

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 199**

51 Int. Cl.:

C08C 19/20 (2006.01)

C08C 19/22 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2015** **E 15155546 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017** **EP 3059256**

54 Título: **Una mezcla de polímeros funcionalizados para un neumático**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAMANN, EVELMARIE;
HEIDENREICH, DANIEL y
THIELE, SVEN

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 654 199 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

Una mezcla de polímeros funcionalizados para un neumático

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una mezcla de polímeros consistente en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular; (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero que tiene un bajo peso molecular y opcionalmente (c) de 0 a 13 % en peso de uno o más aceites extendedores. Más específicamente, el primer polímero elastomérico, es decir el componente (a), es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y opcionalmente uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y opcionalmente (II) modificación de los extremos de la cadena polimérica obtenida en (I) mediante adición y reacción de al menos un compuesto de modificación, como se define en la reivindicación 1 y a continuación. De forma similar, el segundo polímero, es decir el componente (b), es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-1) al menos un monómero diénico conjugado, (i-2) al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos o (i-3) al menos uno o más monómeros α -olefínicos, en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (ii) modificación de los extremos de la cadena polimérica obtenida en (i) mediante adición y reacción de al menos un compuesto de modificación, como se define en la reivindicación 1 y a continuación.

La presente invención se refiere también a una composición polimérica que comprende dicha mezcla de polímeros. En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico reticulado, comprendiendo dicho procedimiento (1) proporcionar dicha mezcla de polímeros o dicha composición polimérica; (2) añadir una o más cargas y opcionalmente al menos uno o más agentes de acoplamiento de silano y hacer reaccionar dicha mezcla y (3) añadir uno o más agentes vulcanizantes y opcionalmente uno o más acelerantes vulcanizantes a la mezcla de la etapa (2) y reticular dicha mezcla. Además, la presente invención se refiere a un polímero elastomérico reticulado obtenible de acuerdo con dicho procedimiento y a un artículo que comprende dicha composición polimérica o dicho polímero elastomérico reticulado. Además, se describen el uso de dicha mezcla de polímeros, dicha composición polimérica o dicho polímero elastomérico reticulado para la producción de un neumático, una banda de rodamiento o una pared lateral de neumático, así como un kit polimérico que comprende dicha mezcla de polímeros o dicha composición polimérica.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

En los últimos años, ha habido una demanda creciente de provisión de composiciones poliméricas para la producción de neumáticos para la industria del automóvil que permitan una mejora del rendimiento del neumático. Particularmente, se han vuelto más importantes aspectos ambientales, es decir la reducción del consumo de combustible y/o la emisión de dióxido de carbono al reducir la resistencia de rodadura del neumático, y aspectos de seguridad, es decir, mejorar la estabilidad de maniobra al aumentar el rendimiento de agarre del neumático y la resistencia a la abrasión

Una formulación de caucho típica para la fabricación de un neumático incluye un copolímero diénico conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular, tal como un caucho de estireno-butadieno (SBR) que, después de mezclado intensivo con varios aditivos tales como una carga de sílice y un agente vulcanizante y vulcanización (reticulación), conduce a un producto de neumático que tiene una menor resistencia de rodadura debido al alto peso molecular del componente de SBR usado. Aunque proporcionar un neumático que tenga una resistencia de rodadura potenciada (menor) es beneficioso, el uso de un copolímero diénico conjugado con vinilo aromático que tiene un alto peso molecular, y por esta razón está asociado a una alta viscosidad, da como resultado una procesabilidad menos beneficiosa en el transcurso de etapas de procesamiento adicionales, es decir mezclado intensivo y vulcanización (reticulación) de las correspondientes formulaciones poliméricas.

Por lo tanto, un copolímero diénico conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular se extiende típicamente con un aceite extendedor de bajo peso molecular para reducir la viscosidad del copolímero y garantizar un buen mezclado, incorporación y distribución del copolímero en las etapas posteriores de mezclado intensivo y/o reticulación (vulcanización) de la formulación de caucho. Los aceites extendedores (o suavizantes) típicos son aceites minerales y aceites minerales tratados tales como por ejemplo DAE (extracto aromático destilado), TDAE (extracto aromático destilado tratado), MES (solvato de extracción débil), RAE (extracto aromático residual) y aceites nafténicos. Sin embargo, hay inconvenientes asociados a la extensión de un copolímero diénico conjugado con vinilo aromático con un aceite extendedor de bajo peso molecular estándar:

Puesto que el peso molecular del aceite extendedor común es relativamente bajo, p.ej. aproximadamente 450 g/l (convertido en equivalentes de poliestireno) para TDAE, la procesabilidad potenciada del copolímero diénico conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular durante las posteriores etapas de mezclado intensivo y vulcanización, como se menciona anteriormente, está acompañada por un aumento significativo de la cantidad de "compuestos orgánicos volátiles" (abreviados en la presente memoria como COV) en el correspondiente producto de neumático final. Estas emisiones de COV se vuelven particularmente relevantes durante el uso del neumático a

temperaturas elevadas.

Otro inconveniente es que la temperatura de transición vítrea y la compatibilidad de estos aceites extendedores es más o menos fija y no variable. Por tanto, cuando se formula un copolímero diénico conjugado con vinilo aromático, la compatibilidad y posterior eflorescencia del aceite extendedor sobre la superficie del vulcanizado durante el almacenamiento son factores relevantes para considerar. Además, el rendimiento y el campo de aplicación del vulcanizado (es decir, la formulación de caucho reticulado después de vulcanización), que dependen típicamente de la temperatura de transición vítrea, pueden ajustarse solo por variación de la composición específica del copolímero diénico conjugado con vinilo aromático. Sin embargo, un aumento de la temperatura de transición vítrea del copolímero diénico conjugado con vinilo aromático da como resultado un rendimiento de agarre mejorado y una mayor resistencia de rodadura, aumentando así el consumo de combustible y la emisión de dióxido de carbono. Por otro lado, la reducción de la temperatura de transición vítrea del copolímero diénico conjugado con vinilo aromático da como resultado una resistencia de rodadura mejorada y un menor consumo de combustible del neumático resultante, pero desgraciadamente conduce también a un rendimiento de agarre en húmedo reducido.

Otro inconveniente de usar un aceite extendedor de bajo peso molecular común es que la mayoría de estos aceites extendedores son intensamente coloreados, oscilando de amarillo a marrón oscuro. Por consiguiente, tiene que aplicarse una limpieza intensa a la planta de producción antes de cambiar la calidad de polímero, particularmente si se planea para el siguiente ciclo de producción una calidad de polímero no extendido por aceite. Tales procedimientos de limpieza, sin embargo, son prolongados y costosos.

Además, la extensión de un copolímero diénico conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular con un aceite extendedor común que tiene un bajo peso molecular da como resultado una reducción menos beneficiosa de las propiedades mecánicas, en particular módulo y dureza frente a maniobrabilidad (E' a 60 °C), una pérdida por abrasión aumentada y una resiliencia por rebote disminuida a altas temperaturas que corresponden a una resistencia de rodadura reducida.

Por tanto, existe una demanda de provisión de componentes extendedores alternativos como reemplazo adecuado o además de los aceites extendedores comunes como se aplican en la técnica anterior, permitiendo así la provisión de formulaciones poliméricas reticuladas (vulcanizadas) que se caracterizan por tener una procesabilidad aceptable o mejorada, mientras que se reduce el contenido de emisiones de COV y se proporciona un mejor equilibrio de las propiedades dinámicas de las formulaciones poliméricas reticuladas y el refuerzo, tales como una baja pérdida por histéresis, como se representa por una baja acumulación de calor y alto rebote a altas temperaturas y una baja $\tan \delta$ a 60 °C, y un mayor refuerzo, como se representa por módulos más altos, especialmente a 300 % de elongación, y alta resistencia a la abrasión en los productos de neumático resultantes. Estas necesidades se satisfacen por la siguiente invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere por lo tanto a una mezcla de polímeros consistente en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero y opcionalmente (c) de 0 a 13 % en peso de uno o más aceites extendedores; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y opcionalmente uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y opcionalmente (II) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenida en (I) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto de modificación como se define en la reivindicación 1 y a continuación; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico de (i-1) al menos un monómero diénico conjugado o (i-2) al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos o (i-3) al menos uno o más monómeros α -olefínicos, y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenida en (i) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol y donde las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.

El iniciador de polimerización puede seleccionarse de entre el grupo consistente en n -BuLi, sec -BuLi, $terc$ -BuLi, un compuesto representado por la fórmula (6) a la fórmula (10), como se definen en la reivindicación 4, o aductos de base de Lewis de los mismos y/o mezclas de los mismos.

El componente (b), es decir el segundo polímero, puede ser un polímero elastomérico, preferiblemente un polímero de estireno-butadieno o un polímero de butadieno.

El al menos un monómero diénico conjugado puede seleccionarse de entre 1,3-butadieno, 2-alquil-1,3-butadieno, 2-

metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno y/o 1,3-ciclooctadieno. Los monómeros diénicos conjugados preferidos son butadieno y/o isopreno.

- 5 El al menos un monómero α -olefínico puede seleccionarse de entre estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, α -metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno, estilbeno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, (4-vinilbencil)dimetilaminoetiléter, N,N-dimetilaminoetilrestireno terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno, un compuesto de vinilsilano de fórmula (4) o fórmula (5), como se definen en la reivindicación 5, y/o mezclas de los mismos. Son monómeros α -olefínicos preferidos estireno, divinilbenceno y
- 10 los compuestos de vinilsilano de fórmula (4) y (5).

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros del primer aspecto de la invención.

- 15 La composición polimérica de la invención puede comprender también una o más cargas y opcionalmente uno o más agentes vulcanizantes o agentes reticulantes. Además, la composición polimérica de la invención puede incluir también hasta un 10 % en peso de uno o más aceites extendedores, basado en el peso total de la composición polimérica.
- 20 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico reticulado, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas: (1) proporcionar la mezcla de polímeros del primer aspecto de la invención o la composición polimérica del segundo aspecto de la invención; (2) añadir una o más cargas y opcionalmente uno o más agentes de acoplamiento de silano y mezclar intensivamente dicha mezcla y (3) añadir uno o más agentes vulcanizantes y opcionalmente uno o más acelerantes vulcanizantes a
- 25 la mezcla de la etapa (2) y reticular dicha mezcla.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un polímero elastomérico reticulado obtenible de acuerdo con el tercer aspecto de la invención.

- 30 En un quinto aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende la composición polimérica de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención o el polímero elastomérico reticulado de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención.

Dicho artículo de acuerdo con la invención puede ser un neumático, una banda de rodamiento, una pared lateral de

35 neumático, una cinta transportadora, un sello o un tubo.

En un sexto aspecto, la presente invención se refiere al uso de (I.1) la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, (I.2) la composición polimérica de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención o (I.3) el polímero elastomérico reticulado de acuerdo con el cuarto aspecto de la presente invención para

40 la producción de una banda de rodamiento o un pared lateral de un neumático.

En un séptimo aspecto, la presente invención se refiere a un kit polimérico que comprende (II.1) la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, o (II.2) la composición polimérica de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención.

45

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

LA MEZCLA DE POLÍMEROS

50 La mezcla de polímeros de acuerdo con el primer aspecto de la invención consiste exclusivamente en los siguientes componentes:

Componente (a)- un primer polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular.

55 En una primera realización, el componente (a) de la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, es un primer polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y opcionalmente uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico.

60 En una realización alternativa, el componente (a) de la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, es un primer polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y opcionalmente uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (II) modificación (o funcionalización) de las cadenas poliméricas obtenidas en (I) mediante la adición y reacción de un compuesto modificador representado por

65 cualquiera de la fórmula (1), fórmula (2) y/o fórmula (3), como se definen a continuación.

El monómero o monómeros específicos y las condiciones para la reacción de polimerización aniónica y la reacción de modificación, si es aplicable, se describen a continuación con más detalle.

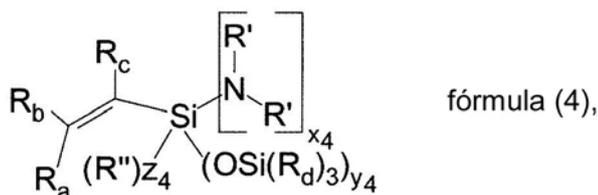
Además de la siguiente divulgación específica, se describen instrucciones aplicables en general a tecnologías de polimerización, incluyendo compuestos iniciadores de polimerización, compuestos coordinadores polares y acelerantes (para aumentar/cambiar la reactividad del iniciador, para disponer aleatoriamente los monómeros vinílicos aromáticos y/o para disponer y/o cambiar aleatoriamente la concentración de unidades de 1,2-polibutadieno o 1,2-poliisopreno o 3,4-poliisopreno introducidas en el polímero), las cantidades de cada compuesto, el monómero o monómeros adecuados y las condiciones de proceso adecuadas en el documento WO 2009/148932, que se incorpora enteramente a la presente memoria como referencia.

Monómero diénico conjugado

Los monómeros diénicos conjugados representativos incluyen, pero sin limitación, 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclooctadieno y combinaciones de los mismos. Los monómeros diénicos conjugados preferidos incluyen, pero sin limitación, 1,3-butadieno, isopreno y combinaciones de los mismos.

20 Monómero α -olefínico

Además del al menos un monómero diénico conjugado, pueden proporcionarse opcionalmente uno o más monómeros α -olefínicos para la polimerización del componente (a). Los ejemplos adecuados de monómeros α -olefínicos incluyen, pero sin limitación, estireno y sus derivados incluyendo, sin limitación, estirenos sustituidos con alquilo C₁₋₄ tales como 2-metilestireno, 3-metilestireno, α -metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno y estilbena, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, (4-vinilbencil)dimetilaminoetiléter, N,N-dimetilaminoestireno, N,N-bis-(trialquilsilil)aminoestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, un compuesto de vinilsilano de fórmula (4) o un compuesto de multivinilaminosilano de fórmula (5), como se definen a continuación, y/o mezclas de los mismos,



donde R_d se selecciona independientemente de entre hidrocarbilo C₁-C₁₈; R" se selecciona de entre hidrocarbilo C₁-C₆; R_a, R_b y R_c se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo; x₄ e y₄ son independientemente enteros seleccionados de entre 1 y 2; z₄ es un entero seleccionado de entre 0 y 1; y x₄+y₄+z₄=3; R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈ y trialquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ o alquilarilsililo C₇-C₁₈, donde los dos grupos R' pueden estar conectados formando un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un grupo >N(alquilo C₁-C₆) y un átomo de azufre; y un R' puede ser -Si(CR_c=CR_aR_b)(OSi(R_d)₃)_{y4}(R'')_{z4}, donde R_a, R_b, R_c, R_d, R'', y₄ y z₄ son independientemente como se definen anteriormente e y₄+z₄=2.

En realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de fórmula (4), los parámetros y sustituyentes toman los siguientes valores:

a) (R_d)₃ es (metilo, metilo, terc-butilo) o (fenilo, fenilo, fenilo) o (terc-butilo, fenilo, fenilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y bencilo (unidos a través de un grupo metilo), o -NR'R' forma un grupo morfolina, un grupo pirrolidina, un grupo piperidina o un grupo oxazolidina; R" es metilo; R_a, R_b y R_c son cada uno hidrógeno y x₄=y₄=z₄=1;

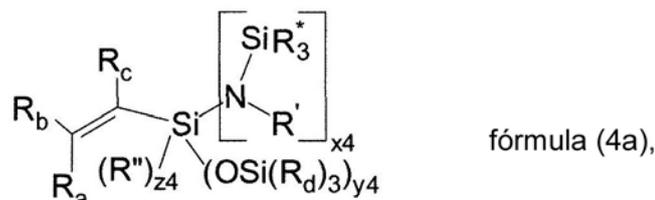
b) (R_d)₃ es (metilo, metilo, terc-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo, o -NR'R' forma un grupo morfolina, un grupo pirrolidina, un grupo piperidina o un grupo oxazolidina; R" es metilo; R_a, R_b y R_c son cada uno hidrógeno y x₄=2, y₄=1 y z₄=0;

c) (R_d)₃ es (metilo, metilo, terc-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo, o -NR'R' forma un grupo morfolina, un grupo pirrolidina, un grupo piperidina o un grupo oxazolidina; R" es metilo; R_a y R_b son cada uno hidrógeno y R_c es vinilo y x₄=y₄=z₄=1.

Las realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de fórmula (4) son (terc-butildimetilsiloxi)metil-4-morfolino(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)dimetilamino)metil(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)(diethylamino)metil(vinil)silano y/o (terc-butildimetilsiloxi)(dibutilamino)metil(vinil)silano.

5

En otra realización preferida, el compuesto de vinilsilano de fórmula (4) se representa por la fórmula (4a) como se define a continuación.



10

donde R* se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ y alquilarilo C₇-C₁₈ y los grupos y parámetros restantes son como se definen para la fórmula (4).

Son realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de fórmula (4a) (terc-butildimetilsiloxi)[(trimetilsilil)propilamino]metil(vinil)silano(terc-butildimetilsiloxi)[(trimetilsilil)metilamino]metil(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)[(trimetilsilil)etilamino]metil(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)[(trimetilsilil)butilamino]metil(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)[(dimetilfenilsilil)propilamino]metil(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)[(dimetilfenilsilil)etilamino]metil(vinil)silano y (terc-butildimetilsiloxi)[(dimetilfenilsilil)metilamino]metil(vinil)silano.

Los compuestos de vinilsilano, como se describen anteriormente, se divulgan con más detalle en la solicitud de patente de Taiwán (R.O.C.) nº 103128797 que se incorpora enteramente como referencia.

25 El compuesto de multivinilaminosilano de fórmula (5) se define como sigue:

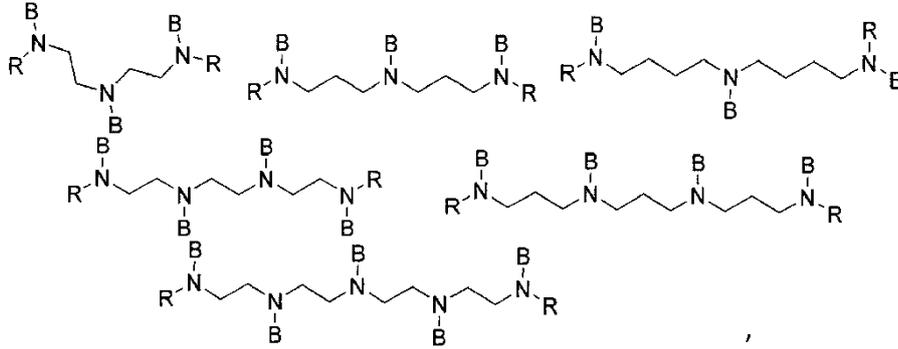


donde A¹ es un grupo orgánico que tiene al menos dos grupos amino; cada B se selecciona independientemente de entre un grupo -Si(R⁵¹)(R⁵²)(R⁵³), donde R⁵¹, R⁵² y R⁵³ se seleccionan cada uno independientemente de vinilo, butadienilo, metilo, etilo, propilo, butilo y fenilo, a condición de que al menos uno de R⁵¹, R⁵² y R⁵³ se seleccione de entre vinilo y butadienilo, donde cada grupo B es un sustituyente de un grupo amino del grupo A¹, y al menos dos de los grupos amino del grupo A¹ están cada uno sustituidos con al menos un grupo B; y n₁ es un entero de al menos 2, preferiblemente un entero seleccionado de entre 2 a 6 y todos los grupos amino en el grupo A¹ son grupos amino terciario.

El multivinilaminosilano de fórmula (5) tiene al menos dos grupos amino sustituidos con al menos un grupo B sililo etilénicamente insaturado. La expresión "el grupo B es un sustituyente de un grupo amino" o "grupo amino sustituido con un grupo B" se usa en la presente memoria para describir la unión del grupo B con el átomo de nitrógeno del grupo amino, es decir >N-Si(R⁵¹)(R⁵²)(R⁵³). Un grupo amino del grupo A¹ puede estar sustituido con 0, 1 o 2 grupos B. Todos los grupos amino del grupo A¹ son grupos amino terciario, es decir grupos amino que no portan átomos de hidrógeno. El grupo orgánico A¹ es preferiblemente un grupo que no tiene hidrógenos de polimerización. La expresión "hidrógeno de polimerización" se usa en el contexto de la presente invención para designar un átomo de hidrógeno que no es inerte, es decir que reaccionará en una polimerización aniónica de dienos conjugados, tales como butadieno o isopreno. El grupo orgánico A¹ es también preferiblemente un grupo que no tiene grupos electrófilos. La expresión "grupos electrófilos" se usa en el contexto de la presente invención para designar un grupo que reaccionará con n-butillitio como iniciador modelo y/o con la cadena viva en una polimerización aniónica de dienos conjugados, tales como butadieno o isopreno. Los grupos electrófilos incluyen: alquinos, (carbo)cationes, átomos de halógeno, Si-O, Si-S, grupos de Si-halógeno, grupos de metal-C, nitrilos, (tio)carboxilatos, ésteres (tio)carboxílicos, (tio)anhídridos, (tio)cetonas, (tio)aldehídos, (tio)cianatos, (tio)isocianatos, alcoholes, tioles, (tio)sulfatos, sulfonatos, sulfamatos, sulfonas, sulfóxidos, iminas, tiocetales, tioacetales, oximas, carbazonas, carbodiimidias, ureas, uretanos, sales de diazonio, carbamatos, amidas, nitronas, grupos nitro, nitrosaminas, xantogenatos, fosfanos, fosfatos, fosfinas, fosfonatos, ácidos borónicos, ésteres borónicos, etc.

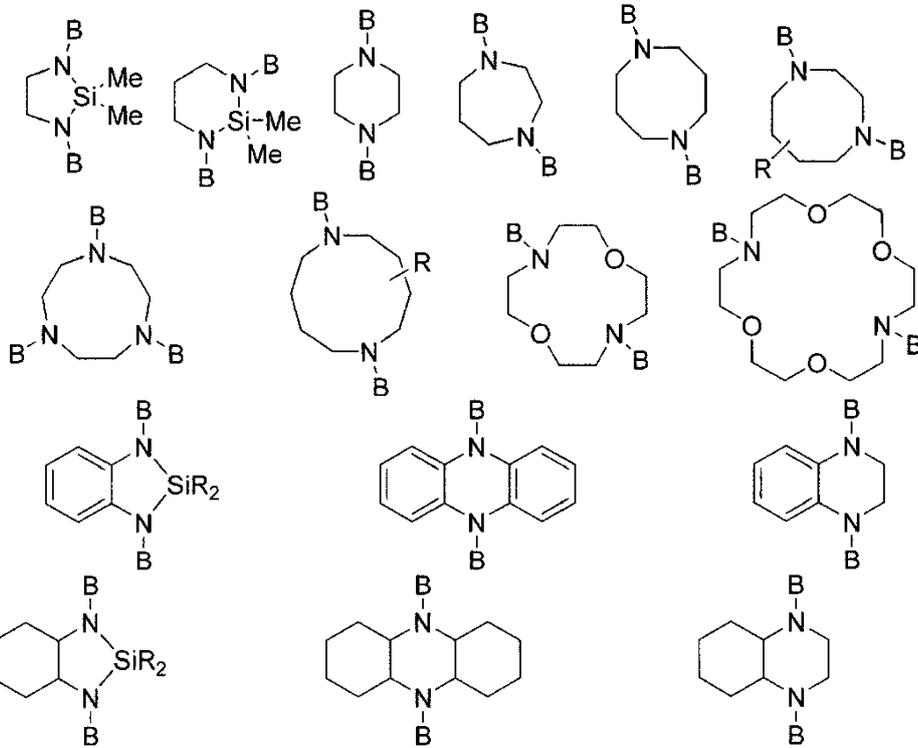
55 Más preferiblemente, el grupo orgánico A¹ es un grupo que no tiene hidrógenos de polimerización ni grupos electrófilos.

En realizaciones preferidas, el multivinilaminosilano de fórmula (5) se selecciona de entre los siguientes compuestos:



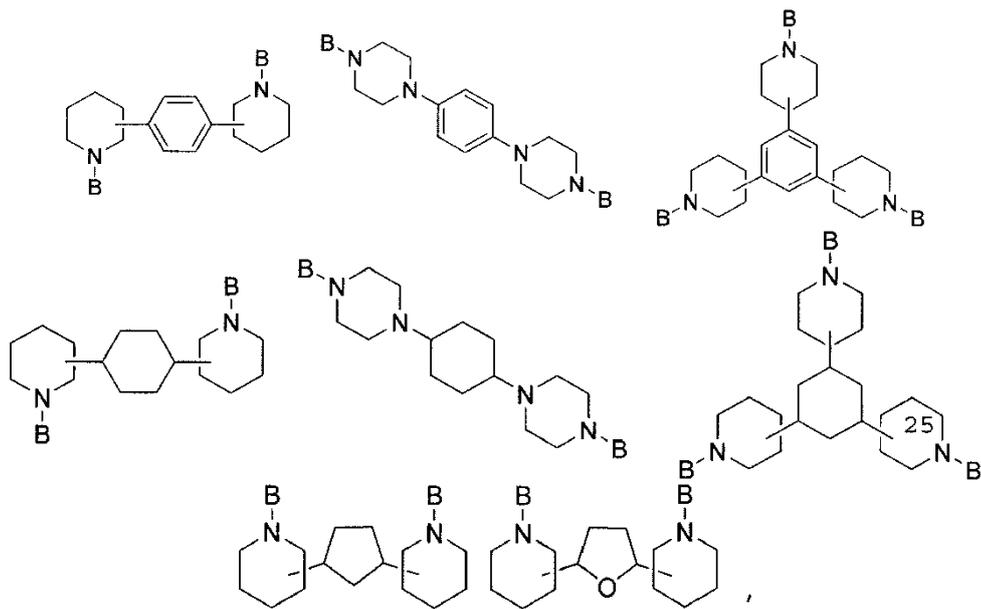
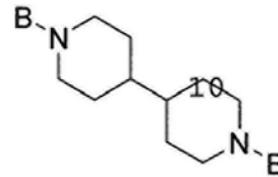
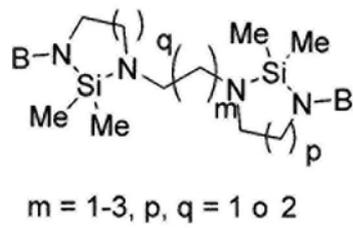
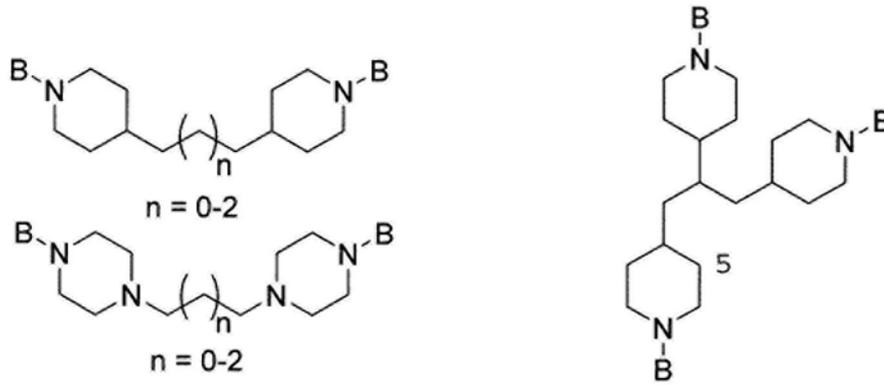
5

donde cada R se selecciona independientemente de entre B y alquilo C₁-C₆ o bencilo, y se aplican las mismas limitaciones y condiciones de la fórmula (5) en lo referente al grupo B:

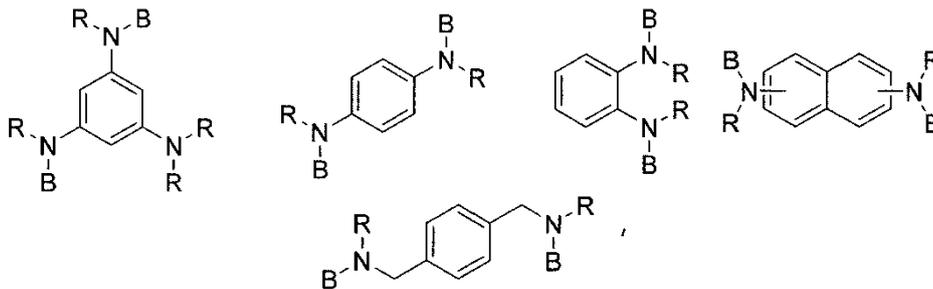


10

15 donde R es un grupo alquilo C₁-C₆ y se aplican las mismas limitaciones y condiciones de la fórmula (5) en lo referente al grupo B:



5 donde se aplican las mismas limitaciones y condiciones de la fórmula (5) en lo referente al grupo B:



10 donde cada R se selecciona independientemente de entre B, alquilo C_1-C_4 y fenilo, y se aplican las mismas limitaciones y condiciones de la fórmula (5) en lo referente al grupo B.

Lo más preferiblemente, se usan estireno, α -metilestireno y/o divinilbenceno incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, como el al menos un monómero α -olefínico como se define en la reivindicación 1.

5 Temperatura

Típicamente, la polimerización de los monómeros, es decir al menos un monómero diénico conjugado y opcionalmente uno o más monómeros α -olefínicos como se describe anteriormente, se lleva a cabo a una temperatura superior a 0 °C. En una realización preferida, la temperatura de polimerización está en el intervalo de 20-110 °C, más preferiblemente en el intervalo de 30-95 °C.

Disolvente

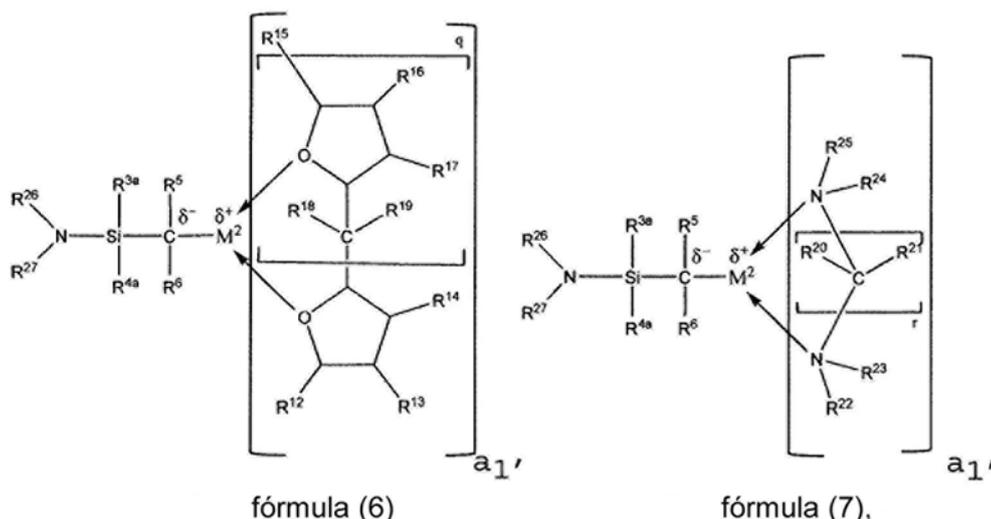
Puede usarse adecuadamente un disolvente orgánico para la reacción de polimerización. En una realización, se selecciona el disolvente de polimerización de entre disolventes aromáticos y no aromáticos no polares incluyendo, sin limitación, butano, buteno, pentano, ciclohexano, tolueno, hexano, heptano y octano. En una realización preferida, se selecciona el disolvente de entre butano, buteno, ciclohexano, hexano, heptano, tolueno o mezclas de los mismos.

20 Contenido de sólidos de los monómeros

Preferiblemente, el contenido de sólidos de los monómeros para polimerizar es de 5 a 35 % en peso, más preferiblemente de 10 a 30 % en peso y lo más preferiblemente de 15 a 25 % en peso, basado en el peso total de monómeros y disolvente. El término "contenido de sólidos total de los monómeros" (abreviado en la presente memoria como CST), "contenido de sólidos de los monómeros" o términos similares, como se usan en la presente memoria, hace referencia al porcentaje en masa total (o peso) de monómeros, basado en el peso total de disolvente y monómeros (p.ej., 1,3-butadieno y estireno).

Iniciador de polimerización

El iniciador de polimerización es adecuadamente un compuesto de alquil-litio, tal como etil-litio, propil-litio, n-butillitio, sec-butillitio, terc-butillitio, fenil-litio, hexil-litio, 1,4-dilitio-n-butano, un compuesto representado por las siguientes fórmula (6) a fórmula (10) o aductos de base de Lewis de los mismos. Pueden emplearse también mezclas de estos iniciadores de polimerización:

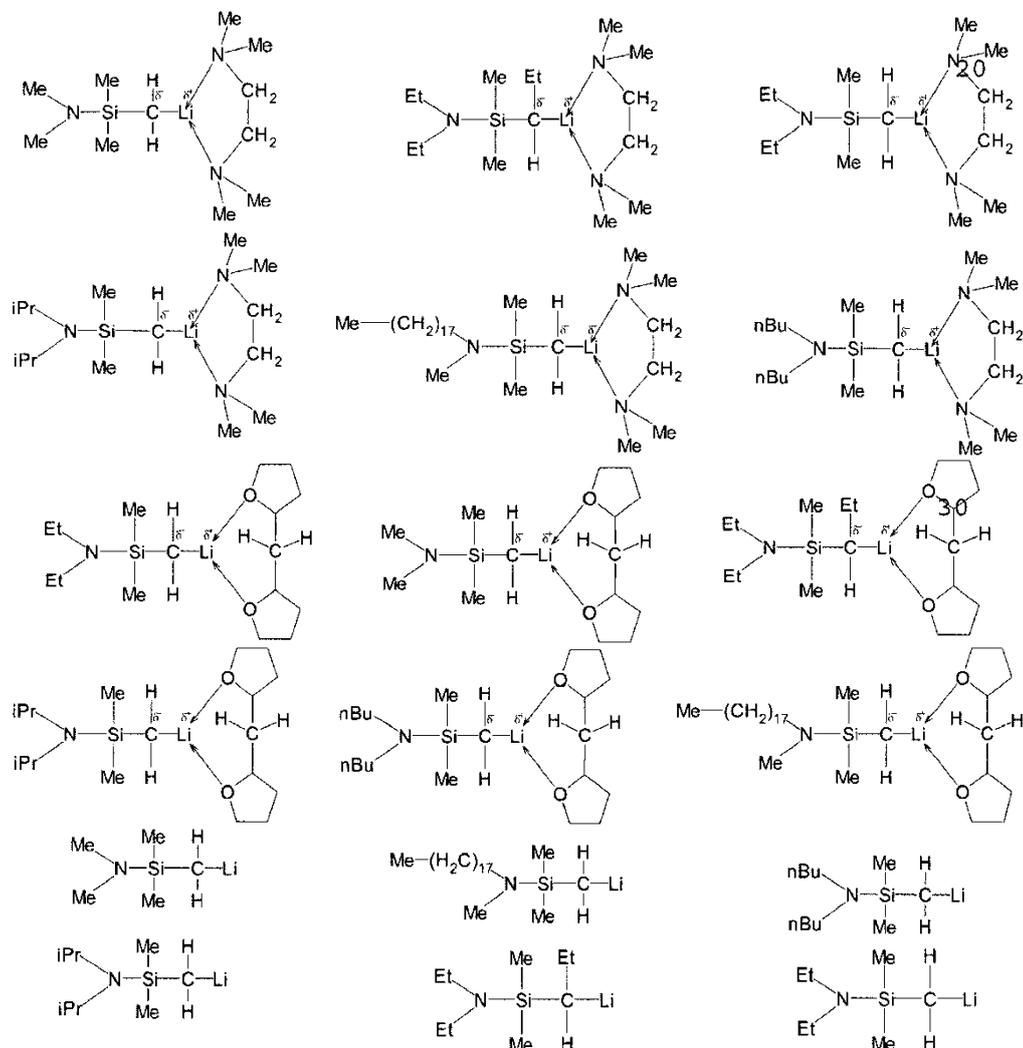


donde R^{3a} se selecciona independientemente de entre $-N(R^{28})R^{29}$, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo (C_7-C_{18}); R^{4a} se selecciona independientemente de entre $-N(R^{30a})R^{31a}$, alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo C_7-C_{18} ; M^2 es litio; 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 entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo C_7-C_{18} ; R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30a} y R^{31a} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo C_7-C_{18} ; q se selecciona de entre los enteros 1, 2, 3, 4 y 5; y r se selecciona de entre los enteros 1, 2 y 3; y a_1 se selecciona de entre los enteros 0 o 1.

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

entre alquilo (C₁-C₁₈); R⁵, R⁶, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈) y R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₆); y los grupos y parámetros restantes se definen como en la fórmula (6) y la fórmula (7) anteriores.

5 Los iniciadores de polimerización de aminosilano útiles de fórmula (6) y (7) incluyen los siguientes:

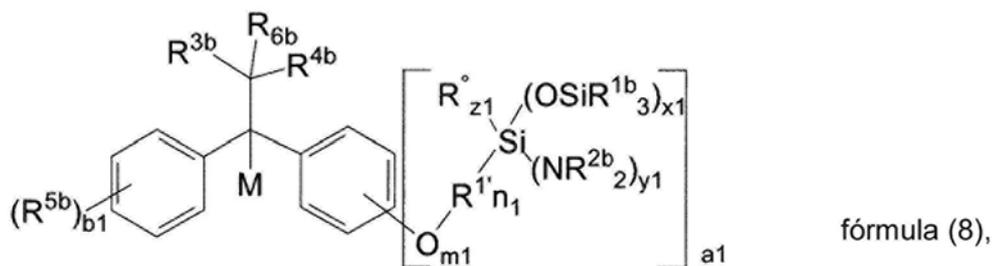


10

o aductos de base de Lewis de los mismos, y/o mezclas de los mismos. Se divulgan con más detalle iniciadores de polimerización de aminosilano, como se describen anteriormente, en el documento WO 2014/040640, que se incorpora completamente como referencia.

15

Como alternativa, puede usarse un compuesto representado por la fórmula (8) como iniciador de polimerización



20

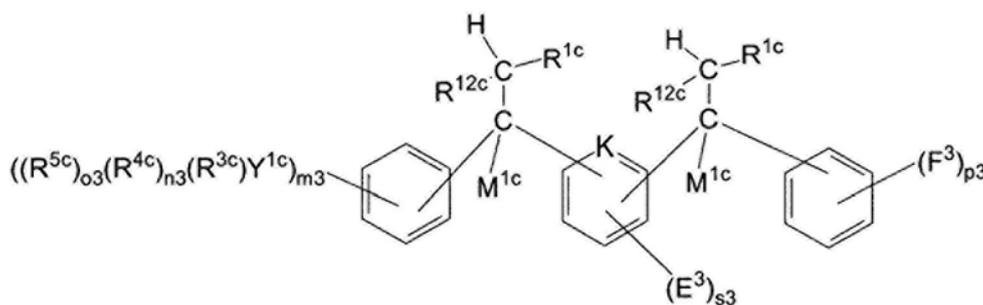
donde cada R⁰ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, alqueniilo C₂-C₆, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄, alquilarilo C₇ y arilo C₆; R¹¹ es un grupo metileno opcionalmente sustituido; cada R^{1b} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀,

alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆ y arilo C₆-C₁₀; cada R^{2b} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₈ y alquilarilo C₇-C₈, donde los grupos R^{2b} pueden estar conectados entre sí formando un anillo junto con el átomo de nitrógeno unido a Si; R^{3b} y R^{4b} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y vinilo; cada R^{5b} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅, alquilarilo C₇-C₁₂ y arilo C₆-C₁₂, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅, alquilarilo C₇ y arilo C₆, más preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅; R^{6b} se selecciona de entre alquilo C₁-C₆, fenilo y bencilo; M es litio; a₁ ≥ 1; b₁ ≥ 0; a₁ + b₁ ≤ 10; m₁ = 0 o 1; n₁ = 0 a 12; x₁ = 0, 1 o 2; y₁ = 1, 2 o 3; z₁ = 0, 1 o 2; x₁+y₁+z₁ = 3; o x₁+y₁+z₁ = 2 cuando el átomo de silicio del grupo aminosililo está unido dos veces a los anillos de benceno a través de grupos R¹ o enlaces sencillos; a condición de que cuando m₁ = 1, entonces n₁ = 1 a 12, y cuando m₁ = 0, entonces n₁ = 0 y x₁ = 1 o 2; donde el grupo o grupos aminosililo pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno, los grupos aminosililo plurales pueden ser diferentes entre sí y el grupo o grupos R^{5b} pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno.

En una realización preferida, cada R⁰ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅ y arilo C₆; cada R^{1b} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄ y arilo C₆; cada R^{2b} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₈ y alquilarilo C₇-C₁₀; R^{3b} y R^{4b} son cada uno hidrógeno; cada R^{5b} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄; R^{6b} se selecciona de entre metilo, etilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, fenilo y bencilo; a₁=1 o 2, b₁= 0 o 1, m₁= 0 y R¹ es metileno y n₁= 1, 2 o 3, x₁= 0 o 1, y₁= 1 o 2 y z₁= 0 o 1; y los grupos y parámetros restantes se definen como en la fórmula (8) anterior.

La preparación de los iniciadores de polimerización de fórmula (8), como se describe anteriormente, se divulga con más detalle en el documento PCT/EP2014/065027 que se incorpora completamente como referencia.

Como alternativa, puede usarse un compuesto de fórmula (9) como iniciador de polimerización:



fórmula (9),

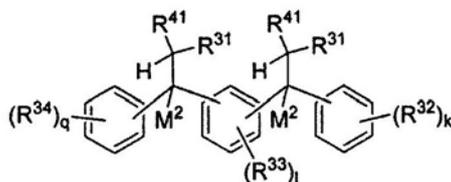
donde cada M^{1c} es litio; cada R^{1c} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀₀ y alqueno C₂-C₁₀₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos arilo C₆-C₁₂ y opcionalmente ligado al átomo de carbono C por hasta 25 unidades monoméricas seleccionadas de entre monómeros diénicos conjugados y compuestos vinílicos aromáticos, especialmente butadieno, isopreno y estireno; cada R^{12c} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₀), arilo (C₆-C₁₂) y alquilarilo (C₇-C₁₈); cada Y^{1c} se selecciona independientemente de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{3c}, R^{4c} y R^{5c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), dialquil (C₁-C₆)amina (solo cuando Y^{1c} es un átomo de silicio), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y, cuando Y^{1c} no es un átomo de silicio, -SiR^{14c}R^{15c}R^{16c}, donde R^{14c}, R^{15c} y R^{16c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); n₃ y o₃ son cada uno un entero seleccionado de entre 0 y 1; y n₃+o₃ = 1 cuando Y^{1c} = N, n₃= o₃= 0 cuando Y^{1c} = S y n₃+o₃ = 2 cuando Y^{1c} = Si; m₃ es un entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3; K se selecciona de entre nitrógeno y >C-H; cada E³ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) e -Y^{3c}(R^{9c})(R^{10c})_{t3}(R^{11c})_{u3}, donde Y^{3c} se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{9c}, R^{10c} y R^{11c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), dialquil (C₁-C₆)amina (solo cuando Y^{3c} es un átomo de silicio), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y, cuando Y^{3c} no es un átomo de silicio, -SiR^{20c}R^{21c}R^{22c}, donde R^{20c}, R^{21c} y R^{22c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); t₃ y u₃ son cada uno un entero seleccionado de entre 0 y 1 y t₃+u₃ = 1 cuando Y^{3c} = N, t₃=u₃= 0 cuando Y^{3c} = S y t₃+u₃= 2 cuando Y^{3c} = Si; s₃ es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; cada F³ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) e -Y^{2c}(R^{6c})(R^{7c})_{q3}(R^{8c})_{r3}, donde Y^{2c} se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{6c}, R^{7c} y R^{8c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), dialquil (C₁-C₆)amina (solo cuando Y^{2c} es un átomo de silicio), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y, cuando Y^{2c} no es un átomo de silicio, -SiR^{17c}R^{18c}R^{19c}, donde R^{17c}, R^{18c} y R^{19c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo

(C₇-C₁₈); q₃ y r₃ son cada uno un entero seleccionado de entre 0 y 1 y q₃+r₃= 1 cuando Y^{2c}= N, q₃= q₃=r₃= 0 cuando Y^{2c}= S y q₃+r₃= 2 cuando Y^{2c}= Si; y p₃ es un entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3.

En una realización preferida, cada R^{1c} es el mismo seleccionado de entre alquilo (C₁-C₁₀); cada R^{12c} se selecciona
 5 independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₀), preferiblemente hidrógeno; R^{3c}, R^{4c} y R^{5c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y^{1c} no es un átomo de silicio, -SiR^{14c}R^{15c}R^{16c}, donde R^{14c}, R^{15c} y R^{16c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈); cada E₃ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈); cada F₃ se selecciona independientemente de entre -Y^{2c}(R^{6c})(R^{7c})_{q3}(R^{8c})_{r3}, donde R^{6c}, R^{7c} y R^{8c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y,
 10 cuando Y^{2c} no es un átomo de silicio, -SiR^{17c}R^{18c}R^{19c}, donde R^{17c}, R^{18c} y R^{19c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈); p₃ es un entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; y los grupos y parámetros restantes son como se definen anteriormente para la fórmula (9).

Se divulgan iniciadores de polimerización de fórmula (9) y sus preparaciones en el documento PCT/EP2013/065399,
 15 que se incorpora completamente como referencia.

Como alternativa, puede usarse un iniciador de polimerización de fórmula (10):



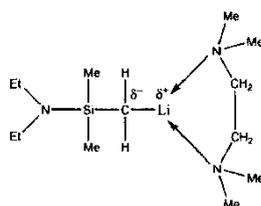
fórmula (10),

20 donde cada R³¹ se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₀), arilo (C₆-C₁₂) y aralquilo (C₇-C₁₈); cada R³², R³³ y R³⁴ se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈) y alcoxi (C₁-C₁₈); cada R⁴¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀₀) y alqueno (C₂-C₁₀₀), donde cada R⁴¹ está opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos arilo (C₆-C₁₂) y está opcionalmente unido al esqueleto de fórmula (10) a
 25 través de una cadena oligomérica compuesta por hasta 25 unidades monoméricas seleccionadas de entre dienos conjugados, especialmente 1,3-butadieno e isopreno, y compuestos vinílicos aromáticos, especialmente estireno y divinilbenceno; M² es litio y k, l y q son enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1, 2 y 3.

En una realización preferida, R⁴¹ se selecciona de entre alquilo (C₁-C₁₀); cada R³¹ se selecciona independientemente
 30 de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₀), preferiblemente hidrógeno; R³² y R³⁴ son idénticos y se seleccionan de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈) y cada R³³ se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈).

Los iniciadores de polimerización de fórmula (10), como se describe anteriormente, se divulgan con más detalle en la
 solicitud EP nº 15 151 112.8 que se incorpora completamente como referencia.

35 Lo más preferiblemente, se usa n-butil-litio, sec-butil-litio o un compuesto de fórmula (6) o fórmula (7), en particular



40 Los iniciadores anteriores puede usarse solos o en combinación en forma de una mezcla de dos o más tipos diferentes.

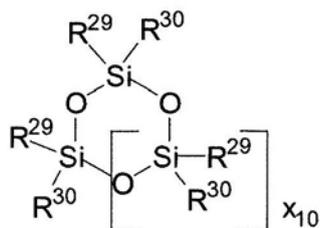
Modificación

45 En una realización, el componente (a) está también funcionalizado por al menos un compuesto de fórmula (1) a (3) o de fórmula (11) a (15), como se definen a continuación.



50 donde cada uno de R^{**} se selecciona independientemente de entre alquilo o alquilarilo C₁-C₁₆; R^{***} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄; A se selecciona de entre arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₅₀, alquilo C₁-C₅₀ y dialquil C₂-C₅₀-éter; y opcionalmente R^{**}, R^{***} o A pueden estar independientemente sustituidos con uno o más

donde cada uno de R^{13a} , R^{14a} , R^{18a} y R^{19a} se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}); R^{15a} y R^{20a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}) divalente, arilo (C_6-C_{18}) divalente, aralquilo (C_7-C_{18}) divalente y $-R^{24a}-O-R^{25a}-$, donde R^{24a} y R^{25a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_6) divalente; R^{16a} y R^{17a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}) y $-\text{SiR}^{26a}-\text{R}^{27a}-\text{R}^{28a}$, donde R^{26a} , R^{27a} y R^{28a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); cada R^{21a} y R^{22a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); cada R^{23a} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1-C_6); t_1 y u_1 son enteros independientemente seleccionados de entre 1, 2 y 3, v y w son enteros independientemente seleccionados de entre 0, 1 y 2; $t_1+u_1=3$; y $v+w=3$;



fórmula (15),

donde cada R^{29} y R^{30} se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y vinilo; y x_{10} es un entero seleccionado de entre 1 a 6.

Condiciones para la modificación

En la etapa de modificación (II) para la producción del componente (a), pueden añadirse uno o más compuestos de modificación de fórmula (1) a fórmula (3) o de fórmula (11) a fórmula (15), como se definen anteriormente, al polímero vivo en una cantidad tal que la relación molar sea de 0,05 o más, preferiblemente de 0,1 o más, más preferiblemente de 0,15 o más.

Los compuestos de modificación representados por cualquiera de la fórmula (1) a la fórmula (3) o de la fórmula (11) a la fórmula (15) se añaden preferiblemente a una conversión completa o casi completa del monómero o monómeros para polimerizar, preferiblemente a una tasa de conversión de polimerización aniónica mayor del 85 % en peso, basada en la cantidad de monómeros proporcionados. La frase "cantidad de monómeros proporcionados", "cantidad de monómeros cargados", o términos similares como se usan en la presente memoria, hacen referencia a la cantidad de monómeros proporcionados en el procedimiento de polimerización. En una realización preferida, la tasa de conversión es de al menos un 92,0 % en peso, preferiblemente mayor de un 94,0 % en peso basada en la cantidad de monómeros proporcionados. El término "conversión monomérica", como se usa en la presente memoria, hace referencia a la conversión monomérica (por ejemplo, la conversión suma de estireno y 1,3-butadieno) determinada, p.ej. a la salida de un reactor de polimerización dado.

Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena polimérica viva no está terminada antes de la reacción con el compuesto de modificación, es decir, los extremos de cadena polimérica viva están presentes y son capaces de reaccionar con el compuesto de modificación representado por cualquiera de la fórmula (1) a la fórmula (3), así como por la fórmula (11) a (15) en una reacción de modificación del extremo de cadena polimérica. Puede ser beneficioso cambiar los extremos de cadena polimérica a extremos dienilo antes de la carga de los compuestos de modificación mediante la adición de pequeñas cantidades del monómero diénico conjugado, tal como 1,3-butadieno. En el transcurso de la reacción de modificación, pueden reaccionar una o más cadenas poliméricas con dichos compuestos de modificación.

Por tanto, la reacción de modificación que usa un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1) a la fórmula (3) o la fórmula (11) a (15), como se describen anteriormente, da como resultado polímeros elastoméricos modificados o funcionalizados. En una realización, estos polímeros elastoméricos tienen un grado de modificación (% en moles de extremos de cadena modificados, basado en el número total de macromoléculas producidas) de un 20 % o más, preferiblemente un 50 % o más, lo más preferiblemente un 80 % o más.

El compuesto de modificación representado por cualquiera de la fórmula (1) a la fórmula (3) o la fórmula (11) a (15) puede añadirse directamente a la solución polimérica sin dilución. Sin embargo, puede ser beneficioso añadir los compuestos representados por cualquiera de la fórmula (1) a la fórmula (3) o la fórmula (11) a (15) en solución usando un disolvente inerte, p.ej. un disolvente como se describe anteriormente.

En general, ha de entenderse que los términos "modificación" o "funcionalización" pueden usarse intercambiamente.

Compuestos aleatorizantes

Los compuestos aleatorizantes como se conocen convencionalmente en la materia (también conocidos como compuestos coordinantes polares) pueden añadirse opcionalmente a la mezcla monomérica o la reacción de polimerización para ajustar la microestructura (es decir, el contenido de enlaces vinílicos) de la parte de dieno conjugado del polímero y/o para ajustar la distribución de cualquier monómero α -olefínico en la cadena polimérica. Puede usarse una combinación de dos o más compuestos aleatorizantes.

Los compuestos aleatorizantes útiles en la invención se ejemplifican generalmente por compuestos bases de Lewis. Son bases de Lewis adecuadas para uso en la presente invención, por ejemplo, compuestos de éter tales como dietiléter, di-n-butiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldibutiléter, dietilenglicoldimetiléter, propilenglicoldimetiléter, propilenglicoldietiléter, propilenglicoldibutiléter, 2-(2-etoxietoxi)-2-metilpropano, (alquil C₁-C₈)tetrahidrofurfuriléteres (incluyendo metiltetrahidrofurfuriléter, etiltetrahidrofurfuriléter, propiltetrahidrofurfuriléter, butiltetrahidrofurfuriléter, hexiltetrahidrofurfuriléter y octiltetrahidrofurfuriléter), tetrahidrofurano, 2,2-(bistetrahidrofurfuril)propano, bistetrahidrofurfurilformal, metiléter de alcohol tetrahidrofurfurílico, etiléter de alcohol tetrahidrofurfurílico, butiléter de alcohol tetrahidrofurfurílico, α -metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano, y aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, dipiperidinetano, metiléter de N,N-dietiletanolamina, etiléter de N,N-dietiletanolamina, N,N-dietiletanolamina y dimetil-N,N-tetrahidrofurfurilamina. Se identifican ejemplos de compuestos aleatorizantes en el documento WO 2009/148932, que se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad.

Además, pueden usarse también compuestos de potasio como aleatorizante para conseguir una incorporación definida del monómero α -olefínico (vinílico) a la cadena polimérica. Los compuestos de potasio adecuados pueden seleccionarse de entre los grupos alcoholatos de potasio, sulfonatos de potasio y carboxilatos de potasio. Los ejemplos incluyen terc-butilato de potasio, terc-amilato de potasio, nonilfenolato de potasio, 3,7-dimetil-3-octilato de potasio, dodecilsulfonato de potasio, naftalenosulfonato de potasio, estearato de potasio, decanoato de potasio y/o naftoato de potasio.

El compuesto aleatorizante se añadirá típicamente a una relación molar de compuesto aleatorizante a compuesto iniciador de 0,012:1 a 10:1, preferiblemente de 0,1:1 a 8:1 y más preferiblemente de 0,25:1 a aproximadamente 6:1.

Estabilizadores

Pueden añadirse opcionalmente uno o más estabilizadores ("antioxidantes") al polímero después de la terminación del proceso de polimerización para prevenir la degradación del primer polímero elastomérico por oxígeno molecular. Se usan típicamente antioxidantes basados en fenoles impedidos estéricamente, tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 6,6'-metilbis(2-terc-butil-4-metilfenol), propionato de isooctil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), propionato de hexametilbis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)], propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), propionato de isotridecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)benceno, 2,2'-etilidenbis-(4,6-di-terc-butilfenol), tetraquis[metil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3, 5-di-terc-pentilfenil)etil]-4,6-di-terc-pentilfenilo y acrilato de 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo, y antioxidantes basados en tioésteres tales como 4,6-bis(octilmetil)-o-cresol y tetraquis(3-laurilpropionato) de pentaeritrito. Pueden encontrarse ejemplos adicionales de estabilizadores adecuados en F. Röthemeyer, F. Sommer, Kautschuk Technologie, 2ª ed., (Hanser Verlag, 2006) páginas 340-344, y referencias citadas en el mismo.

Estructura del primer polímero elastomérico

En una realización, el primer polímero elastomérico (a) es por tanto un homopolímero obtenible mediante (I) polimerización aniónica de dienos conjugados, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno.

En otra realización, el primer polímero elastomérico (a) es un copolímero o terpolímero aleatorio o en bloques obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno, con al menos un monómero α -olefínico, preferiblemente con estireno y/o divinilbenceno.

Por tanto, el primer polímero elastomérico (a) en la mezcla de polímeros es preferiblemente un polímero de butadieno, un copolímero de butadieno-divinilbenceno, un copolímero de estireno-butadieno (abreviado en la presente memoria como SBR) o un terpolímero de estireno-divinilbenceno-butadieno.

En una realización alternativa, el primer polímero elastomérico (a) es por tanto un homopolímero obtenible mediante (I) polimerización aniónica de dienos conjugados, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno y (II) modificación de las cadenas homopoliméricas obtenidas en (I) mediante la adición y reacción de uno o más compuestos representados por cualquiera de la fórmula (1) a (3) así como la fórmula (11) a (15), como se definen anteriormente.

En otra realización alternativa, el primer polímero elastomérico (a) es un copolímero o terpolímero aleatorio o en bloques obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, preferiblemente 1,3-

butadieno o isopreno, con al menos un monómero α -olefínico, preferiblemente con estireno y/o divinilbenceno y (II) modificación de las cadenas de copolímero o terpolímero aleatorio o en bloques obtenidas en (i) mediante la adición y reacción de al menos uno o más compuestos representados por cualquiera de la fórmula (1) a (3), así como la fórmula (11) a (15), como se definen anteriormente.

5

Lo más preferiblemente, el primer polímero elastomérico (a) es un copolímero de estireno-butadieno (abreviado en la presente memoria como SBR), un (homo)polímero de butadieno (abreviado en la presente memoria como BR) o un SBR o BR modificado, como se describen anteriormente.

10 El primer polímero elastomérico (a), tal como un copolímero de estireno-butadieno o un SBR modificado, tiene un peso molecular medio numérico (abreviado en la presente memoria como M_n) en el intervalo de 400.000 a 2.000.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 450.000 a 1.500.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 500.000 a 800.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaño (abreviada en la presente memoria como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

15

El primer polímero elastomérico (a), tal como un copolímero de estireno-butadieno o SBR modificado, tiene además un peso molecular medio ponderado (abreviado en la presente memoria como M_w) en el intervalo de 400.000 a 3.000.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 600.000 a 1.500.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 800.000 a 1.100.000 g/mol, como se mide por cromatografía de exclusión por tamaño (abreviada en la presente memoria como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

20

Los valores de M_n y M_w por debajo de los intervalos indicados conducen a una viscosidad de Mooney menos beneficiosa, mayor flujo en frío y mayor resistencia de rodadura después de la formulación y vulcanización de la mezcla de polímeros, como se define en las reivindicaciones. En contraposición, los valores de M_n y M_w por encima de los intervalos indicados dan como resultado una procesabilidad deteriorada tanto del polímero elastomérico (a) mismo como de la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1 y se describe anteriormente.

25

En otras palabras, el primer polímero elastomérico (a), tal como un copolímero de estireno-butadieno o un BR o SBR modificado, es un componente de alto peso molecular como se define anteriormente.

30

La relación en peso de α -olefina, tal como estireno, a dieno, tal como 1,3-butadieno o isopreno, en el primer polímero elastomérico (a), como se define anteriormente, está preferiblemente en el intervalo de menos de 50 % en peso, más preferiblemente menos de 48 % en peso, lo más preferiblemente menos de 45 % en peso.

35 En una realización, el contenido de α -olefina, tal como estireno, del primer polímero elastomérico (a) como se define anteriormente oscila de 0 a 30 % en peso. En otra realización, el contenido de α -olefina, tal como estireno, del polímero elastomérico (a) como se define anteriormente oscila de 30 a 45 % en peso. El término "contenido de α -olefina" o "contenido de estireno" como se usa en la presente memoria hace referencia al contenido en masa (o peso) de la α -olefina o estireno en el primer polímero elastomérico (a), basado en el peso total del primer polímero elastomérico.

40

En una realización, el contenido de vinilo del primer polímero elastomérico (a) es preferiblemente de 5 a 80 % en peso. El término "contenido de vinilo", como se usa en la presente memoria, hace referencia al porcentaje en masa (o peso) del al menos un dieno tal como, p.ej., 1,3-butadieno y/o isopreno, que se incorpora a la cadena polimérica del polímero elastomérico (a) en posición 1,2 y en 1,2 o 3,4, respectivamente, y está basado en la porción de dieno, p.ej. butadieno y/o isopreno (cantidad total de dieno polimerizado) en el polímero elastomérico. En una realización más preferida, el contenido de vinilo oscila de 8 a 65 % en peso.

45

La cantidad de componente (a) en la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, está en el intervalo de 60 a 96 % en peso, más preferiblemente de 70 a 90 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

50

Se prefiere además que el primer polímero elastomérico (a) en la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención tenga una temperatura de transición vítrea (abreviada en la presente memoria como T_g) de -95 a 5 °C, medida por DSC (véanse los procedimientos de prueba a continuación).

55

Componente (b) – un segundo polímero que tiene un bajo peso molecular

En una primera realización, el componente (b) de la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, es un segundo polímero que tiene un bajo peso molecular obtenible mediante (i-1) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno, en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-1) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se definen en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de 1 y 2.

65

Por tanto, el segundo polímero (b) en la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención es preferiblemente un copolímero de butadieno modificado (abreviado en la presente memoria como BR).

En una segunda realización, el componente (b) de la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, es un segundo polímero que tiene un bajo peso molecular obtenible mediante (i-2) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno, y uno o más monómeros α -olefínicos, preferiblemente estireno, α -metilestireno o divinilbenceno, en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-2) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se definen en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x, x₁, r₄, t₁ y v se seleccionen cada uno de 1 y 2.

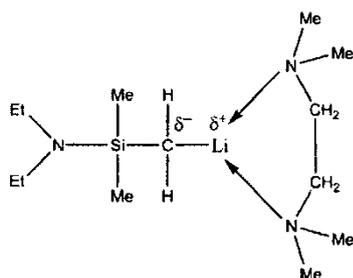
Como alternativa, el segundo polímero (b) en la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención es por tanto un polímero de estireno-butadieno (SBR) modificado.

En una tercera realización, el componente (b) de la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, es un segundo polímero que tiene un bajo peso molecular obtenible mediante (i-3) polimerización aniónica de al menos uno o más monómeros α -olefínicos, preferiblemente estireno, α -metilestireno o divinilbenceno, en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-3) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se definen anteriormente y en la reivindicación, 1 a condición de que, en la fórmula correspondiente, x, x₁, r₄, t₁ y v se seleccionen cada uno de 1 y 2.

Por tanto, el segundo polímero (b) en la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención es como alternativa preferiblemente un polímero de poliestireno modificado.

Para la condición o condiciones específicas para la reacción de polimerización aniónica (i), incluyendo monómero o monómeros diénicos conjugados, monómero o monómeros α -olefínicos, iniciador o iniciadores de polimerización, disolvente o disolventes y temperatura o temperaturas adecuados, y para la reacción de modificación (ii), incluyendo agentes de modificación adecuados para la preparación del componente (b), se hace referencia a la reacción de polimerización (I) descrita anteriormente y a la reacción de modificación opcional (II) para la preparación del componente (a). Por tanto, el monómero o monómeros y condición o condiciones aplicados para la preparación del componente (b) son típicamente los mismos que se divulgan anteriormente para el primer polímero elastomérico, es decir el componente (a), con la condición de que se satisfagan los requisitos de la primera, segunda y tercera realizaciones para el componente (b), como se describe anteriormente.

En la primera a tercera realizaciones descritas anteriormente, el iniciador de polimerización para la reacción de polimerización aniónica se selecciona preferiblemente de entre n-butil-litio, sec-butil-litio o un compuesto de fórmula (6) o fórmula (7), en particular



que puede usarse solo o en combinación.

Además, en una realización preferida, el segundo polímero (b) es un polímero elastomérico, tal como p.ej. un polímero de estireno-butadieno o butadieno.

El componente (b) de la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, es un segundo polímero que tiene un bajo peso molecular. La cantidad de componente (b) en la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, está en el intervalo de 4 a 35 % en peso, más preferiblemente de 10 a 30 % en peso, lo más preferiblemente de 13 a 25 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

El segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (abreviado en la presente memoria como M_n) en el intervalo de 500 a 80.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 50.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 25.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaño (abreviada en la presente memoria como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

El segundo polímero (b) tiene además un peso molecular medio ponderado (abreviado en la presente memoria como M_w) en el intervalo de 500 a 100.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 50.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaño (abreviado en la presente memoria como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

5

En otras palabras, el segundo polímero (b) es de bajo peso molecular, como se define anteriormente.

En una realización, el contenido de vinilo del segundo polímero (b) en el caso de un homopolímero de butadieno o isopreno (b) es preferiblemente de 5 a 80 % en peso y el contenido de estireno o divinilbenceno es menor de 1 % en peso.

10

En una realización, el contenido de vinilo del segundo polímero (b) en el caso de un copolímero de butadieno-estireno (b) es preferiblemente de 5 a 75 % en peso y el contenido de estireno del segundo polímero (b) es preferiblemente de 1 a 70 % en peso, más preferiblemente de 5 a 60 % en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 50 % en peso.

15

En una realización, el contenido de estireno del segundo polímero (b) en el caso de un homopolímero de estireno es preferiblemente mayor de un 90 % en peso, más preferiblemente mayor de un 95 % en peso y lo más preferiblemente mayor de un 98 % en peso.

20

Se prefiere además que el segundo polímero (b) en la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención tenga una temperatura de transición vítrea (abreviada en la presente memoria como T_g) de -95 a 30 °C, como se mide por DSC (véanse los procedimientos de prueba a continuación).

25 **Componente (c) – un aceite extendedor (convencional) opcionalmente presente que tiene un peso molecular bajo**

El componente (c) de la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, está opcionalmente presente y corresponde a uno o más aceites extendedores, que son también conocidos como suavizantes.

30

La cantidad de componente (c) en la mezcla de polímeros, si está presente, puede estar en el intervalo de 0 a 13 % en peso basado en el peso total de la mezcla de polímeros. Si se usa una cantidad mayor de componente (c), se deterioran los atributos de parámetro de los vulcanizados reticulados que comprenden la mezcla de polímeros como se define en la presente memoria, especialmente la resistencia a la abrasión y el agarre de la mezcla de polímeros/composición polimérica.

35

Para ejemplos representativos y clasificación de los aceites extendedores, se hace referencia a la solicitud de patente internacional nº PCT/US09/045553 y la publicación de patente de EE.UU. nº 2005/0159513, cada una de las cuales se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad. Los aceites extendedores representativos incluyen, pero sin limitación, MES (solvato de extracción suave), TDAE (extracto aromático de destilado tratado), RAE (extracto aromático residual) incluyendo, sin limitación, T-RAE y S-RAE, DAE incluyendo 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 como aceites extendedores aceites nativos incluyendo, pero sin limitación, aceites vegetales. Los aceites representativos incluyen también variaciones funcionalizadas de los aceites anteriormente mencionados, particularmente aceites epoxidados o hidroxilados. Los aceites extendedores anteriormente mencionados comprenden diferentes concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, productos parafínicos, nafténicos y aromáticos, y tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. Se han caracterizado los tipos anteriormente mencionados de aceite (Kautschuk Gummi Kunststoffe, vol. 52, páginas 799-805). En realizaciones preferidas, se usan MES, RAE y/o TDAE como aceites extendedores (convencionales).

50

Preparación de la mezcla de polímeros

Se prepara la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención en solución por polimerización *in situ* de ambos componentes (a) y (b), es decir el primer polímero elastomérico (a) así como el segundo polímero (b), como se describen anteriormente, en el mismo proceso o mezclando las soluciones poliméricas respectivas, obtenidas después de la reacción de polimerización (incluyendo la reacción de modificación, si es aplicable) de los componentes correspondientes, es decir, el primer polímero elastomérico (a) así como el segundo polímero (b) como se describen anteriormente. El aceite o aceites extendedores opcionales (c), si acaso se usan, se mezclan entonces con la solución polimérica obtenida que contiene tanto el primer polímero elastomérico (a) como el segundo polímero (b). Las cantidades de cada componente son como se definen en la reivindicación 1.

60

Se recupera entonces la mezcla de polímeros de la solución de mezcla de polímeros como es conocido habitualmente y se usa a escala industrial para la producción de caucho, por ejemplo mediante arrastre con vapor a temperatura elevada, preferiblemente a aproximadamente 100 °C, seguido de una etapa de deshidratación habitual y secado a temperaturas elevadas.

65

Mezclas de polímeros específicas de acuerdo con la invención

Las siguientes realizaciones alternativas representan mezclas de polímeros específicas de acuerdo con la invención:

- 5 En una primera realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico; donde el segundo polímero es
- 10 obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-1) al menos un monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-1) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero
- 15 elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.
- 20 En una segunda realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-1) al menos un
- 25 monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-1) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a
- 30 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.
- 35 En una tercera realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (II) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (I) mediante la adición y reacción del al menos un compuesto
- 40 representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-1) al menos un monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-1) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación
- 45 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de
- 50 polímeros.
- En una cuarta realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y uno o
- 55 más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (II) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (I) mediante la adición y reacción del al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-1) al menos un monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (ii)
- 60 modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-1) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo
- 65 polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el

peso total de la mezcla de polímeros.

En una quinta realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-2) al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-2) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.

En una sexta realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-2) al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-2) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.

En una séptima realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (II) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (I) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1) a (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-2) al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-2) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 400.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.

En una octava realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (II) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (I) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1) a (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-2) al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-2) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.

En una novena realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente; donde el segundo polímero es obtenible
 5 mediante (i) polimerización aniónica de (i-3) al menos uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-3) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero
 10 elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.

15 En una décima realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-3) al menos uno o más
 20 monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-3) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un
 25 peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.

30 En una undécima realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (II) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (I) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto
 35 representado por cualquiera de la fórmula (1) a fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-3) al menos uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-3) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación
 40 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de
 45 polímeros.

En una duodécima realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico, y (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero; donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico y (II) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (I) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1) a fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1; donde el segundo polímero es obtenible mediante (i) polimerización aniónica de (i-3) al menos uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico
 50 y (ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i-3) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x , x_1 , r_4 , t_1 y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2; donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el
 55 segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros.

Además, las mezclas de polímeros de las doce realizaciones anteriores de acuerdo con la invención pueden
 65 contener adicionalmente de 0 a 13 % en peso de uno o más aceites extensores.

La composición polimérica

La presente invención proporciona además una composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros del primer aspecto de la invención como se describe anteriormente.

En una realización, la composición polimérica de la invención puede comprender también una o más cargas, que sirven como agentes de refuerzo. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen, sin limitación, negro de carbono (incluyendo negro de carbono electroconductor), nanotubos de carbono (NTC) (incluyendo NTC discretos, fibras de carbono huecas (FCH) y NTC modificados que portan uno o más grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo), grafito, grafeno (incluyendo plaquetas de grafeno discretas), sílice, carga de fase dual de carbono-sílice, arcillas incluyendo silicatos laminares, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina, cargas amorfas tales como cargas basadas en partículas de vidrio, cargas basadas en almidón y combinaciones de los mismos. Se describen ejemplos adicionales de cargas adecuadas en el documento WO 2009/148932, que se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad.

Los ejemplos de negro de carbono adecuados incluyen, sin limitación el fabricado convencionalmente por un procedimiento en horno, por ejemplo que tiene un área superficial específica de adsorción de nitrógeno de 50-200 m²/g y una absorción de aceite DBP de 80-200 ml/100 g, tal como negro de carbono de la clase FEF, HAF, ISAF o SAF, y negro de carbono electronconductor. En algunas realizaciones, se usa negro de carbono de tipo de alta aglomeración. El negro de carbono se usa típicamente en una cantidad de 2 a 100 partes en peso, o de 5 a 100 partes en peso, o de 10 a 100 partes en peso, o de 10 a 95 partes en peso por 100 partes en peso de polímero total.

Los ejemplos de cargas de sílice adecuadas incluyen, sin limitación, sílice de proceso húmedo, sílice de proceso seco y sílice de tipo silicato sintético. La sílice con un diámetro pequeño de partícula y alta área superficial exhibe un alto efecto reforzante. La sílice de tipo de alta aglomeración y de bajo diámetro (es decir, que tiene una gran área superficial y alta absorción de aceite) exhibe una excelente dispersabilidad en la composición polimérica, dando como resultado una superior procesabilidad. Un diámetro de partícula medio de sílice en términos de diámetro de partícula primaria puede ser de 5 a 60 nm, más preferiblemente de 10 a 35 nm. El área superficial específica de las partículas de sílice (medida por el procedimiento BET) puede ser de 35 a 300 m²/g. La sílice se usa típicamente en una cantidad de 10 a 150 partes en peso, o de 30 a 130 partes en peso, o de 50 a 130 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

Las cargas de sílice pueden usarse en combinación con otras cargas incluyendo, sin limitación, negro de carbono, nanotubos de carbono, carga de fase dual de carbono-sílice, grafeno, grafito, arcilla, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y combinaciones de los mismos.

Pueden añadirse conjuntamente negro de carbono y sílice, en cuyo caso la cantidad total de negro de carbono y sílice es de 30 a 150 partes en peso o de 50 a 150 partes en peso por 100 partes en peso de polímero total.

La carga de fase dual de carbono-sílice es el denominado negro de carbono recubierto con sílice elaborado recubriendo sílice sobre la superficie de negro de carbono y disponible comercialmente con la marca comercial CRX2000, CRX2002 o CRX2006 (productos de Cabot Co.). Se añade la carga en fase dual de carbono-sílice en las mismas cantidades que se describe anteriormente con respecto a la sílice.

En otra realización, la composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes vulcanizantes (o agentes reticulantes). Los términos "agente vulcanizante" y "agente reticulante" (o "vulcanizante" y "reticulante", respectivamente) se usan intercambiabilmente en la presente memoria.

Son los agentes vulcanizantes más comunes azufre, compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre, sistemas acelerantes de azufre y peróxidos. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre incluyen, pero sin limitación, ditioldimorfina (DTDM), disulfuro de tetrametiluram (TMTD), disulfuro de tetraetiluram (TETD) y tetrasulfuro de dipentametiluram (DPTT). Los ejemplos de acelerantes de azufre incluyen, pero sin limitación, derivados de amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehidamina, tiazoles, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Los ejemplos de peróxidos usado como agentes vulcanizantes incluyen, pero sin limitación, peróxidos de di-*tert*-butilo, di-(*tert*-butilperoxitrimetilciclohexano), di-(*tert*-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de diclorobenzoilo, peróxidos de dicumilo, peróxido de *tert*-butilcumilo, dimetildi(*tert*-butilperoxi)hexano y dimetildi(*tert*-butilperoxi)hexina y di(*tert*-butilperoxi)valerato de butilo (Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000). Pueden encontrarse ejemplos adicionales e información adicional respecto a agentes vulcanizantes en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3^a Ed., (Wiley Interscience, N.Y. 1982), volumen 20, pág. 365-468, (específicamente "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" pág. 390-402).

Además, la composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención puede incluir también hasta un 10 % en peso de uno o más aceites extendedores, basado en el peso total de la

composición polimérica. Se han descrito ya anteriormente el aceite o aceites extendedores.

Puede usarse un acelerante vulcanizante de tipo sulfenamida, de tipo guanidina o de tipo tiuram junto con un agente vulcanizante, según se requiera. Pueden añadirse opcionalmente otros aditivos tales como blanco de cinc, auxiliares de vulcanización, preventores del envejecimiento, adyuvantes de procesamiento y similares. Se añade típicamente un agente vulcanizante a la composición polimérica en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso y, en algunas realizaciones preferidas, de 1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Se dan ejemplos de acelerantes vulcanizantes, y de la cantidad de acelerante añadida con respecto al polímero total, en la publicación de patente internacional nº WO 2009/148932. Los sistemas acelerantes de azufre pueden comprender o no óxido de cinc. Preferiblemente, se aplica óxido de cinc como componente del sistema acelerante de azufre.

En algunas realizaciones, puede añadirse un agente de acoplamiento de silano (usado para la compatibilización de polímero y cargas) a la composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención y sílice, silicato laminar (tal como magadiíta) o carga en fase dual de carbono-sílice. La cantidad típica de agente de acoplamiento de silano añadida es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso y, 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 en fase dual de carbono-sílice.

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

- (A) silanos bifuncionales incluyendo, sin limitación, Si 230 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, Si 225 $(\text{EtO})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$, 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, sin limitación, Si 203 $(\text{EtO})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_7$ y Si 208 $(\text{EtO})_3\text{-SiC}_8\text{H}_{17}$.

Se dan ejemplos adicionales de agentes de acoplamiento de silano en la solicitud internacional de patente nº PCT/US2009/045553 e incluyen, pero sin limitación, tetrasulfuro de bis-(3-hidroxi-dimetilsililpropilo), disulfuro de bis-(3-hidroxi-dimetilsililpropilo), tetrasulfuro de bis-(2-hidroxi-dimetilsililetilo), disulfuro de bis-(2-hidroxi-dimetilsililetilo), tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo y tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsililpropilbenzotiazol.

Un procedimiento para la preparación del polímero elastomérico reticulado

En aún otro aspecto, la presente invención se refiere por tanto a un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico reticulado, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas: (1) proporcionar la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer aspecto de la invención o la composición polimérica de acuerdo con el segundo aspecto de la invención; (2) añadir una o más cargas y opcionalmente al menos uno o más agentes de acoplamiento de silano y mezclar intensivamente dicha mezcla y (3) añadir un agente vulcanizante y opcionalmente al menos uno o más acelerantes vulcanizantes a la mezcla de la etapa (2); y reticular dicha mezcla.

Las etapas (1) a (3) se refieren al mezclado intensivo de la mezcla de polímeros o la composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención y a la vulcanización de la composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros, y pueden realizarse usando un equipo de mezclado intensivo/vulcanización convencional. Se han descrito ya anteriormente la carga o cargas, agente o agentes de acoplamiento de silano, agente o agentes vulcanizantes y acelerante o acelerantes vulcanizantes convencionales para usar en el procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico reticulado.

Polímero elastomérico reticulado, artículo y kit polimérico

La invención se dirige además a polímeros elastoméricos reticulados obtenibles de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito.

Además, la presente invención se refiere a artículos que comprenden la composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención, o dicho polímero elastomérico reticulado obtenible de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. En una realización preferida, el artículo de acuerdo con la presente invención es un neumático, una banda de rodamiento, una pared lateral de neumático, una cintra transportadora, un sello o un tubo. Además, la presente invención se refiere a kits poliméricos que comprenden (II.1) la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención o (II.2) la composición polimérica de acuerdo con la invención.

DEFINICIONES

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

Los grupos alcoxi como se definen en la presente memoria incluyen metoxi (MeO), etoxi (EtO), propoxi (PrO), butoxi (BuO), isopropoxi, isobutoxi, pentoxi y similares.

5 Los grupos arilo, como se definen en la presente memoria, incluyen fenilo y compuestos de bifenilo. Los grupos arilo contienen preferiblemente solo un anillo aromático y lo más preferiblemente contienen un anillo aromático C₆, es decir benceno.

Los grupos alquilarilo, como se definen en la presente memoria, hacen referencia a una combinación de uno o más grupos arilo unidos a uno o más grupos alquilo, por ejemplo en forma de alquilarilo, arilalquilo, alquilarilalquilo y arilalquilarilo. Los grupos alquilarilo contienen preferiblemente solo un anillo aromático y lo más preferiblemente contienen un anillo aromático C₆.

Un homopolímero o copolímero, como se definen en la presente memoria, pueden comprender una cantidad minoritaria de un segundo o tercer monómero tal como, p.ej. divinilbenceno, en el intervalo de hasta 1 % en peso, basado en el peso total del polímero.

EJEMPLOS

20 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar adicionalmente la invención y no han de considerarse como limitación de la presente invención. Temperatura ambiente hace referencia a una temperatura de aproximadamente 20 °C. Todas las polimerizaciones se practicaron en atmósfera de nitrógeno con exclusión de humedad y oxígeno.

Procedimientos de prueba

25

Cromatografía de exclusión por tamaño

Se midieron cada uno del peso molecular y la distribución de peso molecular del polímero usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) basada en patrones de poliestireno. Se disolvió cada muestra de polímero (9 a 11 mg) en tetrahidrofurano (10 ml) formando una solución. Se filtró la solución usando un filtro de 0,45 µm. Se alimentó una muestra de 100 µl a una columna de GPC (sistema Hewlett Packard 1100 con 3 columnas PLgel MIXED-B de 10 µm). Se usó la detección por índice de refracción como detector para analizar el peso molecular. Se calculó el peso molecular como poliestireno basado en calibración con patrones de poliestireno EasiCal PS1 (Easy A y B) de Polymer Laboratories. Las cifras de peso molecular medio numérico (M_n) y peso molecular medio ponderado (M_w) se dan basadas en los patrones de poliestireno. Se expresa la distribución de peso molecular como dispersidad D = M_w/M_n.

Análisis para medir la conversión monomérica

40 Se determinó la conversión monomérica midiendo la concentración de sólidos (CST) de la solución polimérica al final de la polimerización. El contenido máximo de sólidos se obtiene a 100 % en peso de conversión del butadieno (m_{Bd}) y estireno (m_{St}) cargados para el polímero final por $CST_{\text{máx}} = (m_{Bd} + m_{St}) / (m_{Bd} + m_{St} + m_{\text{agente polar}} + m_{NBL} + m_{\text{ciclohexano}}) * 100$ %. Se extrajo una muestra de solución polimérica que oscila de aproximadamente 1 g a aproximadamente 10 g, dependiendo de la conversión monomérica esperada, directamente del reactor a un matraz Erlenmeyer de 200 ml lleno de etanol (50 ml). Se determinó el peso del matraz Erlenmeyer llenado antes del muestreo ("A") y después del muestreo ("B"). Se retiró el polímero precipitado del etanol por filtración en un papel de filtro pesado (papel de filtro Micro-glass, φ 90 mm, MUNKTELL, peso "C"), se secó a 140 °C usando un analizador de humedad HR73 (Mettler-Toledo) hasta conseguir una pérdida de masa de menos de 1 mg en 140 segundos. Finalmente, se practicó un segundo periodo de secado usando desconexión a una pérdida de masa de menos de 1 mg al cabo de 90 segundos, obteniendo la masa final "D" de la muestra seca en el filtro de papel. Se calculó el contenido de polímero en la muestra como $CST = (D - C) / (B - A) * 100$ %. Se calculó la conversión monomérica final como $CST / CST_{\text{máx}} * 100$ %.

Medida de la temperatura (de transición) vítrea T_g

55 Se determinó la temperatura de transición vítrea usando un dispositivo DSC Q2000 (TA Instruments), como se describe en la norma ISO 11357-2 (1999) con las siguientes condiciones:

Peso: aprox. 10-12 mg;

Envase de muestra: cubetas de alúmina estándares;

60 Intervalo de temperatura: (-140...80) °C;

Tasa de calentamiento: 20 K/min;

Tasa de enfriamiento: enfriamiento libre;

Gas de purga: 20 ml de Ar/min;

Agente de enfriamiento: nitrógeno líquido;

65 Procedimiento de evaluación: procedimiento de inflexión.

Se midió cada muestra al menos una vez. Las medidas contenían dos tandas de calentamiento. Se usó la 2ª tanda de calentamiento para determinar la temperatura de transición vítrea.

RMN-¹H

5

Se midieron el contenido de vinilo y estireno total usando RMN-¹H, siguiendo la norma ISO 21561-2005, usando un espectrómetro de RMN IBRUKER Avance (400 MHz) y una sonda dual de 5 mm. Se usó CDCl₃/TMS como disolvente a una relación en peso de 0,05 %:99,95 %.

10 Medida de las emisiones de COV

Se compararon las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) usando un RTG 220. Se calentó un espécimen de cada una de las muestras recibidas desde temperatura ambiente hasta 800 °C a 10 K/min bajo purga de gas inerte. Se registraron los cambios de masa y efectos térmicos aparentes.

15

Medida de exudación

Se investigó la exudación en el espécimen retirado de la cámara de Mooney después de la determinación de la viscosidad de Mooney de la mezcla de caucho. Se pusieron 22 g de la mezcla de caucho en la cámara de Mooney.

20

Se cerró la cámara y se realizó la medida de acuerdo con la norma ASTM D1646. Se retiraron los especímenes de la cámara después de acabar la medida, se enfriaron y se pusieron entre un papel y una lámina. Se pesaron entonces los especímenes con 2 kg y se almacenaron durante meses a temperatura ambiente. Se controló visualmente cada mes la superficie de contacto de los papeles.

25 Medida de las propiedades reológicas

Se realizaron las medidas de las propiedades reológicas no vulcanizadas de acuerdo con la norma ASTM D 5289-95 usando un reómetro por cizallamiento sin rotor (MDR 2000 E) para caracterizar las características de curado, especialmente el tiempo de curado (t₉₅). Los tiempos "t₉₅" son los tiempos respectivos requeridos para conseguir un 95 % de conversión de la reacción de vulcanización.

30

Propiedades del compuesto vulcanizado

Se vulcanizaron piezas de prueba durante t₉₅ a 160 °C para la medida de la abrasión, resistencia a la tracción y tan δ según DIN.

35

Resistencia a la tracción y módulos

Se midieron la resistencia a la tracción y módulos de acuerdo con la norma ASTM D 412 en un Zwick Z010.

40

Abrasión

Se midió la abrasión por DIN de acuerdo con la norma DIN 53516 (01-06-1987). Cuanto mayor es el valor, menor es la resistencia al desgaste.

45

Dureza Shore A y resiliencia por rebote

Se midieron la dureza Shore A (ASTM D 2240) y la resiliencia por rebote (ISO 4662) a 0 °C, TA y 60 °C.

50 Pérdida del factor tan δ

Se midió la pérdida del factor tan δ (también conocido como "tan d") a 0 °C y 60 °C usando un espectrómetro dinámico Eplexor 150N/500N fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania), aplicando una presión dinámica de tensión del 1 % a una frecuencia de 2 Hz.

55

Preparación de los polímeros

Polímero de alto peso molecular A

60 Se practicaron 4 lotes de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se añadió ciclohexano seco (m_{ciclohexano}= 20642 g) a un reactor de acero inoxidable de 40 l purgado con nitrógeno exento de aire. Se alimentaron 1,3-butadieno (m_{Bd}= 677 g), estireno (m_{st}= 941 g) y TMEDA (agente polar, 4,72 mmol) al reactor (TMEDA/n-butil-litio activo mol/mol= 1,12). Se calentó la mezcla a 55 °C con agitación. Se titularon las impurezas en el sistema por la adición por etapas de n-butil-litio. Reconociendo el criterio de valoración, se inició la polimerización mediante la adición de la cantidad correspondiente al peso molecular diana de 540 kg/mol (n-butil-litio NBL 4,19 mmol de n-butil-litio (solución al 15 % en ciclohexano) por bombeo en 2 minutos. Se inició entonces la polimerización. La temperatura en el reactor

65

aumentó a 85 °C al cabo de 30 minutos y se mantuvo entonces constante a esta temperatura. Se cargó butadieno (677 g) durante 60 minutos en la mezcla de reacción empezando 15 minutos después de la carga de n-butil-litio. Se cargó tetrametoxisilano 30 minutos después como agente de acoplamiento. Se terminaron las cadenas poliméricas vivas restantes 20 minutos después por carga de metanol. Se introdujo como antioxidante 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol comercializado con el nombre comercial IRGANOX 1520 (Ciba, 0,2 phr). Se mezclaron los 4 lotes y se analizó el polímero resultante por GPC: $M_n= 659617$, $M_w= 1004402$, $D= 1,52$. Se midieron la microestructura y el contenido de bloques de estireno por RMN-1H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno= 39,6 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado sobre la fracción de butadieno)= 24,2 %, porción de bloque de estireno menor del 5 % del estireno total. Se encontró que la T_g era de -31 °C.

10

Polímero de alto peso molecular K

Se añadió ciclohexano seco (19628 g) a un reactor de acero inoxidable de 40 l purgado con nitrógeno exento de aire. Se alimentaron al reactor 1,3-butadieno (2269 g), estireno (617 g), tetrametiletildiamina (TMEDA) (32,44 mmol) y divinilbenceno (DVB) (1,644 mmol). Se calentó la mezcla a 40 °C con agitación. Se titularon las impurezas en el sistema por la adición por etapas de n-butil-litio. Reconociendo el criterio de valoración, se inició la polimerización mediante la adición de la cantidad correspondiente al peso molecular diana de 350 kg/mol (8,34 mmol de n-butil-litio (0,119 mol/kg de solución en ciclohexano) por bombeo en 2 minutos. Se inició entonces la polimerización. La temperatura en el reactor aumentó a 60 °C al cabo de 60 minutos y se mantuvo entonces constante a esta temperatura. Se cargó 3-terc-butildimetilsililpropiltrimetoxisilano (2,19 mmol) 115 minutos después como agente de acoplamiento. Se añadió butadieno (46,7 g) 30 minutos después y se modificaron las cadenas poliméricas vivas restantes después de eso por carga de 3-terc-butildimetilsililpropildimetoximetilsilano (5,89 mmol). Finalmente, se cargó metanol 30 minutos después (41 g) y se introdujo 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol comercializado con el nombre comercial IRGANOX 1520 (Ciba, 0,2 phr) como antioxidante. Se analizó el polímero resultante por GPC: $M_n= 581830$, $M_w= 892501$, $D= 1,53$. Se midieron la microestructura y el contenido de bloques de estireno por RMN-1H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno= 21,3 %, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado sobre la fracción de butadieno)= 64,3%, porción de bloques de estireno por debajo del 1 %. Se encontró que la T_g era de -20,3 °C.

30 Polímero de bajo peso molecular B

Se cargaron 5112 g de ciclohexano, 1,6 g de 2,2-ditetrahidrofuriléter (DTHFP, agente polar) y 55,3 g de n-butil-litio (3,154 mmol/g) en un reactor de 10 l y se calentaron a 40 °C. Se cargaron 697 g de butadieno correspondientes a un peso molecular diana de 4 kg/mol durante 30 minutos al reactor. La temperatura de la mezcla de polimerización subió debido al calor de polimerización a 75 °C al cabo de 45 minutos. Se terminaron las cadenas poliméricas vivas con metanol y se estabilizaron mediante la adición de 0,25 phr de 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol comercializado con el nombre comercial IRGANOX 1520. No se realizó funcionalización de las cadenas poliméricas. Se determinó el peso molecular como equivalentes de poliestireno en M_n 7540 g/mol. Se determinó la composición como 30 % de contenido de vinilo y 70 % de contenido de 1,4. Se encontró que la T_g era de -80,9 °C.

40

Polímero de bajo peso molecular C

Se produjo el polímero como se describe anteriormente para el polímero B, con la excepción de que se cargó el compuesto modificador (C), $(MeO)(Me)_2Si-(CH_2)_3-S-SiMe_2C(Me)_3$ en lugar de metanol para funcionalizar los extremos de cadena polimérica. Después de reaccionar durante 60 minutos, se terminaron las cadenas poliméricas vivas restantes con metanol y se estabilizó el polímero mediante la adición de 0,25 phr de Irganox 1520.

45

Polímero de bajo peso molecular D

Se produjo el polímero como se describe para el polímero C, con la excepción de que se cargó el compuesto modificador (B), $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiMe_2C(Me)_3$ en lugar del compuesto modificador (C) para funcionalizar los extremos de cadena polimérica.

50

Polímero de bajo peso molecular E

Se cargaron 5192 g de ciclohexano, 24,72 g de TMEDA y 44,3 g de n-butil-litio (3,154 mmol/g) en un reactor de 5 l y se calentaron a 40 °C. Se cargaron 504 g de butadieno y 176 g de estireno correspondientes a un peso molecular diana de 5 kg/mol en paralelo durante 30 minutos en el reactor. La temperatura de la mezcla de polimerización subió debido al calor de polimerización a 60 °C en el mismo tiempo. Después de 30 minutos, se terminaron los polímeros vivos usando metanol como agente de terminación. No se realizó funcionalización de las cadenas poliméricas. Se determinó el peso molecular del polímero E como equivalentes de poliestireno en M_n 8383 g/mol. Se determinó que la composición tenía un 26,6 % de contenido de estireno y un 65 % de vinilo. Se encontró que la T_g era de -17,8 °C.

60

Polímero de bajo peso molecular F

Se produjo el polímero como se describe para el polímero E, con la excepción de que se cargó el compuesto

65

modificador (B), $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_2\text{C}(\text{Me})_3$, en lugar de metanol para funcionalizar los extremos de cadena polimérica. Se agitó la masa durante 60 minutos para completar la reacción de modificación. Se terminaron las cadenas poliméricas vivas restantes con metanol y se estabilizaron mediante la adición de 0,25 phr de Irganox 1520.

5

Polímero de bajo peso molecular G

Se produjo el polímero como se describe para el polímero F con las siguientes excepciones. Se usó el compuesto modificador (D), $\text{Li}-(\text{CH}_2)(\text{Me})_2\text{Si}-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2^*(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, en lugar de n-butil-litio como iniciador de polimerización y el compuesto modificador (C), $(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_2\text{C}(\text{Me})_3$, en lugar del compuesto modificador (B) para funcionalizar el segundo extremo de cadena.

10

Polímero de bajo peso molecular H

15 Se produjo el polímero como se describe para el polímero C, con la excepción de que se cargó el compuesto modificador (E), n-metilpirrolidona, en lugar del compuesto modificador (C) para funcionalizar los extremos de cadena polimérica.

Polímero de bajo peso molecular I

20

Se cargaron 4525 g de ciclohexano, 57,84 g de 2,2-ditetrahidrofuriléter (DTHFP, agente polar) y 97,77 g de n-butil-litio (3,154 mmol/g) en un reactor de 10 l y se calentaron a 25 °C. Se cargaron 618 g de estireno correspondiente a un peso molecular diana de 2 kg/mol durante 60 minutos en el reactor. La temperatura de la mezcla de polimerización subió debido al calor de polimerización a 40 °C al cabo de 30 minutos. Se descargaron 2724 g de la solución polimérica después de 60 minutos, se terminó con metanol y se estabilizó el polímero (I1) resultante mediante la adición de 0,25 phr de 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol. Se funcionalizaron las cadenas poliméricas vivas restantes cargando 53,24 g del compuesto modificador (B), $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_2\text{C}(\text{Me})_3$. Después de hacer reaccionar durante 60 minutos, se terminaron las cadenas poliméricas vivas restantes con metanol y se estabilizó el polímero (I2) mediante la adición de 0,25 phr de Irganox 1520. Se determinó el peso molecular como equivalentes de poliestireno en M_n 2263 g/mol. Se encontró que la T_g era de 11,5 °C.

25

30

Preparación de mezclas de polímeros

Se prepararon las mezclas de polímeros de acuerdo con la presente invención usando las soluciones poliméricas descritas anteriormente.

35

SSBR 1 (comparativa)

Se mezcló una solución polimérica del polímero A con aceite TDAE, obteniendo un polímero consistente en 77 % en peso de polímero A y 23 % en peso de TDAE. Se recuperó entonces el polímero mediante arrastre con vapor a 100 °C, se molió hasta granos pequeños y se secó en una estufa con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, se secaron los granos poliméricos en condiciones ambientales al aire hasta alcanzar un contenido de volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

40

SSBR 2 (comparativa)

Se mezcló la solución polimérica del polímero B con la solución polimérica de polímero A, obteniendo un polímero consistente en 77 % en peso de polímero A y 23 % en peso de polímero B. Se recuperó entonces el polímero de la solución por arrastre con vapor a 100 °C, se molió hasta granos pequeños y se secó en una estufa con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, se secaron los granos poliméricos en condiciones ambientales al aire hasta alcanzar un contenido de volátiles residuales por debajo de 0,75 %.

50

SSBR 3

Se mezcló la solución polimérica del polímero C con la solución polimérica de polímero A, obteniendo un polímero consistente en una relación de 77 % en peso de polímero A y 23 % en peso de polímero C. Se recuperó entonces el polímero de la solución por arrastre con vapor a 100 °C, se molió hasta granos pequeños y se secó en una estufa con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, se secaron los granos poliméricos en condiciones ambientales al aire hasta alcanzar un contenido de volátiles residuales por debajo de 0,75 %.

55

60

SSBR 4

Se mezcló la solución polimérica del polímero D con la solución polimérica del polímero A, obteniendo un polímero consistente en una relación de 77 % en peso de polímero A y 23 % en peso de polímero D. Se recuperó entonces el polímero de la solución por arrastre con vapor a 100 °C, se molió hasta granos pequeños y se secó en una estufa con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, se secaron los granos poliméricos en condiciones

65

ambientales al aire hasta alcanzar un contenido de volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

SSBR 5 (comparativa)

5 Se mezcló la solución polimérica del polímero A con la solución polimérica del polímero E, obteniendo un polímero consistente en una relación de 77 % en peso de polímero A y 23 % en peso de polímero E. Se recuperó entonces el polímero de la solución por arrastre con vapor a 100 °C, se molió hasta granos pequeños y se secó en una estufa con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, se secaron los granos poliméricos en condiciones ambientales al aire hasta alcanzar un contenido de volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

10

SSBR 6

Se mezcló la solución polimérica del polímero F con la solución polimérica del polímero A, obteniendo un polímero consistente en una relación de 77 % en peso de polímero A y 23 % en peso de polímero F. Se recuperó entonces el polímero de la solución por arrastre con vapor a 100 °C, se molió hasta granos pequeños y se secó en una estufa con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, se secaron los granos poliméricos en condiciones ambientales al aire hasta alcanzar un contenido de volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

15

SSBR 7

20 Se mezcló la solución polimérica del polímero G con la solución polimérica del polímero A, obteniendo un polímero consistente en una relación de 77 % en peso de polímero A y 23 % en peso de polímero G. Se recuperó entonces el polímero de la solución por arrastre con vapor a 100 °C, se molió hasta granos pequeños y se secó en una estufa con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, se secaron los granos poliméricos en condiciones ambientales al aire hasta alcanzar un contenido de volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

20

25

SSBR 8 (comparativa)

Se mezcló una solución polimérica del polímero K con aceite TDAE, obteniendo un polímero consistente en 77 % en peso de polímero K y 23 % en peso de TDAE. Se recuperó entonces el polímero de la solución mediante arrastre con vapor a 100 °C, se molió hasta granos pequeños y se secó en una estufa con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, se secaron los granos poliméricos en condiciones ambientales al aire hasta alcanzar un contenido de volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

30

SSBR 9

Se mezcló la solución polimérica del polímero K con la solución polimérica de polímero G, obteniendo un polímero consistente en 77 % en peso de polímero K y 23 % en peso de polímero G. Se recuperó entonces el polímero de la solución mediante arrastre con vapor a 100 °C, se molió hasta granos pequeños y se secó en una estufa con circulación de aire a 70 °C durante 30 min.

40

Finalmente, se secaron los granos poliméricos en condiciones ambientales al aire hasta alcanzar un contenido de volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

45 Preparación de composiciones poliméricas y los correspondientes vulcanizados mediante mezclado intensivo/reticulación en dos etapas.

Se prepararon composiciones poliméricas de acuerdo con la invención usando los materiales poliméricos de estireno-butadieno (SSBR) en solución descritos anteriormente. Se mezclaron intensivamente las composiciones poliméricas por amasado de acuerdo con las formulaciones mostradas en la Tabla 1 en una receta de mezclado intensivo en dos etapas estándar con sílice como carga en un mezclador de laboratorio interno que comprende un rotor de tipo Banbury con un volumen de cámara total de 370 cm³.

50

Se definen los reactivos usados en la Tabla 1.

55

Se practicó la primera etapa de mezclado con un grado de relleno del 72 % usando una temperatura inicial de 50 °C. Después de añadir la composición polimérica, la carga y los demás ingredientes descritos en las formulaciones para la etapa 1, se controla la velocidad de rotor del mezclador interno para alcanzar un intervalo de temperatura entre 145-160 °C durante hasta 4 minutos, de modo que pueda ocurrir la reacción de silanización. El tiempo de mezclado total para la primera etapa es de 7 min. Después de verter el compuesto, se enfría la mezcla y se almacena para relajación antes de añadir el sistema de curado en la segunda etapa de mezclado.

60

ES 2 654 199 T3

Tabla 1: Formulaciones de compuesto.

Mezclado: etapa	Formulación Comparación/ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
		Comp. 1	Comp. 2	Ej. 1	Ej. 2	Comp. 1	Comp. 3	Ej. 3	Ej. 4	Com p. 4	Ej. 5	
1	SSBR											
	Tipo:	SSBR 1	SSBR2	SSBR 3	SSBR 4	SSBR 1	SSBR5	SSBR6	SSBR7	SSB R8	SSBR 9	
	Cantidad ^(a)	phr	81,3	81,3	81,3	81,3	80	80	80	80	80	80
	Buna®cis 132- Schkopau ¹	phr	18,7	18,7	18,7	18,7	20	20	20	20	20	20
	Sílice (Ultrasil 7000 GR) ²	phr*	76,6	76,6	76,6	76,6	80	80	80	80	80	80
	Silano (Si 75®) ³	phr*	6,6	6,6	6,6	6,6	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
	Ácido esteárico ⁴	phr*	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Óxido de cinc ⁵	phr*	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Antioxidante (Dusantox® 6PPD) ⁶	phr*	1,9	1,9	1,9	1,9	2	2	2	2	2	2
	Cera Antilux 654 ⁷	phr*	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
2	Azufre ⁸	phr*	1,34	1,73	1,73	1,73	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
	Acelerante (TBBS) ⁹	phr*	1,6	2,2	2,2	2,2	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
	Acelerante (DPG) ¹⁰	phr*	1,9	1,9	1,9	1,9	2	2	2	2	2	2

^(a) Cantidad procurada sin aceite extendedor respecto al polímero de bajo peso molecular;

* phr= partes por ciento de caucho, basado en la suma de pesos de la solución copolimérica de estireno-butadieno (SSBR sin aceite extendedor respecto al polímero de bajo peso molecular) y rica en cis-1,4-polibutadieno (Buna® cis 132-Schkopau);

¹ Styron Deutschland GmbH;

² Evonik Industries AG

³ Bis(trietoxisililpropil)disulfano, equivalentes de azufre por molécula: 2,35; Evonic Industries AG;

⁴ Cognis GmbH;

⁵ Grillo-Zinkoxid GmbH;

⁶ N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencenodiamina, Duslo, a.s.;

⁷ Cera protectora de luz y ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

⁸ Solvay AG;

⁹ N-terc-Butil-2-benzotiazilsulfenamida; Rhein Chemie Rheinau GmbH;

¹⁰ Difenilguanidina, Vulkacit DZ/EG-C, Lanxess AG.

Se realizó la segunda etapa de mezclado en el mismo equipo usando un factor de relleno del 69 % a una temperatura inicial de 50 °C. Se añadieron el compuesto de la primera etapa de mezclado, azufre como agente vulcanizante y los acelerantes DPG y TBBS y se mezclaron durante un tiempo total de 3 min.

5 Se investigaron los vulcanizados resultantes respecto a su rendimiento de vulcanizado.

RESULTADOS

Emisión de COV de las mezclas de polímeros:

10

Se dan los resultados de la investigación de la emisión de COV en la siguiente Tabla 2. Las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención muestran una emisión de COV significativamente mejorada, es decir, una mayor temperatura de inicio de la pérdida de masa y una menor pérdida de masa hasta 300 °C.

15

Tabla 2: Emisión de COV de mezclas de polímeros

	Temperatura de inicio de la pérdida de masa	Pérdida de masa [%] desde T inicial hasta	
		T inicial [%]	
		300 °C	350 °C
SSBR1 (comp. 1)	150	7,8	17,4
SSBR4	250	0,2	1,6
SSBR6	250	0,2	1,8
SSBR7	250	0,2	1,9

Exudación:

No se observó exudación para todas las nuevas muestras de SSBR independientemente de la compatibilidad del aceite polimérico y del SSBR de alto peso molecular.

20

Rendimiento de las composiciones de polímero reticulado (vulcanizados):

A continuación, se analizaron los atributos de rendimiento clave de las composiciones poliméricas reticuladas (vulcanizados) de acuerdo con la invención. Se muestran los resultados de las correspondientes pruebas en la Tabla

25 3.

Como se muestra en la Tabla 3 siguiente, se encontró que una composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención (ejemplo 1, es decir SSBR3; ejemplo 2, es decir SSBR4; ejemplo 3, es decir SSBR6; ejemplo 4, es decir SSBR7; ejemplo 5, es decir SSBR9) se caracteriza por módulos significativamente mayores (M300 y M300-M100) en combinación con unas significativamente mejoradas tan d a 60 °C (es decir un menor valor) y resiliencia por rebote a 60 °C (es decir, un mayor valor) (que son predictores de laboratorio de la resistencia a la rodadura del neumático) a una pérdida por abrasión similar (es decir, dentro del error de medida del procedimiento de DIN) y una acumulación de calor (HBU) comparable en comparación con una composición polimérica que comprende un copolímero de estireno-butadieno extendido con aceite TDAE sin un componente de bajo peso molecular (b) (comparación 1, es decir, SSBR1; comparación 4, es decir SSBR8) o un copolímero de estireno-butadieno que está extendido solo con un polímero de bajo peso molecular no funcionalizado (comparación 2, es decir SSBR2; o comparación 3, es decir SSBR5).

30

35

Color:

40

Además, las mezclas de polímeros y/o composiciones poliméricas según la presente invención se caracterizan por un color translúcido a blanco, es decir, no se requiere una limpieza intensa después de la producción de las mezclas de polímeros y/o composiciones poliméricas de acuerdo con la presente invención.

ES 2 654 199 T3

Tabla 3: Atributos de rendimiento claves de las composiciones poliméricas reticuladas

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Comparación/Ejemplo</i>	Comp. 1	Comp. 2	Ej. 1	Ej. 2	Comp. 1	Comp. 3	Ej. 3	Ej. 4	Comp. 4	Ej. 5
<i>Módulo 100 [MPa]</i>	2,30	2,30	2,50	3,00	2,20	1,90	2,60	3,90	2,20	3,5
<i>Módulo 300 [MPa]</i>	10,40	11,20	13,30	14,90	10,20	9,50	12,90	18,50	11	19,7
<i>Mod300-Mod100 [MPa]</i>	8,10	8,90	10,90	11,90	8,00	7,60	10,30	14,60	8,8	16,2
<i>Abrasión DIN [cm³]</i>	117	105	113	127	123	123	139	108	131	119
<i>HBU de muestra [°C]</i>	116	115	115	103	115	120	117	110	108	109
<i>Resiliencia por rebote a 60 °C [%]</i>	60,6	56,5	61,6	68,1	58,20	52,30	53,40	66,20	61,1	67,0
<i>Tan d a 60 °C</i>	0,1536	0,1513	0,1290	0,0829	0,1466	0,1719	0,1428	0,0997	0,121	0,092
<i>Tan d_{máx}</i>	0,9353	0,7577	0,8724	0,9344	0,8907	0,9548	0,8349	0,8989	0,890	0,887
<i>T a tan d_{máx} [°C]</i>	-21	-25	-27	-24	-24	-20	-19	-20	-19	-14

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros consistente en

- 5 (a) de 60 a 96 % en peso de un primer polímero elastomérico,
- (b) de 4 a 35 % en peso de un segundo polímero y opcionalmente
- (c) de 0 a 13 % en peso de uno o más aceites extendedores;

donde el primer polímero elastomérico es obtenible mediante

10

(I) polimerización aniónica de al menos un monómero diénico conjugado y opcionalmente uno o más monómeros α -olefínicos en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y opcionalmente

(II) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (I) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1) a (3), o fórmula (11) a (15), como se define a continuación;

donde el segundo polímero es obtenible mediante

20 (i) polimerización aniónica en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico de (i-1) al menos un monómero diénico conjugado o (i-2) al menos un monómero diénico conjugado y uno o más monómeros α -olefínicos o (i-3) al menos uno o más monómeros α -olefínicos y

(ii) modificación de los extremos de cadena polimérica obtenidos en (i) mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (3) o fórmula (11) a (15), como se define en la reivindicación 1, a condición de que, en la correspondiente fórmula, x, x¹, r₄, t₁ y v se seleccionen cada uno de entre 1 y 2;

donde el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 500 a 80.000 g/mol y un peso molecular medio ponderado (M_w) de 500 a 100.000 g/mol, y donde las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) están basadas en el peso total de la mezcla de polímeros;

35 $(R^{***}O)_x(R^{**})_y Si-A-S-SiR^{**}_3$ fórmula (1),

donde cada uno de R^{**} se selecciona independientemente de entre alquilo o alquilarilo C₁-C₁₆; R^{***} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄; A se selecciona de entre arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₅₀, alquilo C₁-C₅₀ y dialquilo C₂-C₅₀-éter; y opcionalmente R^{**}, R^{***} o A pueden estar independientemente sustituidos con uno o más grupos seleccionados de entre alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, arilo C₆-C₁₂, alquilarilo C₇-C₁₆, di(hidrocarbilo C₁-C₇)amino, bis(tri(alquilo C₁-C₁₂)silil)amino, tris(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo y tialquilo C₁-C₁₂; x es un entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; y es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; a condición de que x+y= 3;

45 $((R^1O)_{x_2}(R^2)_{y_2}Si-R^3-S)_{s_2}M^*(R^4)_{t_2}(X^*)_{u_2}$ fórmula (2),

donde M^{*} es silicio o estaño; x₂' es un entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; y₂' es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2;

donde x₂' + y₂' = 3; s₂' es un entero seleccionado de entre 2, 3 y 4; t₂' es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2;

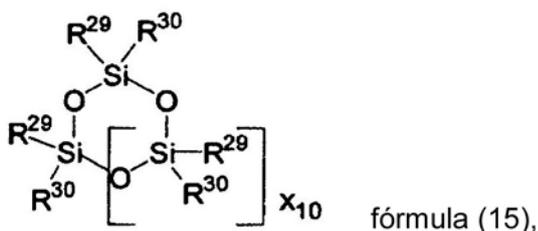
50 u₂' es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; donde s₂' + t₂' + u₂' = 4; R¹ se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₆); R² se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), alquilarilo (C₇-C₁₆) y arilalquilo (C₇-C₁₆); R³ es al menos divalente y se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), alquilarilalquilo (C₈-C₁₆), arilalquilo (C₇-C₁₆) y alquilarilo (C₇-C₁₆) y cada grupo puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amino terciario, grupo sililo, grupo aralquilo (C₇-C₁₈) y grupo arilo (C₆-C₁₈);

R⁴ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆) y alquilarilo (C₇-C₁₆); X^{*} se selecciona independientemente de entre cloruro, bromuro y -OR^{5*}; donde R^{5*} se selecciona de entre alquilo (C₁-C₁₆) y arilalquilo (C₇-C₁₆);

$(R_I O)_{x_1}(R_{II})_{y_1}Si-R_{IV}-S-E$ fórmula (3),

60 donde R_I y R_{II} se seleccionan independientemente de entre alquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₄, a condición de que al

donde cada uno de R^{13a} , R^{14a} , R^{18a} y R^{19a} se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}); R^{15a} y R^{20a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}) divalente, arilo (C_6-C_{18}) divalente, aralquilo (C_7-C_{18}) divalente y $-R^{24a}-O-R^{25a}-$, donde R^{24a} y R^{25a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_6) divalente; R^{16a} y R^{17a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}) y $-\text{Si}R^{26a}R^{27a}R^{28a}$, donde R^{26a} , R^{27a} y R^{28a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); cada R^{21a} y R^{22a} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); cada R^{23a} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1-C_6); t_1 y v son enteros independientemente seleccionados de entre 1, 2 y 3; u_1 y w son enteros independientemente seleccionados de entre 0, 1 y 2; $t_1+u_1=3$; y $v+w=3$;

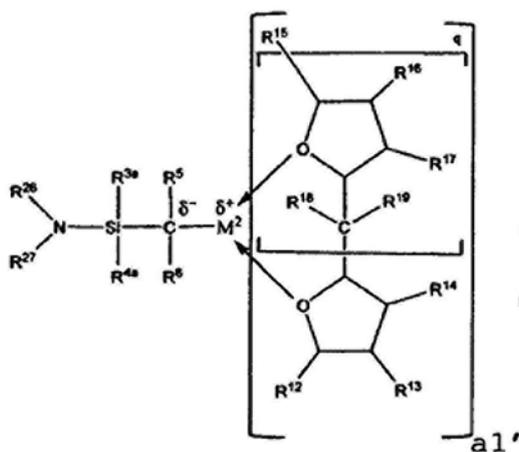


donde cada R^{29} y R^{30} se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y vinilo; y x_{10} es un entero seleccionado de entre 1 a 6.

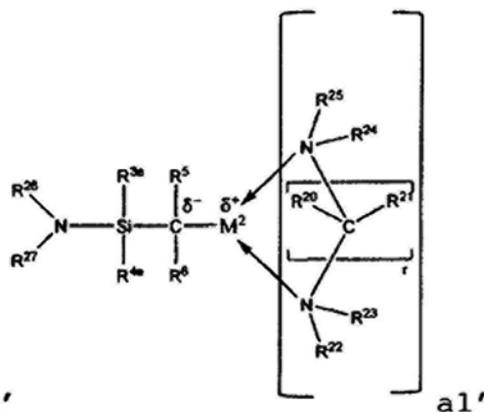
2. La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, donde la modificación (II) para el componente (a) se lleva a cabo mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1), fórmula (2) o fórmula (11).

3. La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la modificación (ii) para el componente (b) se lleva a cabo mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1) o fórmula (11), a condición de que x y r_4 se seleccionen cada uno de entre 1 y 2.

4. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el iniciador de polimerización se selecciona de entre el grupo consistente en $n\text{-BuLi}$, sec-BuLi , terc-BuLi , un compuesto representado por la siguiente fórmula (6) a la fórmula (10), como se define a continuación, o aductos de base de Lewis de los mismos, y/o mezclas de los mismos



fórmula (6)

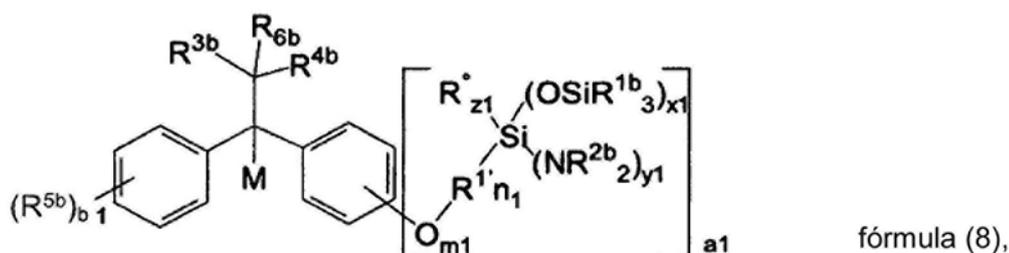


fórmula (7),

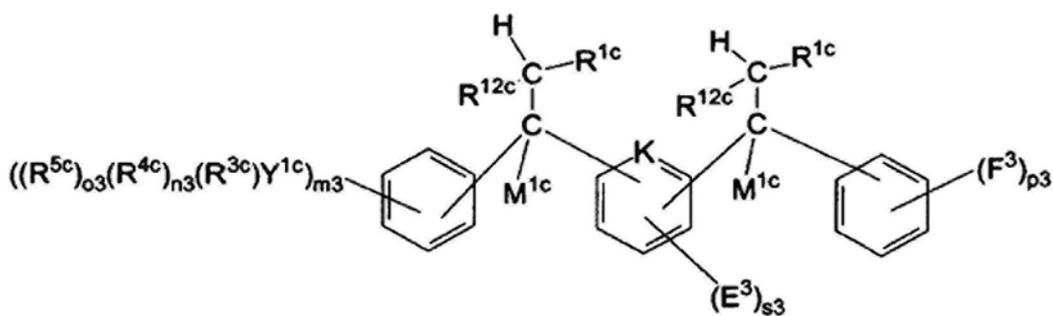
30

donde R^{3a} se selecciona independientemente de entre $-\text{N}(\text{R}^{28})\text{R}^{29}$, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo (C_7-C_{18}); R^{4a} se selecciona independientemente de entre $-\text{N}(\text{R}^{30a})\text{R}^{31a}$, alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); R^5 y

R⁶ se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈; M² es litio; R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈; R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R^{30a} y R^{31a} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈; q se selecciona de entre un entero 1, 2, 3, 4 y 5; y r se selecciona de entre un entero 1, 2 y 3; y a1' se selecciona de entre un entero 0 o 1; preferiblemente a1' es 1;



10 donde cada R⁰ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄, alquilarilo C₇ y arilo C₆; R^{1b} es un grupo metileno opcionalmente sustituido; cada R^{1b} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆ y arilo C₆-C₁₀; cada R^{2b} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀,
 15 preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₈ y alquilarilo C₇-C₈, donde los grupos R^{2b} pueden estar conectados entre sí formando un anillo junto con el átomo de nitrógeno unido a Si; R^{3b} y R^{4b} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y vinilo; cada R^{5b} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅, alquilarilo C₇ C₁₂ y arilo C₆-C₁₂, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅, alquilarilo C₇ y arilo C₆, más preferiblemente se selecciona
 20 independientemente de entre alquilo C₁-C₅; R^{6b} se selecciona de entre alquilo C₁-C₆, fenilo y bencilo; M es litio; a₁ ≥ 1; b₁ ≥ 0; a₁+b₁ ≤ 10; m₁ = 0 o 1; n₁ = 0 a 12; x₁ = 0, 1 o 2; y₁ = 1, 2 o 3; z₁ = 0, 1 o 2; x₁+y₁+z₁ = 3; o x₁+y₁+z₁ = 2 cuando el átomo de silicio del grupo aminosililo está unido dos veces a los anillos de benceno a través de grupos R^{1b} o enlaces sencillos; a condición de que cuando m₁ = 1, entonces n₁ = 1 a 12, y cuando m₁ = 0, entonces n₁ = 0 y x₁ = 1 o 2; donde el grupo o grupos aminosililo pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno, los grupos
 25 aminosililo plurales pueden ser diferentes entre sí y el grupo o grupos R^{5b} pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno;

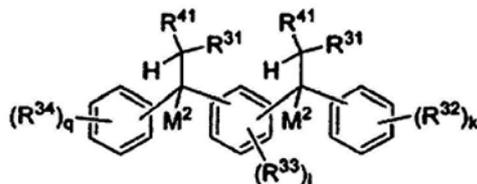


fórmula (9),

30 donde cada M^{1c} es litio; cada R^{1c} se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀₀ y alqueno C₂-C₁₀₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos arilo C₆-C₁₂ y opcionalmente ligado al átomo de carbono C por hasta 25 unidades monoméricas seleccionadas de entre monómeros diénicos conjugados y compuestos vinílicos aromáticos, especialmente butadieno, isopreno y estireno; cada R^{12c} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₀), arilo (C₆-C₁₂) y alquilarilo (C₇-C₁₈); cada Y^{1c} se selecciona independientemente de entre
 35 un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{3c}, R^{4c} y R^{5c} se seleccionan cada uno

independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), dialquil (C₁-C₆)amina (solo cuando Y^{1c} es un átomo de silicio), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y, cuando Y^{1c} no es un átomo de silicio, -SiR^{14c}R^{15c}R^{16c}, donde R^{14c}, R^{15c} y R^{16c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); n₃ y o₃ son cada uno un entero seleccionado de entre 0 y 1; y n₃+o₃= 1 cuando Y^{1c}= N, n₃= o₃= 0 cuando Y^{1c}= S y n₃+o₃= 2 cuando Y^{1c}= Si; m₃ es un entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3; K se selecciona de entre nitrógeno y >C-H; cada E³ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) e -Y^{3c}(R^{9c})(R^{10c})_{t3}(R^{11c})_{u3}, donde Y^{3c} se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{9c}, R^{10c} y R^{11c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), dialquil (C₁-C₆)amina (solo cuando Y^{3c} es un átomo de silicio), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y, cuando Y^{3c} no es un átomo de silicio, -SiR^{20c}R^{21c}R^{22c}, donde R^{20c}, R^{21c} y R^{22c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); t₃ y u₃ son cada uno un entero seleccionado de entre 0 y 1; y t₃+u₃= 1 cuando Y^{3c}= N, t₃=u₃=0 cuando Y^{3c}= S y t₃+u₃= 2 cuando Y^{3c}= Si; s₃ es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; cada F³ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) e -Y^{2c}(R^{6c})(R^{7c})_{q3}(R^{8c})_{r3}, donde Y^{2c} se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{6c}, R^{7c} y R^{8c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), dialquil (C₁-C₆)amina (solo cuando Y^{2c} es un átomo de silicio), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y, cuando Y^{2c} no es un átomo de silicio, -SiR^{17c}R^{18c}R^{19c}, donde R^{17c}, R^{18c} y R^{19c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); q₃ y r₃ son cada uno un entero seleccionado de entre 0 y 1; y q₃+r₃= 1 cuando Y^{2c}= N, q₃= r₃=0 cuando Y^{2c}= S y q₃+r₃= 2 cuando Y^{2c}= Si; y p₃ es un entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3

20



fórmula (10),

donde cada R³¹ se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₀), arilo (C₆-C₁₂) y aralquilo (C₇-C₁₈); cada R³², R³³ y R³⁴ se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈) y alcoxi (C₁-C₁₈); cada R⁴¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀₀) y alqueno (C₂-C₁₀₀), donde cada R⁴¹ está opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos arilo (C₆-C₁₂) y está opcionalmente unido al esqueleto de fórmula (10) a través de una cadena oligomérica compuesta por hasta 25 unidades monoméricas seleccionadas de entre dienos conjugados, especialmente 1,3-butadieno e isopreno, y compuestos vinílicos aromáticos, especialmente estireno y divinilbenceno; M² es litio y k, 1 y q son enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1, 2 y 3.

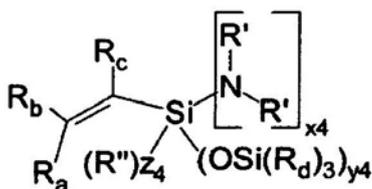
30

5. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde

(5.a) el monómero diénico conjugado se selecciona de entre 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno y/o 1,3-ciclooctadieno, preferiblemente 1,3-butadieno y/o 2-metil-1,3-butadieno; y/o

(5.b) el monómero α-olefínico se selecciona de entre estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α-metilestireno, estilbeno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, (4-vinilbencil)dimetilaminoetiléter, N,N-dimetilaminoetilestireno, N,N-bis-(trialquilsilil)aminoestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno, un compuesto de vinilsilano de la siguiente fórmula (4) o fórmula (5) y/o mezclas de los mismos; preferiblemente estireno, α-metilestireno y/o divinilbenceno;

40



fórmula (4),

45

donde Rd se selecciona independientemente de entre hidrocarbilo C₁-C₁₈; R'' se selecciona de entre hidrocarbilo C₁-

C₆; R_a, R_b y R_c se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo; x₄ e y₄ son independientemente enteros seleccionados de entre 1 y 2; z₄ es un entero seleccionado de entre 0 y 1; y x₄+y₄+z₄=3; R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈ y trialquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ o alquilarilsililo C₇-C₁₈, donde los dos grupos R' pueden estar conectados formando un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un grupo >N(alquilo C₁-C₆) y un átomo de azufre; y un R' puede ser -Si(CR_c=CR_aR_b)(OSi(R_d)₃)_{y4}(R'')_{z4}, donde R_a, R_b, R_c, R_d, R'', y₄ y z₄ son independientemente como se definen anteriormente e y₄+z₄= 2.

10 (A¹)-B_{n1} fórmula (5),

donde A¹ es un grupo orgánico que tiene al menos dos grupos amino; cada B se selecciona independientemente de entre un grupo -Si(R⁵¹)(R⁵²)(R⁵³), donde R⁵¹, R⁵² y R⁵³ se seleccionan cada uno independientemente de entre vinilo, butadienilo, metilo, etilo, propilo, butilo y fenilo, a condición de que al menos uno de R⁵¹, R⁵² y R⁵³ se seleccione de entre vinilo y butadienilo, donde cada grupo B es un sustituyente de un grupo amino del grupo A¹, y al menos dos de los grupos amino del grupo A¹ están cada uno sustituido con al menos un grupo B; y n₁ es un entero de al menos 2, preferiblemente un entero seleccionado de entre 2 a 6; y todos los grupos amino en el grupo A¹ son grupos amino terciario; o

(5.c) el primer polímero elastomérico (a) obtenido en la etapa (I) es un polímero de estireno-butadieno; y/o
20 (5.d) el segundo polímero (b) obtenido en la etapa (i) es un polímero elastomérico, preferiblemente un polímero de butadieno o polímero de estireno-butadieno.

6. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde

25 (6.a) en la fórmula (1), cada uno de R^{***} está independientemente seleccionado de entre metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo o terc-butilo; cada uno de R^{**} está independientemente seleccionado de entre alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ o aralquilo C₇-C₁₀; y A es -(CH₂)_N, donde N es un entero seleccionado de entre 1, 2, 3, 4, 5 o 6; y/o
(6.b) en la fórmula (2), M* es un átomo de silicio; R³ es divalente y es alquilo (C₁-C₁₆); X* es -OR^{5*}, donde R^{5*} se selecciona de entre alquilo (C₁-C₄); R¹, R² y R⁴ se seleccionan independientemente de entre alquilo (C₁-C₄); s₂' y t₂' son cada uno 2 y u₂' es 0; y x₂' es 2 e y₂' es 1; y/o
30 (6.c) en la fórmula (3), cada uno de R_I y R_{II} es independientemente alcoxi C₁-C₄; R_{IV} se selecciona de entre alquilo C₁-C₄; y E es de fórmula (3a).

7. Una composición polimérica que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las
35 reivindicaciones 1 a 6.

8. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende además una o más cargas y opcionalmente uno o más agentes vulcanizantes.

40 9. La composición polimérica de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, que comprende además hasta un 13 % en peso de uno o más aceites extendedores, basado en el peso total de los componentes poliméricos de alto peso molecular en la composición polimérica.

10. Un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico reticulado, comprendiendo dicho
45 procedimiento las siguientes etapas:

(1) proporcionar la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o la composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 7;
(2) añadir una o más cargas y opcionalmente uno o más agentes de acoplamiento de silano y mezclar
50 intensivamente dicha mezcla; y
(3) añadir uno o más agentes vulcanizantes y opcionalmente uno o más acelerantes vulcanizantes a la mezcla de la etapa (2) y reticular dicha mezcla.

11. Un polímero elastomérico reticulado obtenible de acuerdo con la reivindicación 10.

55 12. Un artículo que comprende la composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 o el polímero elastomérico reticulado de acuerdo con la reivindicación 11.

13. El artículo de acuerdo con la reivindicación 12, donde el artículo es un neumático, una banda de
60 rodamiento, una pared lateral de neumático, una cinta transportadora, un sello o un tubo.

14. Uso de (I.1) la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, (I.2) la composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 o (I.3) el polímero elastomérico reticulado de acuerdo con la reivindicación 11 para la producción de un neumático, una banda de rodamiento o una pared lateral de neumático.

15. Un kit polimérico que comprende (II.1) la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o (II.2) la composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.