación 1 -Litio metil amino silano Li2

Se preparó amino silano alquil litio Li2 como se indica a continuación:

20



(Fórmula Li2).

Reacción de amino metil silano Pr2 con litio

- 25 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se disolvieron polvo de litio (395 mg, 56,9 mmol) y el compuesto Pr2 (5,59 g, 14,3 mmol) en 80 ml de ciclohexano y se agitaron durante una noche a $50^\circ C$. La mezcla se filtró para eliminar el litio y se formó cloruro de litio, y el disolvente se eliminó para producir un sólido oleoso de color amarillo claro. El análisis por RMN del residuo reveló la formación del compuesto litiado Li2, adicionalmente sin poder detectar resonancias para el material de partida Pr2.
- 30 1H -RMN (400 MHz, $23^\circ C$, C_6D_6): $\delta = 2,71$ (t, 2H, NCH_2), 2,42 (s, 3H, NCH_3), 1,40-1,32 (m, 32H, $NCH_2(CH_2)_{16}CH_3$), 0,92 (t, 3H, $NCH_2(CH_2)_{16}CH_3$) 0,32 (s, 6H, $SiMe_2$), -1,67 (s, 2H, CH_2Li) ppm; ^{13}C -RMN (101 MHz, $23^\circ C$, C_6D_6) $\delta = 50,76$ (NCH_2), 35,97 (NCH_3), 32,47, 30,32-30,26, 29,96, 29,61, 28,27, 27,58, 23,23 (16 señales para grupos CH_2), 14,49 (CH_2CH_3), -0,35 ($SiMe_2$), -8,88 (CH_2Li) ppm.

Etapa de preparación 2 - Litio metil amino silano * TMEDA 13

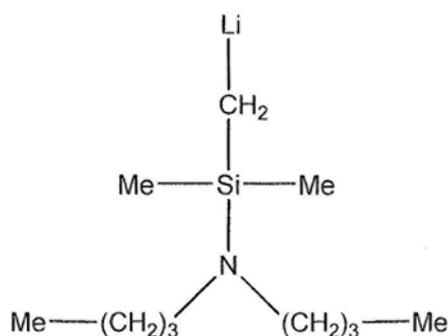
La reacción de litio metil amino silano Li2 con TMEDA se realizó in situ de acuerdo con el procedimiento general para la copolimerización de estireno y butadieno (véase a continuación). Por lo tanto, se formó litio metil amino silano * TMEDA 13 tras la adición de litio metil amino silano Li2 al recipiente de polimerización que comprendía ya tetrametiletilen diamina (TMEDA), disolvente de ciclohexano; monómero de butadieno y monómero de estireno. Las cantidades de litio metil amino silano Li2, de TMEDA y de los monómeros se enumeran en la Tabla 4.

Preparación de litio metil amino silano 14

5

Etapa de preparación 1 - Litio metil amino silano Li3

Se preparó litio metil amino silano Li3 como se indica a continuación:



(Fórmula Li3).

15

Reacción de amino metil silano Pr3 con litio

La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se agitaron polvo de litio (12,0 mg, 1,60 mmol) y el compuesto Pr3 (0,41 mmol, 96,0 mg) durante una noche en 4 ml de ciclohexano. La mezcla se filtró para eliminar el litio y se formó cloruro de litio, y el disolvente se eliminó para producir un sólido oleoso de color amarillo claro. El residuo se disolvió en C₆D₆ y el análisis por RMN reveló la formación del compuesto litiado Li3, adicionalmente sin poder detectar resonancias para el material de partida Pr3.

¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 2,93 (t, 4H, NCH₂), 1,61 (a, 4H, NCH₂CH₂), 1,29 (sext., 4H, N(CH₂)₂CH₂), 0,96 (t, 6H, N(CH₂)₃CH₃), 0,42 (s, 6H, SiMe₂), -1,59 (s, 2H, CH₂Li) ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ 46,81 (butil-C), 30,51 (butil-C), 21,36 (butil-C), 14,39 (butil-C), 0,32 (SiMe₂), -8,75 (a, CH₂Li) ppm.

Etapa de preparación 2 - Litio metil amino silano * TMEDA 14

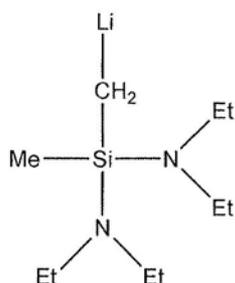
La reacción de litio metil amino silano Li3 con TMEDA se realizó in situ de acuerdo con el procedimiento general para la copolimerización de estireno y butadieno (véase a continuación). Por lo tanto, se formó litio metil amino silano * TMEDA 14 tras la adición de litio metil amino silano Li3 al recipiente de polimerización que comprendía ya tetrametiletilen diamina (TMEDA), disolvente de ciclohexano; monómero de butadieno y monómero de estireno. Las cantidades de litio metil amino silano Li3, de TMEDA y de los monómeros se enumeran en la Tabla 4.

30

Preparación de litio metil amino silano 15**Etapa de preparación 1 - Litio metil amino silano Li4**

Se preparó litio metil amino silano Li4 como se indica a continuación:

35



(Fórmula Li4).

Reacción de amino metil silano Pr4 con litio

- 5 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se agitaron polvo de litio (6,00 mg, 0,86 mmol) y el compuesto Pr4 (0,20 mmol, 47,0 mg) durante una noche en 2 ml de ciclohexano. La mezcla se filtró para eliminar el litio y se formó cloruro de litio, y el disolvente se eliminó para producir un sólido de color blanco. El sólido se disolvió en C₆D₆ y el análisis por RMN reveló que el 75 % de Pr4 se convirtió en el compuesto litiado Li4, adicionalmente pudieron detectarse resonancias para el material de partida Pr4.
- 10 ¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 3,02 (m, 8H, NCH₂), 1,09 (t, 12H, NCH₂CH₃), 0,39 (s, 3H, SiMe), -1,65. (s, 2H, LiCH₂), ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 39,85 (NCH₂), 14,98 (NCH₂CH₃), 0,53 (SiMe₂), -10,96 (a, LiCH₂), ppm.

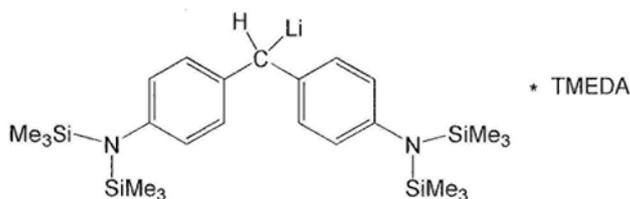
Etapa de preparación 2 - Litio metil amino silano * TMEDA I5

- 15 La reacción de litio metil amino silano Li4 con TMEDA se realizó in situ de acuerdo con el procedimiento general para la copolimerización de estireno y butadieno (véase a continuación). Por lo tanto, se formó litio metil amino silano * TMEDA I5 tras la adición de litio metil amino silano Li4 al recipiente de polimerización que comprendía ya tetrametiletilen diamina (TMEDA), disolvente de ciclohexano; monómero de butadieno y monómero de estireno. Las cantidades de litio metil amino silano Li4, de TMEDA y de los monómeros se enumeran en la Tabla 4.

Preparación de Bis (bis (trimetilsilil) fenil) metil litio * TMEDA I6

Se preparó Bis(bis (trimetilsilil) fenil) metil litio * TMEDA I6 como se indica a continuación:

25



(Fórmula I6).

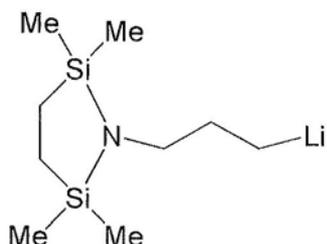
Reacción de amino metil silano Pr5 con n-butil litio

- 30 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se disolvieron 0,10 mmol, 50 mg de Pr5 en C₆D₆ y se añadieron 0,20 mmol, 23,0 mg TMEDA y 0,15 mmol, 9,60 mg de n-BuLi. La mezcla se calentó a 60 °C durante 2 días, la medición por RMN reveló la conversión completa de Pr5 en el compuesto iniciador de polimerización litiado I6.
- ¹H-RMN (400 MHz, 23°C, C₆D₆): δ = 6,83 (m, 4H, Aril-H), 6,70 (m, 4H, Aril-H), 4,39 (s, 1H, CH₂), 0,27 (s, 36H, SiMe₃) ppm, adicionalmente, pudieron detectarse señales para TMEDA coordinado a 1,94 y 1,90 ppm; ¹³C-RMN (101 MHz, 23°C, C₆D₆) δ = 142,04 (Aril-C), 131,66 (Aril-C), 130,26 (Aril-C), 116,67 (Aril-C), 66,46 (CHLi), 2,65 (SiMe₃) ppm, adicionalmente, pudieron detectarse señales para TMEDA coordinado a 57,17 y 45,57 ppm.

35

Preparación de litio propil amino disilano 17***Etapa de preparación 1 - Litio propil amino disilano Li5***

Se preparó litio metil amino silano Li5 como se indica a continuación:



(Fórmula Li5).

Reacción de amino metil silano Pr6 con litio

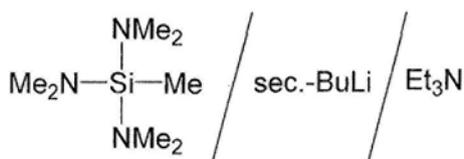
- 5 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se agitaron polvo de litio (9,00 mg, 1,30 mmol) y el compuesto Pr6 (0,21 mmol, 50 mg) durante una noche en 3 ml de ciclohexano. La mezcla se filtró para eliminar el litio y se formó cloruro de litio, y el disolvente se eliminó al vacío. El residuo se disolvió en C_6D_6 y el análisis por RMN reveló la formación del compuesto litiado Li5, adicionalmente sin poder detectar resonancias para el material de partida Pr6.
- 1H -RMN (400 MHz, $23^\circ C$, C_6D_6): $\delta = 2,70-2,65$ (m, 2H, NCH_2), $1,47-1,41$ (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), $0,77-0,73$ (m, 2H, $LiCH_2$), $0,69-0,65$ (m, 4H, $Si(CH_2)_2Si$), $0,05$ (s, 6H, $SiMe_2$), $0,03$ (s, 6H, $SiMe_2$) ppm; ^{13}C -RMN (101 MHz, $23^\circ C$, C_6D_6) $\delta = 43,24$ (NCH_2), $28,31$ (CH_2), $12,35$ ($Si-CH_2$), $11,11$ ($LiCH_2$), $9,89$ ($Si-CH_2$), $-1,24$ ($SiMe_2$), $-1,82$ ($SiMe_2$) ppm.

Etapa de preparación 2 - Litio etil amino silano * TMEDA 17

- 15 La reacción de litio metil amino silano Li5 con TMEDA se realizó in situ de acuerdo con el procedimiento general para la copolimerización de estireno y butadieno (véase a continuación). Por lo tanto, se formó litio metil amino silano * TMEDA 17 tras la adición de litio metil amino silano Li5 al recipiente de polimerización que comprendía ya tetrametiletilen diamina (TMEDA), disolvente de ciclohexano; monómero de butadieno y monómero de estireno.
- 20 Las cantidades de litio metil amino silano Li5, de TMEDA y de los monómeros se enumeran en la Tabla 4.

Preparación del sistema iniciador 18

- Los componentes metil tris dimetilamino silano Pr7, sec. butil litio y trietilamina usados para preparar el sistema iniciador descrito en el documento WO 2011/082277 se representan por la Fórmula 18 a continuación, y el sistema iniciador se preparó de acuerdo con las instrucciones dadas en dicha solicitud:



(Fórmula 18).

30 Reacción de triamino metil silano Pr7 con sec. butil litio y trietilamina

- La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se añadió Sec.-BuLi (160 μ l, solución 1,3 M en ciclohexano/hexano (92/8), 0,20 mmol) a una solución de tris(dimetilamino)metilsilano (41 μ l, 0,20 mmol) y trietilamina (80 μ l, 0,59 mmol). La mezcla se calentó a $50^\circ C$ durante 2 horas. Se eliminó ciclohexano a presión reducida y el residuo líquido se
- 35 disolvió en C_6D_6 , y se realizó un análisis por RMN inmediatamente. Los análisis por 1H -RMN y ^{13}C -RMN revelaron que no había tenido lugar ninguna reacción y, por lo tanto, únicamente pudo detectarse tris(dimetilamino)metilsilano, trietilamina, sec.-BuLi y ciclohexano.

Preparación del sistema iniciador 19

- 40 Los componentes trimetil dimetilamino silano Pr8, sec. butil litio y trietilamina usados para preparar el sistema iniciador descrito en el documento WO 2011/082277 se representan por la Fórmula 19 a continuación, y el sistema iniciador se preparó de acuerdo con las instrucciones dadas en dicha solicitud:



(Fórmula I9).

Reacción de triamino metil silano Pr8 con sec. butil litio y trietilamina

- 5 La reacción se realizó en una atmósfera inerte. Se añadió sec.-BuLi (160 µl, solución 1,3 M en ciclohexano/hexano (92/8), 0.20 mmol) a una solución de *N,N*-(dietilamino)trimetilsilano (38 µl, 0,20 mmol) y trietilamina (80 µl, 0,59 mmol). La mezcla se calentó a 50°C durante 2 horas. Se eliminó ciclohexano a presión reducida y el residuo líquido se disolvió en C₆D₆, y se realizó un análisis por RMN inmediatamente. Los análisis por ¹H-RMN y ¹³C-RMN revelaron que no había tenido lugar ninguna reacción y, por lo tanto, únicamente pudo detectarse *N,N*-(dietilamino)trimetilsilano, trietilamina, sec.-BuLi y ciclohexano.

Agentes de acoplamiento

- 15 El Agente de acoplamiento C1 (tetracloruro de estaño) se adquirió en Aldrich.



- 20 El Agente de acoplamiento C2 (tetrametoxi silano) se adquirió en Aldrich.



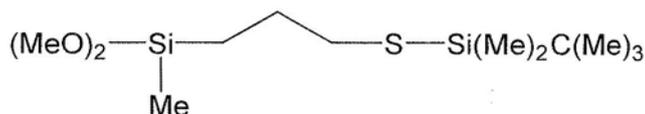
- El Agente de acoplamiento C3 (tetracloruro de silicio) se adquirió en Aldrich.



- 25 **Compuestos modificadores del extremo de cadena**

El compuesto modificador del extremo de cadena E1 se preparó por dos rutas de preparación como se indica a continuación:

30



(Fórmula E1)

Secuencia de preparación 1 (E1):

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

45

Secuencia de preparación 2 (E1):

- Se añadieron 1,18 g (10 mmol) de gama-mercaptopropilo (metil) dimetoxisilano del ABCR GmbH, 25 ml de tetrahidrofurano (THF), y posteriormente, 0,594 g (11 mmol) de metanolato de sodio (NaOMe) disuelto en 10 mL de THF en un matraz Schlenk de 100 mL. La mezcla de reacción se agitó durante 18 h a temperatura ambiente. El terc-

50

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

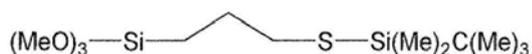
Gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano Pr9 se adquirió en ABCR GmbH.



(Fórmula Pr9).

10

El compuesto modificador del extremo de cadena E2 se preparó como se indica a continuación.



(Fórmula E2).

15

Secuencia de preparación 1 (E2):

Se añadieron 25 ml de tetrahidrofurano (THF), 79,5 mg (10 mmol) de hidruro de litio, y posteriormente, 1,96 g (10 mmol) de gama-mercaptopropil trimetoxi silano [Silquest A-189] de Cromton ABCR GmbH a un matraz Schlenk de 100 ml. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente, y otras dos horas a 50°C. Después, se disolvió terc-butildimetilclorosilano (1,51 g (10 mmol)) en 10 g de THF, y después la solución resultante se añadió por goteo al matraz Schlenk. Cloruro de litio precipitado. La suspensión se agitó durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, y durante otras dos horas a 50°C. El solvente THF se extrajo al vacío. Después, se añadió ciclohexano (30 ml). Posteriormente, el precipitado blanco se separó mediante filtración. El disolvente ciclohexano se extrajo al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante demostró ser un 99% pura por GC, y por consiguiente no fue necesaria una purificación posterior. Se obtuvo un rendimiento de 2,9 g (9,2 mmol) del compuesto modificador del extremo de cadena (E2).

Ruta de preparación alternativa 2 (E2):

30

En un matraz Schlenk de 100 ml se cargaron 1,96 g (10 mmol) gamma-mercaptopropil trimetoxi silano [Silquest A-189] de Cromton GmbH, 25 ml de tetrahidrofurano (THF), y posteriormente, 0,594 g (11 mmol) de metanolato sódico (NaOMe) disuelto en 10 ml de THF. La mezcla de reacción se agitó durante 18 h a temperatura ambiente. El terc-butildimetilclorosilano (1,51 g (10 mmol)) se disolvió en 10 g de THF, y la solución resultante se añadió después por goteo al matraz Schlenk. Cloruro sódico precipitado. La suspensión se agitó durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente, y durante otras dos horas a 50°C. El solvente THF se extrajo al vacío. Después, se añadió ciclohexano (30 ml). Posteriormente, el precipitado blanco se separó mediante filtración. El disolvente ciclohexano se extrajo al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante demostró ser un 89% pura por GC. La purificación posterior consistió en una destilación fraccionada, y se obtuvo un rendimiento de 2,2 g (7,2 mmol) del compuesto modificador del extremo de la cadena E2.

40

Gamma-mercaptopropil trimetoxi silano Pr10 se adquirió en Cromton GmbH.



(Fórmula Pr10).

45 El compuesto modificador del extremo de la cadena E3 se preparó por dos rutas de preparación como se indica a continuación:

necesaria una purificación posterior. Se obtuvo un rendimiento de 5,5 g (8,9 mmol) del compuesto modificador del extremo de cadena E4.

Ruta de preparación 2:

- 5 En un matraz Schlenk de 100 ml se cargaron 100 ml de ciclohexano, 2,02 g (20 mmol) de trietil amina, y 3,6 g (20 mmol) de gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano de ABCR GmbH. La mezcla de reacción se agitó durante 5 min a temperatura ambiente. Después, se añadió gota a gota una solución de *di*n-butil dicloro silano (3,30 g (10 mmol)) en 20 g ciclohexano en el matraz Schlenk. La mezcla de reacción se calentó hasta 65 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. El cloruro de trietilamonio precipitado se separó del producto de reacción disuelto en el ciclohexano por filtración. Después, el disolvente ciclohexano se extrajo al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante demostró ser un 95% pura por GC, y por consiguiente no fue necesaria una purificación posterior. Se obtuvo un rendimiento de 5,9 g (9,5 mmol) del compuesto modificador del extremo de cadena E4.
- 10
- 15 ^1H -RMN (400 MHz, 23°C, C_6D_6): δ = 3,35 (s, 12H, SiOCH_3), 2,82 (t, 4H, S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Si), 1,87 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Si), 1,61 (m, 4H, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,30 (m, 8H, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,83 (t, 6H, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,78(t, 4H, S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Si), 0,06 (s, 6H, $\text{Si}(\text{OMe})_2\text{CH}_3$) ppm;
- ^{13}C (101 MHz, 23°C, C_6D_6): δ 49,95 (OCH_3), 31,01 (S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Si), 28,70 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) & ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27,06 ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 17,90 ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13,76 ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13,21 (S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Si), -5,47 (SiCH_3) ppm.
- 20

Aleatorizadores

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

25

Se adquirió DTHFP (DTHFP (2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano) en Pennakem y se secó con un tamiz molecular, tamaño de poro 4 Å, antes de su uso.

30 Homopolimerización de 1,3-Butadieno (Ejemplos A, B y C, D):

Las polimerizaciones para los Ejemplos A, B y C se realizaron en un reactor de acero de doble pared de dos litros, que se purgó con nitrógeno, antes de la adición del disolvente orgánico, monómeros, el compuesto coordinador polar, el compuesto iniciador u otros componentes. A menos que se indique lo contrario, el reactor de la polimerización se templó a 50 °C. Los siguientes componentes se añadieron entonces en el siguiente orden:

35 disolvente de ciclohexano (500 gramos); tetrametiletilen diamina (TMEDA) (45,0 mmol) como un compuesto coordinador polar, monómero de butadieno, y la mezcla se dejó agitar durante una hora. Se añadió N-butil litio (50,0 mmol) para comenzar la reacción de polimerización. La polimerización se realizó a 50 °C durante aproximadamente 2 horas, tiempo después del cual, se eliminó una parte de la solución polimérica (66,6 % en peso o 50 % en peso)

40 del reactor, y se trató por separado como se describe a continuación. Posteriormente, se añadió el compuesto modificador del extremo de cadena E2 o E1. Posteriormente, la solución polimérica se agitó durante 45 minutos más a 50 °C. Para los Ejemplos B y D, no se añadió modificador. Para la terminación del proceso de polimerización, la solución polimérica se transfirió, después de una hora, a un reactor de acero de doble pared separado, que contenía 50 ml de metanol, e Irganox 1520 como estabilizador para el polímero (un litro de metanol contenía dos gramos de

45 Irganox). Esta mezcla se agitó durante 15 minutos. El disolvente de polimerización y otros volátiles se eliminaron entonces a través de vacío.

Ejemplos A y B: La reacción de polimerización (para el Ejemplo A) se realizó usando 54,1 g (1,00 mol) de butadieno. Después de la eliminación del 66,6 % en peso de la solución polimérica, se añadieron 5,91 gramos (25,0 mmol) del compuesto modificador del extremo de cadena E2 en el reactor de polimerización. Se usó la misma preparación para el Ejemplo B, excepto que no se añadió modificador. El polímero final se caracteriza en la Tabla 2.

50

Ejemplos C y D: La reacción de polimerización se realizó usando 10,0 g (0,185 mol) de butadieno. Después de la eliminación del 50 % en peso de la solución polimérica, se añadieron 12,5 mmol del compuesto modificador del extremo de cadena E1 en el reactor de polimerización. Se usó la misma preparación para el Ejemplo D, excepto que no se añadió modificador. El polímero final se caracteriza en la Tabla 2.

55

Tabla 2: Caracterizaciones SEC, Caracterizaciones ^1H RMN, y Análisis Elemental sobre el Polímero Final***

Ej.	Modificador	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	contenido de -S de [mmol/g de polibutadieno]*	contenido de -OMe de [% en	contenido de - SiMe ₃ [mmol/g de
-----	-------------	---------------	---------------	---	--	--

					moles]**	polibutadieno]**
A	E2	4,560	3,460	0.20	0.0	0.17
B	-	2,350	2,080	0.0	0.0	0.0
C	E1	930	575	0.83	0.1	0.89
D	-	520	430	0.0	0.0	0.0

* Análisis Elemental para Azufre (Espectroscopía por Fluorescencia de Rayos X)
 ** Espectroscopía 1 H RMN
 *** GPC - Método B

La investigación por GC-MS del Ejemplo A confirmó la existencia de grupos trimetil sililo (-SiMe₃) (m/e = 73), ejemplares en tres fracciones poliméricas diferentes, a tiempos de retención de 13,17 minutos, 13,25 minutos y 22,04, respectivamente. El fragmento (-SiMe₃) se concentró en la mayor parte de las fracciones poliméricas, 5 indicando la existencia de al menos un grupo (-SiMe₃) en la mayor parte de las cadenas poliméricas.

Como un estudio separado, se demostró una eliminación eficaz del grupo protector (-SiMe₃) preparando en primer lugar sulfuro de hexadecil-trimetilsililo seguido de la eliminación del grupo (-SiMe₃) con HCl. Más específicamente, se disolvieron 5,1 g (20 mmol) de hexadeciltiol en 25 ml de ciclohexano. Después, se añadió trietilamina (2,15 g (21,25 mmol)) seguido de 4,47 g (41,25 mmol) cloro-trimetil-silano en 25 ml de ciclohexano. La mezcla de reacción resultante se agitó durante 24 horas, y después se calentó a 60 °C durante tres horas. La solución resultante se filtró, y el disolvente de ciclohexano se eliminó al vacío. Se formó sulfuro de hexadecil-trimetilsililo (rendimiento: 6,6 g (20,0 mmol)). El grupo (-SiMe₃) se confirmó a través de espectroscopía de RMN (la señal apareció en los espectros de ¹H-RMN a 0,23 ppm). Se disolvió sulfuro de hexadecil-trimetilsililo (1 gramo (mmol)) en 15 ml de ciclohexano, y se 15 añadió ácido clorhídrico (2 gramos, 36 %) en 10 ml de etanol, y la mezcla se agitó durante 15 horas a temperatura ambiente. Después de la eliminación de la capa orgánica a través de separación y extracción de fase, la fase orgánica se secó usando sulfato de magnesio y se filtró. La eliminación del disolvente orgánico, y la mayor parte del subproducto de hexaclorodisiloxano formado, a través de vacío, condujo al aislamiento de hexadeciltiol. Como se 20 esperaba, la señal (-SiMe₃) en los espectros de ¹H-RMN a 0,23 ppm desapareció, y apareció una nueva señal (-SiMe₃) de muy baja intensidad a 0,13 ppm, indicando la presencia de un subproducto de hexaclorodisiloxano.

Homopolimerización de isopreno - Poliisopreno modificado con amino silano

Preparación de

25

(A) Poliisopreno (PI) de bajo peso molecular modificado por amino silano antes del tratamiento con agua

Procedimiento para la preparación de poliisopreno de bajo peso molecular de la estructura generalizada Et₂N-Si(Me₂)-CH₂-PI

30

La reacción se realizó en una atmósfera inerte en una caja seca. Se añadió isopreno (5 ml, 50 mmol) a una solución del iniciador de polimerización de amino silano I2a, formado a partir de litio metil amino silano Li1 (1 mmol) y TMEDA (300 µl, 2 mmol) en ciclohexano (30 ml), para iniciar la polimerización de isopreno. Después de 3 horas a temperatura ambiente, la polimerización se inactivó por la adición de metanol (50 µl, 1,25 mmol). Una fracción 35 secundaria de la solución polimérica (5 ml) se separó y todos los volátiles se eliminaron al vacío. El polímero resultante se caracterizó por análisis de ¹H-RMN, ²⁹Si-RMN y GPC.

(B) Poliisopreno de bajo peso molecular modificado por silanol después del tratamiento con agua

40 ***Procedimiento para la hidrólisis de poliisopreno de bajo peso molecular modificado por amino silano de la estructura generalizada Et₂N-Si(Me₂)-CH₂-PI que conduce a poliisopreno de bajo peso molecular modificado por silanol de la estructura generalizada HO-Si(Me₂)-CH₂-PI***

A la fracción principal de la solución del oligómero (A) se le añadieron 5 ml de agua. La mezcla se calentó a reflujo 45 durante 30 min. La fase orgánica se separó y se analizó por espectroscopía de RMN.

(C) Intento de polimerizar isopreno en ausencia de una base de Lewis, tal como TMEDA y DTHFP

La reacción se realizó en una atmósfera inerte en una caja seca. Se añadió isopreno (5 ml, 50 mmol) a una solución 50 del litio metil amino silano Li1 (1 mmol) en ciclohexano (30 ml), para comenzar la polimerización de isopreno. Después de 3 horas a temperatura ambiente, la solución de polimerización se inactivó por la adición de 100 ml de metanol. No se observó precipitación ni separación del polímero. Por consiguiente, la polimerización de isopreno podía no iniciarse sin tener presente una base de Lewis tal como TMEDA o DTHFP.

Los polímeros de bajo peso molecular preparados de acuerdo con (A) y (B) se caracterizaron por análisis de ^1H -RMN, ^{29}Si -RMN y GPC:

5 **Poliisopreno modificado con amino silano (A):**

^1H -RMN (400 MHz, 23°C, CDCl_3): $\delta = 2,76$ (c, NCH_2), 0,94 (t, NCH_2CH_3) 0,02 (a, SiCH_3) ppm; además, pudieron detectarse las resonancias características de las unidades de isopreno.

^{29}Si -RMN (79 MHz, 23°C, CDCl_3): $\delta = 3,0$ (Si-NEt_2) ppm

10

Poliisopreno modificado con silanol (B):

^1H -RMN (400 MHz, 23°C, CDCl_3): $\delta = 2,67$ (c, NCH_2), 1,13 (t, NCH_2CH_3) 0,12-0,07 (m, SiCH_3) ppm; además, pudieron detectarse las resonancias características de las unidades de isopreno.

15 ^{29}Si -RMN (79 MHz, 23°C, CDCl_3): $\delta = 15,9$ (Si-OH) ppm.

Tabla 3: Caracterizaciones del polímero

Iniciador	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mpl [g/mol]	Contenido de 1,2 [%]	Contenido de 3,4 [%]	Contenido de 1,4 [%]
Polímero (A)	12500	10100	15300	13.5	64.0	22.5
Polímero (B)	13100	9800	15500	13.1	65.3	21.6

El espectro de ^{29}Si -RMN del poliisopreno modificado con amino silano (A) muestra una señal a 3,0 ppm. Este desplazamiento químico es característico de un átomo de silicio que está sustituido por una amina y tres cadenas alquilo, por ejemplo, el átomo de silicio del *N,N*-(dietilamino)trimetilsilano tiene un desplazamiento químico de 4,8 ppm (afirmación comparativa de la fuente de datos espectrales de Wiley Subscription Services; espectro ID cc-01-SI_NMR-873). La hidrólisis del Polímero (A) conduce al Polímero (B). El espectro ^{29}Si -RMN muestra la desaparición completa de la señal característica del Polímero (A) a 3,0 ppm y una nueva señal ha aparecido con un desplazamiento a 15,9 ppm. Esta señal es característica de un átomo de silicio que está sustituido por un grupo hidroxilo y tres cadenas alquilo, por ejemplo, el átomo de silicio de trimetilsilanol tiene un desplazamiento químico de 15,1 ppm (afirmación comparativa medida en trimetilsilanol adquirido en Sigma Aldrich). Adicionalmente, puede observarse un cambio significativo en el espectro de ^1H -RMN. Las señales a 2,76 y 0,94 ppm, típicas para los protones del grupo etilo en el resto del extremo de cadena del polímero $\text{Et}_2\text{N-Si}(\text{Me}_2)\text{-CH}_2$, no están presentes en caso del poliisopreno modificado (B) y, por lo tanto, se observaron dos señales a 2,67 y 1,13 ppm que podrían asignarse a la dietilamina, que es el producto de hidrólisis del poliisopreno modificado con amino silano (A) y agua, produciendo la hidrólisis de (A) además el poliisopreno modificado del extremo de cadena $\text{HO-Si}(\text{Me}_2)\text{-CH}_2$ (B).

Copolimerización discontinua de 1,3-butadieno con estireno (Ejemplos 1-21)

35

Las copolimerizaciones se realizaron en un reactor de acero de doble pared de 10 litros, que se purgó primero con nitrógeno, antes de la adición del disolvente orgánico, monómeros, el compuesto coordinador polar, el compuesto iniciador u otros componentes. A menos que se indique lo contrario, el reactor de la polimerización se temperó a 60°C. Después, se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (4600 gramos); monómero de butadieno, monómero de estireno, tetrametilendiamina (TMEDA), y la mezcla se agitó durante una hora seguido de titulación con *n*-butil litio para eliminar las trazas de humedad u otras impurezas. El compuesto precursor iniciador de la polimerización (Li1-Li4) o el compuesto iniciador de la polimerización de amino silano (I1, I6-I9) 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 0,5 % de la cantidad total de monómero de butadieno seguido de la adición del agente de acoplamiento, a menos que se indique de otro modo (véase la Tabla 4). 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. Para la terminación del proceso de polimerización, la solución polimérica se transfirió, después de 45 minutos, a un reactor de acero de doble pared separado, que contenía 100 ml de etanol, 1,4 g de HCl concentrado (concentración al 36 %), y 5 g de IRGANOX 1520 como estabilizador para el polímero. Esta mezcla se agitó durante 15 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.

55 La segunda composición polimérica resultante y vulcanizada y varias de sus propiedades, se resumen en las Tablas

8 a 11 a continuación. A menos que se indique otra cosa, las cantidades están expresadas en mmoles. Los ejemplos preparados en condiciones de polimerización idénticas (en el mismo reactor de polimerización, el mismo día, por el mismo operador) se designan con letras idénticas adyacentes al número de Ejemplo (por ejemplo, 1A, 2A). A menos que se indique otra cosa, se consiguieron conversiones del monómero de más del 99 % en peso para todos los 5 experimentos indicados en la Tabla 4. La conversión del monómero se midió como contenido sólido del polímero representando el peso del polímero después de la extracción del disolvente de polimerización y los componentes volátiles potencialmente disponibles. La muestra de la solución polimérica correspondiente se extrajo del reactor de polimerización poco antes de la finalizar el proceso de polimerización.

10 El uso de un guión "-" en las tablas a continuación indica que no se añadió ningún componente.

Tabla 4: Composiciones de los Ejemplos - cantidades de reactivos para polimerización.

Ej.	Iniciador de N-butil litio o iniciador de amino silano o precursor iniciador (mol)	Agente de acoplamiento (mmol)	Modificador del extremo de la cadena (mmol)	Butadieno (mol)	Estireno (mmol)	TMEDA (mol)
1 (Ref)	(I1) 4,732	(C1) 0,335	(E1) 4,164	12.95	1.791	9.484
2	(Li1) 4,236	(C1) 0,303	(E1) 3,756	12.809	1.774	8.677
3	(Li1) 4,521	(-)	(E1) 3,926 (E2) 0,513	12.84	1.775	8.979
4 (Ej. C)	(I6) 5,293	(C1) 0,262	(E1) 3,343	11.01	1.531	1.887
5 (Ej. C)	(I7) 4,331	(C1) 0,303	(E1) 3,805	12.78	1.771	8.689
6 (Ref)	(I1) 3,649	(-)	(-)	13.05	1.805	7.531
7 (Ref)	(I1) 3,472	(-)	(E3) 4,223	13.02	1.802	7.080
8	(Li1) 3,589	(-)	(E3) 4,471	12.91	1.784	7.240
9 (Ref)	(Li1) 3,620	(-)	(-)	13.00	1.801	7.279
10 (Ej. C)	(I8) 3,615	(-)	(-)	12.99	1.800	7.253
11 (Ej. C)	(I9) 3,600	(-)	(-)	12.95	1.790	7.261
12 (Ref)	(I1) 3,493	(-)	(E1) 4,199	13.01	1.798	7.263
13	(Li1) 3,673	(-)	(E1) 4,310	12.89	1.783	7.090
14 (Ref)	(I1) 4,436	(-)	(E4) 5,621	13.01	1.798	9.222
15	(Li1) 4,852	(-)	(E4) 5,822	12.84	1.775	9.594
16 (Ref)	(I1) 1,994	(E2) 0,417	(E1) 1,896	10.57	1.468	8.855
17	(Li1) 1,852	(E2) 0,349	(E1) 1,647	10.49	1.457	7.458
18	(Li2) 3,593	(-)	(E3) 4,313	13.55	1.796	7.059
19	(Li3) 3,597	(-)	(E3) 4,319	12.93	1.791	7.304
20	(I6) 3,531	(-)	(E3) 4,234	13.03	1.802	7.057
21	(Li4) 3,336	(-)	(E1) 4,184	11.78	1.630	6.727

Tabla 5: Caracterizaciones del polímero

Ejemplo	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mpl [g/mol]	Tasa de acoplamiento ^A [%]	Viscosidad de Mooney* [MU]	Viscosidad de Mooney** [MU]	Contenido de vinilo ^B [p %]	Contenido de estireno ^C [p %]
1 (Ref)	446002	323287	293615	25.1	55.0	(-)	62.1	21.7
2	377389	284425	283053	16.9	48.3	(-)	60.2	22.3
3	355639	290287	292477	16.9	51.0	(-)	62.0	20.8
4 (Ej. C)	341908	240220	302056	10.4	41.6	(-)	58.2	27.0
5 (Ej. C)	392362	286256	292428	19.0	55.4	(-)	61.6	20.24
6 (Ref)	366657	332209	373048	(-)	70.9	(-)	63.0	20.8
7 (Ref)	413766	362738	398247	5.5	80.0	(-)	63.1	20.8
8	431784	348031	371179	12.2	79.6	(-)	61.2	21.3
9 (Ref)	380199	324194	390423	1.7	74.5	(-)	60.9	21.5
10 (Ej. C)	361001	322045	370348	(-)	69.1	(-)	60.6	22.1
11 (Ej. C)	385270	344906	392180	(-)	84.2	(-)	61.1	20.5
12 (Ref)	380189	338209	369008	3.6	72.8	(-)	63.3	20.8
13	370513	327625	367373	(-)	64.2	(-)	61.8	21.1
14 (Ref)	447310	352494	284193	54.1	87.2	(-)	63.3	20.7
15	439053	333542	295549	46.9	89.4	(-)	61.8	21.1
16 (Ref)	709317	527700	540683	33.9	(-)	56.7	63.0	21.4
17	708690	527157	556645	29.5	(-)	56.2	64.1	21.1
18	464830	351249	340035	12.7	94.5	(-)	61.9	20.1
19	415637	348732	363937	11.6	81.2	(-)	61.9	21.2
20	428792	322940	382454	9.9	73.0	(-)	61.7	21.7
21	364937	311770	373792	1.9	68.8	(-)	62.0	21.2

* Viscosidad de Mooney de aceite sin grado
**Viscosidad de Mooney de TDAE de aceite que contiene grado
A: determinado por SEC
B: contenido de vinilo es el del contenido de la unidad 1,2-polibutadieno del copolímero final, y se determina por espectroscopia IR.
C: contenido de estireno del copolímero final, y se determina por espectroscopia IR.

Copolimerización continua de 1,3-butadieno con estireno

5 Condiciones del reactor

- El siguiente ejemplo se realizó por medio de tres reactores de tanque de agitación continua (CSTR) conectados en serie. Cada reactor tenía un volumen de 5,8 litros, y se equipó con un agitador helicoidal, adecuado para mezclar soluciones de alta viscosidad, la velocidad del agitador durante todos los estudios fue de 200 rpm. La circulación de agua externa en las paredes del reactor reguló la temperatura deseada. Los reactivos necesarios para la polimerización (estireno, butadieno, ciclohexano, DTHFP y el precursor iniciador de litio Li1 se suministraron a la cabeza del primer reactor con caudalímetros de masa. Cada caudalímetro reguló el suministro deseado, y garantizó un flujo constante del reactivo. El ciclohexano se purificó pasándolo a través de una columna de alúmina. El contenido total de monómero en la solución de ciclohexano fue del 12 %.
- En la descripción del experimento, la expresión "iniciador activo" (I2b formado a partir de Li1 y DTHFP in situ) se refiere a la cantidad de iniciador que participa en la reacción de polimerización y que no se desactiva por impurezas contenidas en el medio de reacción. La expresión "iniciador en exceso" (I2b formado a partir de Li1 y DTHFP in situ) se refiere a la cantidad de iniciador que se carga para desactivar las impurezas presentes en el sistema.

Ejemplo 1 de copolimerización continua (CCE 1)

Reactivos

- Se usó ciclohexano (destilado) como disolvente. Se usaron 1,3-butadieno (destilado) y estireno (secado a través de

CaH₂) como monómeros. Se diluyeron DTHFP y 1,2-butadieno en ciclohexano. Se usó el iniciador I2b, resultante de la reacción del precursor iniciador Li1 con DTHFP en el interior del reactor de polimerización (1), como iniciador aniónico. Se usó el modificador E2 como el agente modificador del extremo de cadena.

5 Descripción del CCE 1:

Se realizó una copolimerización de estireno/butadieno utilizando tres reactores conectados en serie. Ambos, el primero y el segundo reactor, se utilizaron para la polimerización. Se añadió el modificador del extremo de cadena E2 en el tercer reactor. Durante la polimerización, la relación molar E2/Li1 ascendió a 0,580 y la relación molar DTHFP/Li1 (relación de componente activo de polimerización) ascendió a 2,610. Se añadieron las siguientes cantidades al primer reactor de polimerización: 1,827 g/min de estireno, 6,873 g/min de butadieno, 63,8 g/min de ciclohexano, 0,0588 mmol/min de Li1 (componente del iniciador activo I2b), 0,02642 mmol/min de Li1 (componente del iniciador usado para desactivar impurezas); 0,1535 mmol/min de DTHFP.

15 Se añadió el modificador E2 en el tercer reactor de polimerización con un caudal de 0,03410 mmol/min (conc. de solución de modificador E2 0,003501 mol/l). La temperatura del primer reactor ascendió a 68 °C y la temperatura del segundo y del tercer reactor ascendió a 70 °C. El tiempo de residencia fue de 60 minutos en cada reactor.

20 Se obtuvo una conversión total del 97,78 % a la salida del primer reactor y se obtuvo una conversión completa del monómero (no se pudo detectar monómero por análisis GC en la solución de polímero) a la salida de ambos, el segundo y el tercer reactor.

Se añadieron metanol como agente de terminación e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante a la solución polimérica en la línea que sale del tercer reactor. Los polímeros que salían del primer y el segundo reactores se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno). Se determinaron los siguientes resultados para el copolímero eliminado del primer reactor de polimerización: Mn = 221.204 g/mol, Mw = 412.572 g/mol, (Mw/Mn) = 1,870. Se determinaron los siguientes resultados para el copolímero eliminado del segundo reactor de polimerización: Mn = 219.913 g/mol, Mw = 406.230 g/mol, (Mw/Mn) = 1,900. Se determinaron los siguientes resultados para el polímero obtenido en el tercer reactor de polimerización: Mn = 251.372 g/mol, Mw = 479.133 g/mol, (Mw/Mn) = 1,910.

35 La microestructura se determinó por ¹H-RMN. Se determinaron los siguientes resultados para el polímero a la salida del primer reactor de polimerización: 20,5 % en peso de estireno (basado en la concentración total de monómero del copolímero), 66,5 % en peso de vinilo (1,2-polibutadieno, calculado sobre la fracción de butadieno del copolímero).

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: 20,4 % en peso de estireno (basado en la concentración total de monómero del copolímero), 66,5 % en peso de vinilo (1,2-polibutadieno, calculado sobre la fracción de butadieno del copolímero).

40 Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el tercer reactor de polimerización: 20,3 % en peso de estireno (basado en la concentración total de monómero del copolímero), 66,5 % en peso de vinilo (1,2-polibutadieno, calculado sobre la fracción de butadieno del copolímero).

45 La viscosidad Mooney (ML 1+4) del copolímero finalizado (medida después de la coagulación de una solución polimérica estabilizada con BHT en etanol y secado de las migajas de caucho durante 5 minutos en un molino a 120 °C) fue 42,1 MU.

Ejemplo 2 de copolimerización continua (CCE 2)

50 **Reactivos**

Se usó ciclohexano (destilado) como disolvente. Se usaron 1,3-butadieno (destilado) y estireno (secado a través de CaH₂) como monómeros. Se diluyó DTHFP en ciclohexano. Se usó el iniciador I2b, resultante de la reacción del precursor iniciador Li1 con DTHFP, como iniciador aniónico. Se usó el Agente de acoplamiento C3 para el acoplamiento de cadenas poliméricas.

Descripción de CCE 2

60 Se realizó una copolimerización de estireno/butadieno utilizando tres reactores conectados en serie. Ambos, el primero y el segundo reactor, se utilizaron para la polimerización monomérica. Se añadió el Agente de acoplamiento C3 al tercer reactor. Durante la polimerización, la relación molar C3/Li1 ascendió a 0,381 y la relación molar

DTHFP/Li1 (relación de componente activo de polimerización) a 2,540. Se añadieron las siguientes cantidades al primer reactor de polimerización: 1,827 g/min de estireno, 6,873 g/min de butadieno, 63,8 g/min de ciclohexano, 0,0604 mmol/min de Li1 (componente del iniciador activo I2b); 0,02485 mmol/min de Li1 (componente del iniciador usado para desactivar impurezas); 0,1535 mmol/min de DTHFP.

5

Se añadió C3 en el tercer reactor de polimerización con un caudal de 0,02302 mmol/min (conc. de solución C3: 0,002709 mol/l). La temperatura del primer reactor ascendió a 68 °C y la temperatura del segundo y del tercer reactor ascendió a 70 °C. El tiempo de residencia fue de 60 minutos en cada reactor.

10 Se obtuvo una conversión total del 97,55 % a la salida del primer reactor y se obtuvo una conversión monomérica completa (no se detectó monómero en la solución polimérica por análisis GC) a la salida de ambos, el segundo y el tercer reactor.

Se añadieron metanol como agente de terminación e IRGANOX 1520 (0,15 phr) como antioxidante a la solución polimérica en la línea que sale del tercer reactor. Los polímeros que salían del primer, el segundo y el tercer reactor se analizaron mediante GPC (con una calibración de poliestireno). Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido a la salida del primer reactor de polimerización: Mn = 214.931 g/mol, Mw = 401.196 g/mol, (Mw/Mn) = 1,870. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido a la salida del segundo reactor de polimerización: Mn = 217.945 g/mol, Mw = 411.600 g/mol, (Mw/Mn) = 1,890. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero obtenido a la salida del tercer reactor de polimerización: Mn = 276.246 g/mol, Mw = 600.799 g/mol, (Mw/Mn) = 2,170.

20

La microestructura se determinó por ¹H-RMN. Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero a la salida del primer reactor de polimerización: 20,4 % en peso de estireno (basado en la concentración total de monómero del copolímero), 66,5 % en peso de vinilo (1,2-polibutadieno, calculado sobre la fracción de butadieno del copolímero).

25

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el segundo reactor de polimerización: 20,4 % en peso de estireno (basado en la concentración total de monómero del copolímero), 66,5 % en peso de vinilo (1,2-polibutadieno, calculado sobre la fracción de butadieno del copolímero).

30

Se obtuvieron los siguientes resultados para el polímero en el tercer reactor de polimerización: 20,3 % en peso de estireno (basado en la concentración total de monómero del copolímero), 66,4 % en peso de vinilo (1,2-polibutadieno, calculado sobre la fracción de butadieno del copolímero).

35 La viscosidad Mooney (ML 1+4) del copolímero finalizado (medida después de la coagulación de una solución polimérica estabilizada con BHT en etanol y secado de las migajas de caucho durante 5 minutos en un molino a 120 °C) fue 63,8.

Composiciones poliméricas

40

Las composiciones poliméricas se prepararon mediante la combinación y mezcla de los componentes indicados a continuación en la Tabla 6, en un mezclador Banbury de 350 cc, y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Los datos y las propiedades físicas del proceso de vulcanización para cada ejemplo de composición se proporcionan en las Tablas 8 y 9.

45

Tabla 6: Composición polimérica usando los polímeros 1-5B, 1C, 2C, 6-13D, 6E, 14E, 15E y 18-20J

Componentes		Cantidad (phr) ⁿ
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de la solución de estireno butadieno)		80.0
cis 1,4-polibutadieno alto	Buna cis 132-Schkopau ^m	20.0
Sílice precipitada	Ultrasil 7000GR ^f	80.0
Silano	Si 75 ^{t,i}	6.9
Ácido esteárico ^j		1.0
Cera antiozonante que protege del sistema estabilizador	Antilux 654 ^h	1.5
	Dusantox ^g 6PPD	2.0
Óxido de cinc ^k		2.5
Suavizante (Aceite)	TDAE ^e	20.0
Azufre ^{a,i}		1.4

ES 2 642 163 T3

TBBS ^{b,d}		1.5
DPG ^{c,d}		1.5
<p>a 2 etapa de mezcla, Brabender 350S, Mezclador interno Banbury b N-terc-Butil-2-benzotiazil-sulfenamida; Rhein Chemie Rheinau GmbH c Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG d Segunda etapa (sistema de curado) e VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG f Evonic Degussa GmbH g N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencenodiamina, Duslo a.s. h Luz y cera protectora de ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH i Bis(trietoxisililpropil)disulfano, equivalentes de azufre por molécula: 2,35 j Cognis GmbH k Grillo-Zinkoxid GmbH l Solvay AG m Styron Deutschland GmbH n Basado en la suma del peso del copolímero estireno butadieno y cis 1,4-polibutadieno alto</p>		

Se prepararon composiciones poliméricas adicionales mediante la combinación y mezcla de los componentes indicados a continuación en la Tabla 7, en un mezclador Banbury de 350 cc, y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Los datos y las propiedades físicas del proceso de vulcanización para cada ejemplo de composición se proporcionan en las Tablas 10 y 11.

Tabla 7: Composición polimérica usando los polímeros 16F y 17F

Componentes		Cantidad (phr) ^g
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de la solución de estireno butadieno)		117.5
cis 1,4-polibutadieno alto	Buna cis 132-Schkopau ^f	20.0
Sílice precipitada	U7000GR ^e	80.0
Silano	Si 75 ^e	6.9
Ácido esteárico ^e		1.0
Sistema estabilizador		
Cera protectora contra el ozono	Dusantox ^e 6 PPD	2.0
Antiozonante	Antilux 654 ^e	1.5
Óxido de cinc ^e		2.5
Azufre ^{d,e}		1.3
TBBS ^{e,d}		1.6
DPG ^{c,d}		1.9
<p>a Mezcla de 2 fases, Brabender 350S, mezclador interno Banbury c Difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG d Segunda fase (vulcanización) e Especificación detallada, véase la Tabla 6 f Dow Olefinverbund GmbH. g En base a la suma del peso del copolímero de estireno butadieno y cis 1,4-polibutadieno alto</p>		

ES 2 642 163 T3

Tabla 8: Datos del proceso de vulcanización y propiedad de la composición de vulcanizado de polímero que contiene sílice

Ejemplo	TC 50 [min]	TC 90 [min]	TC 95 [min]	Acumulación de calor [°C]	Abrasión DIN 0,5 kg de carga [mm]
1B (Ref.)	6.77	16.91	21.92	117.0	129
2B	7.21	16.38	21.24	107.3	119
3B	7.29	16.37	21.33	104.7	128
4B (Ej. C)	7.83	16.45	21.19	125.1	132
5B (Ej. C)	5.78	15.78	20.99	122.0	143
1C (Ref)	6.44	15.78	20.89	114.6	125
2C	6.43	15.88	20.92	99.3	122
6D (Ref)	7.51	16.24	21.14	126.8	152
7D (Ref)	7.57	16.31	21.20	108.8	135
8D	7.91	16.26	21.06	103.6	122
9D (Ref)	7.76	16.44	21.20	109.2	135
10D (Ej. C)	8.04	16.78	21.55	127.7	147
11D (Ej. C)	7.42	15.77	20.68	122.8	152
12D (Ref)	7.99	15.76	20.47	108.1	140
13D	8.22	16.91	21.54	101.5	124
6E (Ref)	7.00	15.50	20.50	124.6	129
144 (Ref)	7.40	16.40	21.20	117.3	133
15E	7.80	17.10	21.60	101.0	132
18J	7.40	16.50	21.30	106.8	130
19J	7.70	16.60	21.30	99.4	133
20J	7.70	16.10	20.80	101.5	140

Tabla 9: Propiedades de la composición de vulcanizado del polímero que contiene sílice

Ejemplo	Alargamiento a la rotura [%]	Resistencia a la tracción [MPa]	Módulo 300 [MPa]	Tan δ a -10 °C	Tan δ a 0 °C	Tan δ a 60 °C	Temp. a Tan δ máx [°C]
1B (Ref.)	458	19.4	10.2	0.4632	0.3198	0.1232	-22
2B	407	20.7	11.3	0.5427	0.3350	0.0847	-18
3B	406	20.7	11.8	0.5304	0.3304	0.0761	-18
4B (Ej. C)	385	17.9	12.4	0.5842	0.3788	0.1042	-16
5B (Ej. C)	409	19.9	11.8	0.4633	0.3355	0.1168	-20
1C (Ref)	396	18.6	12.0	0.4453	0.3250	0.1294	-20
2C	335	18.1	14.8	0.5289	0.3346	0.0801	-18
6D (Ref)	413	18.6	11.5	0.3480	0.2749	0.1286	-22
7D (Ref)	396	19.0	12.5	0.3934	0.2871	0.1002	-22
8D	360	19.2	14.3	0.4618	0.3111	0.0752	-20
9D (Ref)	422	19.9	11.7	0.4550	0.2926	0.0792	-22
10D (Ej. C)	480	20.0	10.2	0.3666	0.2787	0.1266	-22
11D (Ej. C)	425	19.2	11.7	0.3825	0.2761	0.1097	-22
12D (Ref)	405	18.8	11.3	0.4405	0.2941	0.0858	-22
13D	385	20.2	13.4	0.4792	0.3101	0.0688	-22
6E (Ref)	416.	18.5	11.8	0.3683	0.2676	0.1170	-22

14E (Ref)	409	19.4	12.3	0.3843	0.2912	0.1285	-22
15E	363	19.2	13.6	0.5001	0.3000	0.0747	-20
18J	380	19.8	12.7	0.4555	0.2858	0.0694	-24
19J	385	21.4	13.5	0.4856	0.3005	0.0688	-22
20J (Ej. C)	383	19.2	13.2	0.4352	0.2972	0.0976	-20

Tabla 10: Datos del proceso de vulcanización y propiedades de la composición de vulcanizado de polímero que contiene sílice (grado de aceite)

Ejemplo	Compuesto Mooney [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]
16F (Ref)	92.9	1.34	3.15	6.54	14.33	19.11	103.3	126
17F	149.8	0.35	1.59	7.28	14.75	19.42	100.3	131

5

Tabla 11: Propiedades de la composición de vulcanizado del polímero que contiene sílice

Ejemplo	Alargamiento a la rotura [%]	Resistencia a la tracción [MPa]	Módulo 300 [MPa]	Tan δ a -10 °C	Tan δ a 0 °C	Tan δ a 60 °C	Temp. a Tan δ máx [°C]
16F (Ref)	430	18.5	10.7	0.4528	0.2970	0.0917	-22
17F	455	20.0	10.4	0.4955	0.3148	0.0805	-20

Resultados

- Se encontró que sólo los iniciadores de polimerización de amino silano, pero no los compuestos precursores
- 10 iniciadores de polimerización de litio-amino-silano, eran suficientemente activos para iniciar la reacción de polimerización del isopreno. Por ejemplo, el iniciador de polimerización de amino silano 12a (véase el procedimiento (A) anterior para la preparación de poliisopreno de bajo peso molecular modificado con amino silano), pero no el compuesto precursor iniciador de polimerización de litio-amino silano Li1 (véase el procedimiento (C) anterior para la preparación de poliisopreno de bajo peso molecular modificado con amino silano) fue suficientemente activo para
- 15 iniciar la reacción de polimerización del isopreno. La estructura de los restos en la "posición alfa" de los compuestos macromoleculares lineales alfa-modificados/omega-modificados, o en los extremos del brazo polimérico de los compuestos macromoleculares alfa-modificados/modificados ramificados, se deriva de la estructura del compuesto o compuestos iniciadores de amino silano y corresponde a la Fórmula 1 de la invención.
- 20 Con el fin de demostrar la formación de restos en el extremo de cadena de polímero derivado del iniciador de polimerización de amino silano de la presente invención, se hizo como ejemplo un poliisopreno de bajo peso molecular modificado. Como producto, se formó principalmente un poliisopreno modificado en el extremo de amino silano, que se convierte en un poliisopreno modificado en el extremo de cadena de silanol tras la eliminación hidrolítica del grupo protector de dihidrocarbilamina. En el caso de los compuestos modificadores del extremo de
- 25 cadena de Fórmula 6, la reacción de los extremos de la cadena polimérica aniónica viva con grupos alcoxi sililo modificadores del extremo de cadena condujo a enlaces modificadores de silicio del extremo de la cadena polimérica. Después de la hidrólisis, los grupos protectores trihidrocarbil sililo, trihidrocarbil estannilo, dihidrocarbil silandiilo y dihidrocarbil estannanilo pueden eliminarse parcial o cuantitativamente, formando polímeros que comprenden grupos terminales de cadena de tiol.
- 30 Una aplicación importante de la presente invención es la producción de composiciones poliméricas vulcanizadas (elastoméricas) que tienen una menor acumulación de calor, valores "Tan δ a 60 °C" inferiores y valores de resistencia a la abrasión DIN menores, mientras que los valores "Tan δ a 0 °C" y los valores "Tan δ a -10 °C" son mayores o están a un nivel similar. Si se mejora uno de los tres valores, que se refieren a una resistencia a la
- 35 rodadura o a una resistencia a la abrasión del neumático, los otros dos valores, que se refieren al rendimiento del agarre en mojado del neumático y al agarre en hielo del neumático, no deben afectarse negativamente con el fin de mejorar las principales propiedades de rendimiento del neumático. Las bandas de rodadura fabricadas a partir de composiciones poliméricas que tienen una menor acumulación de calor y menores valores de "Tan δ a 60 °C" tienen

una menor resistencia a la rodadura, mientras que aquellas que tienen menores valores de abrasión DIN tienen menor resistencia a la abrasión, mientras que aquellas con valores "Tan δ a 0° C" superiores tienen mejores propiedades de deslizamiento en húmedo correspondientes, mientras que aquellas con valores "Tan δ a -10 °C" superiores tienen propiedades de adherencia al hielo mejores.

5

Las composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas basadas en polímeros fabricados utilizando los compuestos iniciadores de la invención (véase el ejemplo 9D en las Tablas 8 y 9) tienen valores relativamente inferiores (o reducidos) para tan δ a 60 °C; valores relativamente más altos (o aumentados) para tan δ a 0 °C; valores relativamente más altos (o aumentados) para tan δ a -10 °C; acumulación de calor de los neumáticos relativamente reducido y una abrasión DIN relativamente reducida, en comparación con composiciones poliméricas elastoméricas vulcanizadas basadas en otros polímeros (véanse los ejemplos 6D, 10 y 11D en las Tablas 8 y 9). La composición vulcanizada ejemplar 9D, que está basada en el polímero modificado 9, modificado con el iniciador de amino silano 12a de la invención, formado a partir de precursor iniciador de polimerización de litio amino silano Li1 y TMEDA in situ, tiene un valor de acumulación de calor de 109,2 °C y un valor de tan δ a 60 °C de 0,0792, mientras que la composición vulcanizada 6D, que está basada en el polímero no modificado 6, formado a partir de iniciador de n-butil-litio I1, tiene un valor de acumulación de calor relativamente más elevado de 126,8 °C y un valor de tan δ a 60 °C de 0,1286. Además, las composiciones vulcanizadas comparativas ejemplares 10D y 11D, que están basadas en el polímero modificado 10 y 11, modificadas con el iniciador de amino silano I8 y I9 de la invención, formadas a partir de precursor iniciador de polimerización de amino silano Pr7, sec. butil litio y trietilamina y del precursor iniciador de polimerización de silano Pr8, sec. butil litio y trietilamina, tienen unos valores de acumulación de calor relativamente más elevados de 127,7 °C y 122,8, así como unos valores de tan δ a 60 °C relativamente inferiores de 0,1262 y 0,1097 respectivamente, en comparación con los valores indicados anteriormente de la composición 9D vulcanizada.

Se encontró que la combinación de los compuestos iniciadores de polimerización de amino silano y los modificadores del extremo de cadena y los agentes de acoplamiento opcionales, cada uno como se describe en el presente documento, forma vulcanizados de polímero modificado con una excelente pérdida de energía de histéresis baja, como se refleja por un bajo valor de tan delta a 60 °C; resistencia a la abrasión mejorada; y acumulación de calor de vulcanizado reducida tras un esfuerzo mecánico, mientras que las propiedades de agarre sobre una superficie húmeda, según se refleja por tan delta a 0 °C, y las propiedades de agarre en una superficie helada, como se refleja por tan delta a -10 °C, se mejoran o están en un rango similar. En comparación con una preparación de polímero tradicional, los procesos de la presente invención, que combinan A) compuestos iniciadores de polimerización de amino silano con B) un compuesto modificador del extremo de cadena de sulfanilsilano, y opcionalmente C) agentes de acoplamiento, proporcionan un mayor grado de modificación polimérica y un rendimiento mejorado en el correspondiente vulcanizado de polímero.

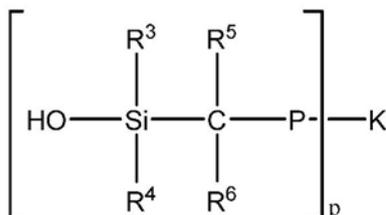
35

Como se muestra en las Tablas 8 y 10, se reduce la "acumulación de calor" durante la deformación dinámica y la abrasión DIN de las composiciones poliméricas vulcanizadas que comprenden los polímeros modificados de la invención, mientras que disminuye "tan δ a 60 °C" (Tablas 9 y 11). Se cree que la reducción de "acumulación de calor" del polímero mejora la durabilidad de la composición polimérica vulcanizada resultante, para reducir la pérdida de energía de la histéresis del vulcanizado, conduciendo a una disminución de la resistencia a la rodadura, y para aumentar la elasticidad global. La "Resistencia a la tracción" y el "Módulo 300" no se deterioran, o por lo menos no significativamente, en comparación con el polímero de referencia, lo que sugiere la formación de una red polimérica estable con una resistencia superior al someterla a estrés mecánico. Los valores de "Elongación a la rotura" son muy aceptables considerando el grado de mejora de los valores de tan δ , de acumulación de calor y de resistencia a la abrasión.

45

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto macromolecular modificado de la siguiente Fórmula A:



Fórmula A

5

Donde

Z

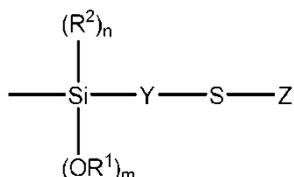
R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de -OH, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

10 R⁵ y R⁶ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);

P es una cadena de polímero de dieno elastomérico que comprende unidades monoméricas derivadas de al menos uno de los siguientes monómeros: butadieno, isopreno, estireno y alfa-metilestireno; y

K representa un átomo de hidrógeno o

15



donde

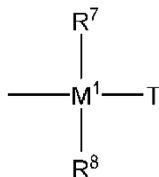
20 R¹ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno y alquilo (C₁-C₄);

R² se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₁₈);

Y es al menos divalente y es alquilo (C₁-C₁₈), que puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina terciaria, grupo sililo, grupo aralquilo (C₇-C₁₈) y grupo arilo (C₆-C₁₈); y

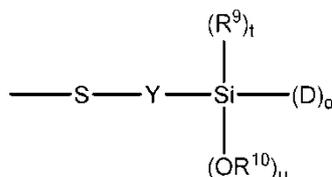
Z representa hidrógeno o

25



donde

30 M¹ es un átomo de silicio o un átomo de estaño; R⁷ y R⁸ se seleccionan independientemente de alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y T representa R¹¹ o



donde

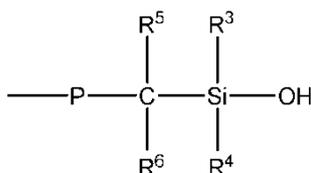
Y es como se ha definido anteriormente;

R⁹ se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₁₈);

5 R¹⁰ se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno y alquilo (C₁-C₄);

R¹¹ se selecciona de alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); y

D representa OR¹ o



10

donde

R¹, P, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son como se han definido anteriormente; y

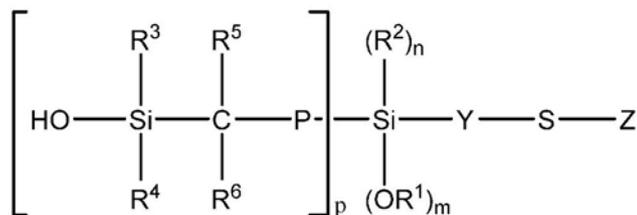
p y o se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1, 2 y 3; m, n, t y u se seleccionan cada

15 uno independientemente de un número entero de 0, 1 y 2; y donde p es 1 si K es H y de otro modo, p+m+n = 3 y t+u+o = 3.

2. El compuesto macromolecular modificado de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene la siguiente

Fórmula 1:

20



Fórmula 1

donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, Y, P y Z; y n, m y p son como se han definido en la reivindicación 1.

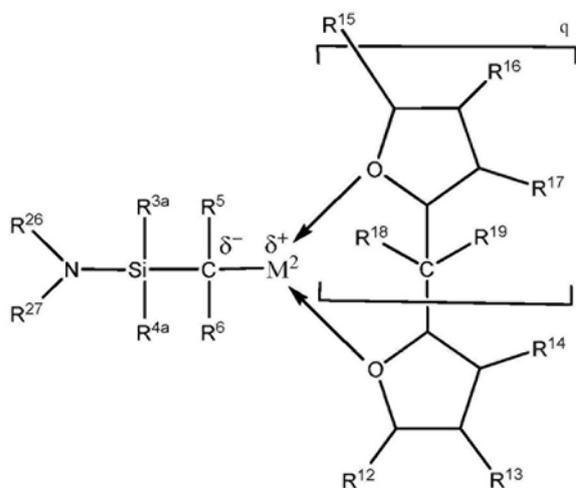
25 3. El compuesto macromolecular modificado de acuerdo con la reivindicación 2, donde R³ se selecciona de -OH y alquilo (C₁-C₁₈); Z se representa por -M¹(R⁷)(R⁸)(T); M¹ es un átomo de silicio o un átomo de estaño; R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); y T se representa por R¹¹, donde R¹¹ se selecciona de alquilo (C₁-C₁₈).

30 4. El compuesto macromolecular modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde M¹ es un átomo de silicio, Y es divalente y es alquilo (C₁-C₁₈), R³, R⁴, R⁷ y R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈); R⁵ y R⁶ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈), p y o se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 1 y 2; m y u se seleccionan cada uno independientemente de un número entero de 2 y 3; y n y t se seleccionan cada uno

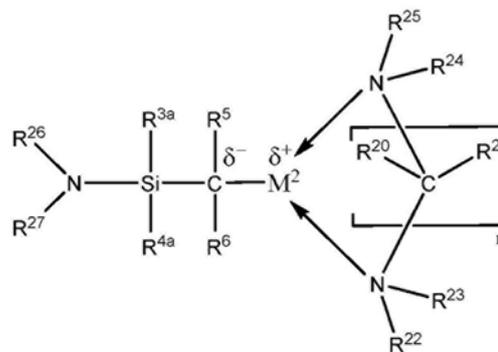
35 independientemente de un número entero de 0 y 1.

5. Un método para preparar el compuesto macromolecular modificado como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:

40 (i) polimerizar en solución al menos un monómero de dieno elastomérico con al menos un compuesto iniciador de la polimerización de amino silano de Fórmula 4 o Fórmula 5

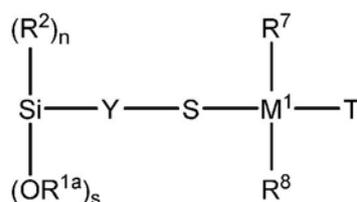


Fórmula 4



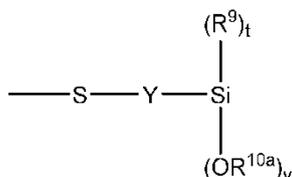
Fórmula 5

- o aductos de base de Lewis del mismo, donde
- R^{3a} se selecciona independientemente de $-N(R^{28})R^{29}$, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);
- 5 R^{4a} se selecciona independientemente de $-N(R^{30})R^{31}$, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);
- R^5 y R^6 son como se han definido en la reivindicación 1;
- M^2 es litio, sodio o potasio;
- R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);
- 10 R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);
- q se selecciona de un número entero de 1, 2, 3, 4 y 5; y
- r se selecciona de un número entero de 1, 2 y 3;
- 15 (ii) hacer reaccionar opcionalmente el polímero resultante de la etapa (i) en solución con un compuesto modificador del extremo de la cadena de Fórmula 6



Fórmula 6

- 20 donde
- R^{1a} se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₄);
- R^2 se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₁₈);
- R^7 y R^8 se seleccionan independientemente de alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈);
- 25 Y es al menos divalente y es alquilo (C₁-C₁₈), que puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina terciaria, grupo sililo, grupo aralquilo (C₇-C₁₈) y grupo arilo (C₆-C₁₈); R^2 , R^7 , R^8 y n son como se han definido anteriormente;
- M^1 es un átomo de silicio o un átomo de estaño;
- n es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2; s es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3; y n + s = 3; y
- 30 T representa R^{11} o



donde

5 Y es como se ha definido anteriormente;

R⁹ se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₁₈);

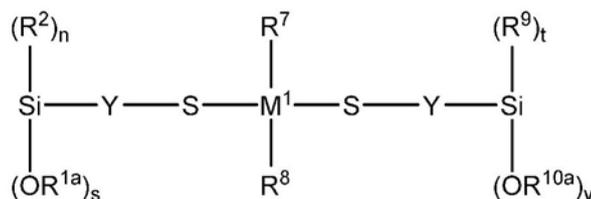
R^{10a} se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₄);

t es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2; v es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3; y t + v = 3; y

(iii) poner en contacto opcionalmente el polímero resultante de la etapa (i) o (ii) con un agente de protonación.

10

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, donde el compuesto modificador del extremo de cadena usado en la etapa (ii) tiene la siguiente Fórmula 7



Fórmula 7

15

donde

M¹, Y, R^{1a}, R², n y s son como se han definido en general para la Fórmula 6;

R⁷, R⁸ y R⁹ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C₁-C₁₈);

20 R^{10a} se selecciona independientemente de alquilo (C₁-C₄);

t se selecciona de un número entero de 0, 1 y 2; v se selecciona de un número entero de 1, 2 y 3; y t + v = 3.

7. Una composición polimérica que comprende al menos un compuesto macromolecular modificado como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y uno o más componentes adicionales seleccionados de componentes que se añaden a o se forman como resultado del proceso de polimerización usado para preparar el compuesto macromolecular modificado y los componentes que aún quedan después de la eliminación del disolvente del proceso de polimerización.

8. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende al menos un componente seleccionado de un aceite y un polímero seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno.

9. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, que comprende al menos una carga.

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

40 1) al menos un agente de vulcanización; y

2) la composición polimérica como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.

11. Un método para preparar una composición polimérica vulcanizada que comprende hacer reaccionar al menos los siguientes componentes:

45 1) al menos un agente de vulcanización; y

2) la composición polimérica como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.

12. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición polimérica vulcanizada como se ha definido en la reivindicación 10, cuyo artículo se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un neumático, una banda de rodadura, una pared lateral de neumático, una carcasa de neumático, una 5 correa, una manguera, un amortiguador de vibración, y un componente de calzado.