

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 204**

51 Int. Cl.:

C07F 7/08 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2013 PCT/EP2013/071850**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15055252**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2013 E 13785383 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 3057974**

54 Título: **Vinilsilanos para su uso en polímeros elastoméricos funcionalizados**

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

74 Agente/Representante:
PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 654 204 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

Vinilsilanos para su uso en polímeros elastoméricos funcionalizados

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se dirige a nuevos compuestos de vinilsilano que son útiles como monómeros de modificación en polimerización de monómeros de dieno conjugados, opcionalmente junto con monómeros de vinilo aromáticos, produciendo así polímeros, específicamente polímeros elastoméricos, que pueden usarse favorablemente en artículos de caucho tal como neumáticos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El aumento de los precios del petróleo y la legislación nacional que exige la reducción de las emisiones de dióxido de carbono por los automóviles fuerza a los productores de neumáticos y caucho a producir neumáticos "eficientes para combustibles" y así a neumáticos que ahorran combustible. Un enfoque para obtener neumáticos eficientes para combustibles se basa en la producción de formulaciones de neumáticos que tienen una pérdida de histéresis reducida. La pérdida de histéresis de una composición de polímero elastomérico reticulado está relacionada con su valor de $\tan \delta$ a 60 °C (véase ISO 4664-1:2005; Rubber, Vulcanized or thermoplastic; Determination of dynamic properties - part 1: General guidance). En general, se prefieren las composiciones de polímeros elastoméricos vulcanizados que tienen valores de $\tan \delta$ relativamente bajos a 60 °C ya que tienen una menor pérdida de histéresis. En el producto de neumático final, esto se traduce en una menor resistencia a la rodadura y un mejor ahorro de combustible. En cambio, un valor de $\tan \delta$ menor a 0 °C corresponde a un deterioro de la adherencia en húmedo del producto de neumático. Así, en general se acepta que un neumático con menor resistencia a la rodadura puede prepararse a expensas de un deterioro en las propiedades de adherencia en húmedo. Por ejemplo, si, en un caucho de estireno-butadieno en solución aleatoria (SSBR aleatorio), se reduce la concentración de la unidad de poliestireno con respecto a la concentración de la unidad de polibutadieno total, la temperatura de transición vítrea del SSBR se reduce y, en consecuencia, se reducen $\tan \delta$ a 60 °C y $\tan \delta$ a 0 °C, lo que en general corresponde a una mejora en la resistencia a la rodadura y un deterioro en el rendimiento de adherencia en húmedo del neumático. En consecuencia, cuando se evalúa correctamente el rendimiento del vulcanizado de caucho, debe vigilarse los valores de $\tan \delta$ a 60 °C y $\tan \delta$ a 0 °C junto con la acumulación de calor en el neumático.

El documento WO-2012/091.753 se refiere a polímeros funcionalizados con silano y vulcanizados de caucho preparados a partir de los mismos. Los autores describen el uso de algunos alquenilaminosilanos para su uso en el inicio de las polimerizaciones aniónicas.

El documento US-2010/0.056.712 se refiere a un polímero de dieno conjugado obtenido por polimerización de un monómero de dieno conjugado y un vinilaminosilano en presencia de un catalizador de metal alcalino.

El documento WO-2011/028.523 se refiere a un procedimiento para preparar un polidieno, comprendiendo el procedimiento la polimerización de un monómero de dieno conjugado con un sistema de catalizadores basado en lantánidos en presencia de un vinilsilano, un alilsilano o un alilvinilsilano.

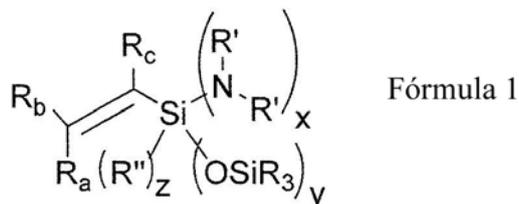
La presente invención se dirige a la provisión de composiciones de polímeros elastoméricos (caucho) curados que muestran acumulación de calor reducida y valores de $\tan \delta$ mejorados, correspondientes a una mejora en el equilibrio entre resistencia a la rodadura y funcionamiento de adherencia en húmedo.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se basa entre otros en el hallazgo de que los objetos anteriores pueden resolverse realizando la polimerización de monómeros de dieno conjugados tales como 1,3-butadieno ("butadieno") e isopreno en presencia de un compuesto de vinilsilano específico.

Así, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un compuesto de vinilsilano de la Fórmula 1 siguiente:

55



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

R'' se selecciona de entre hidrocarbilo C₁-C₆;

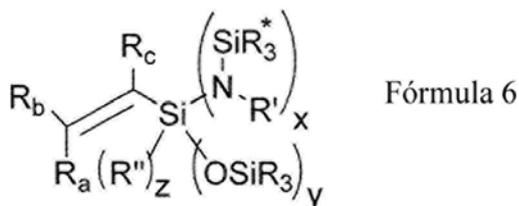
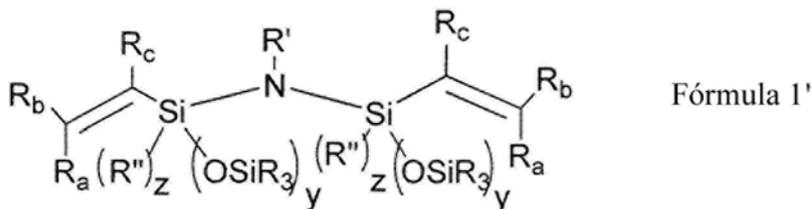
5 R_a, R_b y R_c se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo;

x e y son números enteros seleccionados independientemente de entre 1 y 2; z es un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y x + y + z = 3;

R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, alquenilo C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈ y tri(alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ o alquilarilo C₇-C₁₈)sililo, donde los dos grupos R' pueden conectarse para formar un

10 anillo y el anillo puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de entre 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)(OSiR₃)_y(R'')_z, donde R_a, R_b, R_c, R, R'', y y z son independientemente tal como se define anteriormente e y + z = 2.

15 Los compuestos de vinilsilano de Fórmula 1 incluyen (comprenden) compuestos de vinilsilano de las Fórmulas 1' y 6 siguientes:

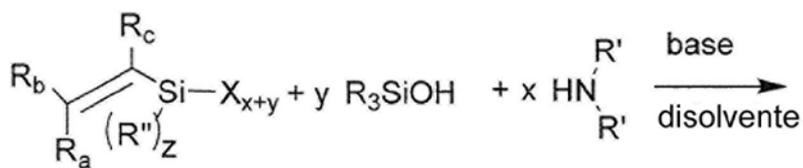


20 donde los sustituyentes y parámetros se definen como se indica anteriormente.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar el compuesto de vinilsilano de Fórmula 1, comprendiendo dicho procedimiento la reacción de un dihalovinilsilano o trihalovinilsilano de Fórmula 2 con un tri(hidrocarbilo C₁-C₁₈)silanol de Fórmula 3 y una amina alifática o aromática secundaria de

25 Fórmula 4 de acuerdo con el siguiente esquema de reacción, en presencia de un material trampa de protones tal como una amina alifática o aromática terciaria, un hidruro metálico, o un compuesto organometálico. En una realización, el compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 se representa por la Fórmula 6, tal como se muestra más adelante, y se prepara en un procedimiento que comprende la reacción de un dihalovinilsilano o trihalovinilsilano de Fórmula 2 con un tri(hidrocarbilo C₁-C₁₈)silanol de Fórmula 3, una amina alifática o aromática primaria de Fórmula 4'

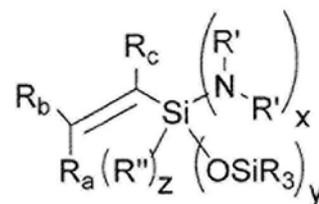
30 y un halosilano de Fórmula 5 en presencia de un material trampa de protones tal como una amina alifática o aromática terciaria, un hidruro metálico o un compuesto organometálico. En una realización, es posible también usar la amina primaria de Fórmula 4' o la amina secundaria de Fórmula 4 como material trampa de protones, que requiere sin embargo el uso de una cantidad más elevada de dicha amina.



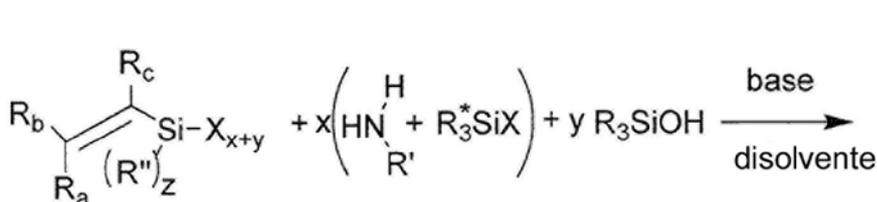
Fórmula 2

Fórmula 3

Fórmula 4



Fórmula 1

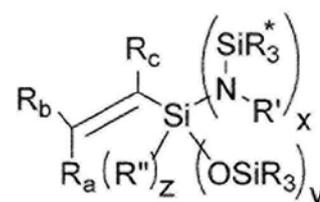


Fórmula 2

Fórmula 4'

Fórmula 5

Fórmula 3



Fórmula 6

donde R, R', R'', R_a, R_b, R_c, x, y y z son tal como se define para la Fórmula 1, R* se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ y alquilarilo C₇-C₁₈, y X es un halógeno tal como cloro o bromo, preferentemente cloro.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un polímero elastomérico, comprendiendo dicho procedimiento la polimerización de al menos un monómero de dieno conjugado, un compuesto de vinilsilano de Fórmula 1, que incluye un compuesto de vinilsilano de Fórmula 6, y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromáticos en presencia de un compuesto iniciador o un catalizador, preferentemente en presencia de un compuesto iniciador.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un polímero elastomérico que puede obtenerse por polimerización de al menos un monómero de dieno conjugado, un compuesto de vinilsilano de Fórmula 1, que incluye un compuesto de vinilsilano de Fórmula 6, y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromáticos en presencia de un compuesto iniciador o un catalizador, preferentemente en presencia de un compuesto iniciador.

En un quinto aspecto, la presente invención proporciona una composición de polímero no curada que comprende el polímero elastomérico de la invención y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden a o se forman como consecuencia del procedimiento de polimerización usado para preparar dicho polímero, (ii) componentes que permanecen después de la eliminación del disolvente en el proceso de polimerización, y (iii) componentes que se añaden al polímero después de la terminación del procedimiento de fabricación del polímero, incluyendo así componentes que se añaden al polímero "sin disolvente" mediante la aplicación (pero sin limitarse a ello) de una mezcladora mecánica.

En un sexto aspecto, la presente invención proporciona una composición de polímero vulcanizada que se obtiene vulcanizando una composición de polímero no curada de la invención que comprende uno o más agentes de vulcanización.

En un séptimo aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímero vulcanizada de la invención.

El polímero elastomérico y las composiciones del mismo tienen propiedades beneficiosas especialmente cuando se usan en la fabricación de neumáticos. Específicamente, se encontró sorprendentemente que las composiciones de polímeros curadas ("compuestos de caucho curados") producidas a partir del polímero elastomérico de la invención muestran un mejor equilibrio entre tan δ a 0 °C y tan δ a 60 °C, lo que refleja un mejor equilibrio de baja resistencia a la rodadura y alta adherencia en húmedo. Las propiedades beneficiosas se encontraron en particular cuando se usó

una composición de polímero no curada de la invención que contenía sílice y/o negro de carbón como rellenos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

5 Compuesto de vinilsilano de Fórmula 1

El compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 del primer aspecto de la presente invención, que incluye el compuesto de vinilsilano de Fórmulas 1' y 6, se caracteriza por tener en combinación un grupo amino y un grupo siloxi unidos al átomo de silicio de la fracción de vinilsilano.

10

En el compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 (que incluye las Fórmulas 1' y 6), R se selecciona independientemente de entre hidrocarbilo C₁-C₁₈. El hidrocarbilo C₁-C₁₈ incluye específicamente alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alquino C₂-C₁₈, alquino, arilo C₆-C₁₈ y alquilarilo C₇-C₁₈. Los grupos de trihidrocarbilsiloxi ilustrativos específicos formados por la combinación de R y el grupo siloxi (-O-Si) son terc-butildimetilsiloxi, trietilsiloxi, triisopropilsiloxi, 15 trifenilsiloxi, terc-butildifenilsiloxi, dietilisopropilsiloxi, dimetiloctadecilsiloxi y trihexilsiloxi.

R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈ y tri(alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ o alquilarilo C₇-C₁₈)sililo, donde los dos grupos R' pueden conectarse para formar un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de entre un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un grupo >N(alquilo C₁-C₆) y un átomo de azufre. Preferentemente R' se selecciona independientemente de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo y bencilo. En una realización, los dos grupos R' son un grupo etilo, que de nuevo está conectado por medio de un átomo de oxígeno, formando así un anillo de morfolino con el átomo de nitrógeno unido a Si. En otra realización, los dos grupos R' están conectados para formar, junto con el átomo de nitrógeno unido a Si, un anillo de 5 a 12 eslabones, tal como un 20 grupo ciclohexilamina, un grupo cicloheptilamina, un grupo ciclooctilamina, un grupo ciclododecilamina o un grupo ciclopentilamina, preferentemente un anillo de 5 a 8 eslabones. En una realización, un R' representa un grupo -Si(CR_c=CR_aR_b)(OSiR₃)_y(R'')_z, donde R_a, R_b, R_c, R, R'', y y z son independientemente tal como se define anteriormente e y + z = 2. En esta realización, el compuesto de vinilsilano de la presente invención adopta la estructura de la Fórmula 1'.

25

R'' se selecciona de entre hidrocarbilo C₁-C₆, que incluye alquilo C₁-C₆ y fenilo. Es preferentemente metilo.

R_a, R_b y R_c se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo. Preferentemente son idénticos y más preferentemente todavía son hidrógeno. En una realización, solo uno de entre R_a, R_b y R_c es vinilo, 35 mientras los dos restantes son hidrógeno.

x e y son números enteros seleccionados independientemente de entre 1 y 2; z es un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y x + y + z = 3. En una realización preferida, x, y y z son todos 1.

40 En realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de Fórmula 1, los parámetros y sustituyentes toman los siguientes valores:

a) R es (metilo, metilo, t-butilo) o (fenilo, fenilo, fenilo) o (t-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 (unido 45 por medio de grupo metilo), o -NR'R' forma un grupo morfolino, grupo pirrolidina, grupo piperidina o grupo oxazolidina; R'' es metilo; R_a, R_b y R_c son todos hidrógeno; y x = y = z = 1

b) R es (metilo, metilo, t-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo, o -NR'R' forma un grupo morfolino, grupo pirrolidina, grupo piperidina o grupo oxazolidina; R'' es metilo; R_a, R_b y R_c 50 son todos hidrógeno; y x = 2, y = 1 y z = 0

c) R es (metilo, metilo, t-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo, o -NR'R' forma un grupo morfolino, grupo pirrolidina, grupo piperidina o grupo oxazolidina; R'' es metilo; R_a y R_b son todos hidrógeno y R_c es vinilo; y x = y = z = 1

55

En general, se prefiere seleccionar sustituyentes más voluminosos para el grupo -OSiR₃ cuanto menores son los sustituyentes en el grupo -NR'₂.

En realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de Fórmula 6, los parámetros y sustituyentes toman los 60 siguientes valores:

R es (metilo, metilo, t-butilo); R' se selecciona de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, pentilo, hexilo, heptilo y octilo; R* se selecciona de entre metilo y etilo; R" es metilo; R_a, R_b y R_c son todos hidrógeno; y x = y = z = 1.

- 5 Las realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 son (terc-butildimetilsiloxi)metil-4-morfolino(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)(dimetilamino)metil(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)(dietilamino)metil(vinil)silano y (terc-butildimetilsiloxi)(dibutilamino)metil(vinil)silano. Las realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de Fórmula 6 son (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.

Preparación del compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 (que incluye las Fórmulas 1' y 6)

- 20 De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, el compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 puede prepararse por reacción de un dihalovinilsilano o trihalovinilsilano de Fórmula 2 con un tri(hidrocarbilo C₁-C₁₈)silanol de Fórmula 3 y una amina alifática o aromática secundaria de Fórmula 4, donde R, R', R", R_a, R_b, R_c, x, y y z son tal como se define para la Fórmula 1, en general y en realizaciones específicas. El compuesto de vinilsilano de Fórmula 6, comprendida por la Fórmula 1, puede prepararse de forma correspondiente, usando una combinación de una amina alifática o aromática primaria de Fórmula 4' y un halosilano de Fórmula 5 en lugar de la amina secundaria de Fórmula 4.

Los dihalovinilsilanos útiles de Fórmula 2 incluyen diclorovinilsilano. Los trihalovinilsilanos útiles de Fórmula 2 incluyen triclorovinilsilano.

- 30 El tri(hidrocarbilo C₁-C₁₈)silanol de Fórmula 3 se ejemplifica específicamente por terc-butildimetilsilanol, trietilsilanol, triisopropilsilanol, trimetilsilanol, trifenilsilanol, terc-butildifenilsilanol, dietilisopropilsilanol, dimetilfenilsilanol, bencildimetilsilanol y dimetiloctadecilsilanol. El silanol de Fórmula 3 se usa en general en una cantidad total de 0,9 a 5 equivalentes por equivalente del halovinilsilano de Fórmula 2. En caso de que x = y = z = 1 en la Fórmula 1 o 6, se prefiere usar el silanol de Fórmula 3 en una cantidad total de 0,9-2 equivalentes, más preferentemente 0,9-1,4 equivalentes, por equivalente del halovinilsilano de Fórmula 2. En caso de que x = 1, y = 2 y z = 0, se prefiere usar el silanol de Fórmula 3 en una cantidad total de 1,9-5 equivalentes, más preferentemente 1,9-3 equivalentes, por equivalente del halovinilsilano de Fórmula 2. En caso de que x = 2, y = 1 y z = 0, se prefiere usar el silanol de Fórmula 3 en una cantidad total de 0,9-2 equivalentes, más preferentemente 0,9-1,4 equivalentes, por equivalente del halovinilsilano de Fórmula 2.

- Las aminas alifáticas o aromáticas secundarias de Fórmula 4 y las aminas alifáticas o aromáticas primarias útiles de Fórmula 4' incluyen dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, diisobutilamina, dipentilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, dinonilamina, didecilamina, diisooctilamina, N-bencilmetilamina, N-metilnilina, N-etilnilina, morfolina, pirrolidina, piperidina, N-metilpiperacina, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina y octilamina, preferentemente dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, morfolina y propilamina. La amina de Fórmula 4 o 4' se usa en general en una cantidad total de 0,9 a 5 equivalentes por equivalente del halovinilsilano de Fórmula 2. En caso de que x = y = z = 1 en la Fórmula 1 o 6, se prefiere usar la amina de Fórmula 4 o 4' en una cantidad total de 0,9-2 equivalentes, más preferentemente 0,9-1,4 equivalentes, por equivalente del halovinilsilano de Fórmula 2. En caso de que x = 1, y = 2 y z = 0, se prefiere usar la amina de Fórmula 4 o 4' en una cantidad total de 0,9-2 equivalentes, más preferentemente 0,9-1,4 equivalentes, por equivalente del halovinilsilano de Fórmula 2. En caso de que x = 2, y = 1 y z = 0, se prefiere usar la amina de Fórmula 4 o 4' en una cantidad total de 1,8-5 equivalentes, más preferentemente 1,9-3 equivalentes, por equivalente del halovinilsilano de Fórmula 2.

- 55 Los halosilanos útiles de Fórmula 5 para preparar un compuesto de vinilsilano de Fórmula 6 incluyen trimetilclorosilano, trietilclorosilano, dimetilbencilclorosilano y dimetilfenilclorosilano. El halosilano de Fórmula 5 se usa en general en una cantidad total de 1-2 equivalentes por equivalente de la amina primaria de Fórmula 4'.

- 60 Para capturar y neutralizar el haluro de hidrógeno formado en el curso de la reacción, se usa un material trampa de

protones en general, que incluye aminas alifáticas o aromáticas terciarias, hidruros metálicos y compuestos organometálicos. Las realizaciones específicas del material trampa de protones incluyen hidruro de sodio, hidruro de litio, hidruro de potasio, hidruro de calcio, n-butil-litio, trietilamina y piridina, preferentemente trietilamina, hidruro de litio e hidruro de sodio. También es posible usar la amina de Fórmula 4 o 4' como un material trampa de protones, aunque entonces será necesario aumentar su cantidad en 1,5-5 equivalentes. El material trampa de protones se usa en general en una cantidad total de 1,5 a 5 equivalentes, preferentemente 2 a 4 equivalentes, por equivalente del halovinilsilano de Fórmula 2.

La reacción puede realizarse en un disolvente, especialmente en un disolvente inerte, tal como un disolvente de hidrocarburo, que incluye pentano, n-hexano, ciclohexano, heptano, benceno y tolueno, un disolvente de éter, que incluye éter dietílico, tetrahidrofurano y éter terc-butilmetílico, un disolvente clorado, que incluye cloroformo, tetraclorometano y diclorometano, un disolvente de éster tal como acetato de etilo y acetato de metilo, u otros disolventes dipolares como acetona, dimetilformamida y acetonitrilo. Los disolventes preferidos son diclorometano, éter dietílico, acetato de etilo, tolueno y ciclohexano. La concentración total de los reactivos en el disolvente está normalmente en el intervalo de 0,1 a 1 M.

La reacción puede realizarse de forma adecuada a una temperatura de -30 °C a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, preferentemente de 0 °C-25 °C.

Normalmente, la reacción se realiza añadiendo gota a gota el silanol de Fórmula 3, en solución o solo, a una solución del halovinilsilano de Fórmula 2 y el material trampa de protones. La mezcla de reacción se agita y se hace reaccionar durante un tiempo suficiente, en general durante varias horas y preferentemente durante al menos una hora, a una temperatura normalmente de 0-50 °C. Posteriormente, se añade la amina de Fórmula 4 o 4' a la mezcla de reacción, y la mezcla de reacción se agita y se hace reaccionar durante un tiempo suficiente, en general durante varias horas, a una temperatura de 0 °C a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. En el caso de la preparación de un compuesto de vinilsilano de Fórmula 6 usando una amina primaria de Fórmula 4', se añade a continuación el halosilano de Fórmula 5, y la mezcla de reacción se agita y se hace reaccionar durante un tiempo suficiente, en general durante varias horas a una temperatura de 25 °C-50 °C. Después de la terminación o el fin de la reacción, pueden filtrarse las sales insolubles formadas en el curso de la reacción, puede eliminarse el disolvente por destilación a presión reducida, y la purificación por medio, por ejemplo, de destilación al vacío o recristalización proporciona el vinilsilano de Fórmula 1 (que incluye Fórmula 6).

Polimerización

El procedimiento para preparar el polímero elastomérico de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención comprende la polimerización de al menos un monómero de dieno conjugado, un compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromáticos en presencia de un compuesto iniciador. El polímero elastomérico puede prepararse en general por medio de polimerización aniónica, de radicales o catalizada por metales de transición, pero preferentemente se prepara por polimerización aniónica. Pueden usarse dos o más compuestos de vinilsilano de Fórmula 1 en combinación. La polimerización puede realizarse en un disolvente y puede efectuarse con uno o más de entre agentes de modificación de extremo de cadena, agentes de copulación incluidos agentes de copulación modificados, compuestos de aleatorización y compuestos aceleradores de la polimerización.

Además de la siguiente descripción específica, se describen directrices aplicables en general en tecnologías de polimerización que incluyen compuestos iniciadores de polimerización, compuestos coordinadores polares y aceleradores (para aumentar/modificar la reactividad del iniciador, para disponer de forma aleatoria monómeros de vinilo aromáticos y/o para disponer y/o cambiar de forma aleatoria 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 o los monómeros; y las condiciones de procedimientos adecuadas en el documento WO-2009/148.932, incorporado en su totalidad en la presente memoria descriptiva como referencia.

Monómeros de dieno conjugados

Los monómeros de dieno conjugados de ejemplo útiles en la presente invención incluyen 1,3-butadieno, 2-(alquilo C₁-C₅)-1,3-butadieno tal como isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno y 1,3-ciclooctadieno. Puede usarse una mezcla de dos o más dienos conjugados. Los dienos conjugados preferidos incluyen 1,3-butadieno e isopreno. En una realización, el dieno conjugado es 1,3-butadieno.

Compuestos iniciadores

En el procedimiento de polimerización de la presente invención se usa un compuesto iniciador, pueden usarse y dos o más compuestos iniciadores en combinación. El compuesto iniciador puede ser un compuesto iniciador

5 monovalente o multivalente (divalente, trivalente, etc.). Los compuestos iniciadores adecuados incluyen metales alcalinos, compuestos de metales organoalcalinos, un complejo entre un metal alcalino y un compuesto polar, un oligómero que contiene un metal alcalino y complejos de ácido-base de Lewis. Los metales alcalinos de ejemplo incluyen litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Los compuestos de metales organoalcalinos de ejemplo incluyen etil-litio, n-butil-litio, s-butil-litio, t-octil-litio, isopropil-litio, fenil-litio, ciclohexil-litio, 2-butil-litio, 4-fenilbutil-litio, t-

10 butildimetilsililoxipropil-litio, dialquilaminopropil-litio, N-morfolinopropil-litio, litiodiisopropilamida, piperidida de litio, pirrolidida de litio, compuestos de difeniletieno dilitiados, compuestos de trivinilbenceno multilitiados, bifenilida sódica, naftalenida sódica y naftalenida potásica. Los complejos de ejemplo entre un metal alcalino y un compuesto polar incluyen un complejo de litio-tetrametiletildiamina, un complejo de litio-tetrahidrofurano, un complejo de litio-ditetrahidrofuranopropano y los análogos de sodio y potasio de los mismos. Más preferentemente, el compuesto

15 iniciador es un compuesto de alquilo, alquilarilo o arilo de monolitio o dilitio. Los iniciadores útiles adicionales incluyen los iniciadores de polimerización de aminosilano descritos en el documento PCT/EP2012/068.121 y los iniciadores de polimerización descritos en el documento PCT/EP2013/065.399. La cantidad total de iniciador o iniciadores, en particular el iniciador o iniciadores de organolitio, se ajustará dependiendo del monómero y del peso molecular diana. La cantidad total es normalmente de 0,05 a 5 mmol, preferentemente de 0,2 a 3 mmol por 100

20 gramos de monómero.

Monómeros de vinilo aromáticos

Los monómeros de vinilo aromáticos opcionales incluyen compuestos monovinilaromáticos, es decir, compuestos

25 que tienen solo un grupo de vinilo unido a un grupo aromático, y compuestos divinilaromáticos o superiores que tienen dos o más vinilo grupos unidos a un grupo aromático. Los monómeros de vinilo aromáticos de ejemplo usados opcionalmente junto con el al menos un dieno conjugado incluyen estireno, estireno sustituido en alquilo C₁₋₄ tal como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno, 2,4-diisopropilestireno y 4-terc-butilestireno, estilbena, vinilbencildimetilamina, éter (4-vinilbencil)dimetilaminoetílico, N,N-

30 dimetilaminoetilo estireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina y compuestos divinilaromáticos tales como 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Pueden usarse dos o más monómeros de vinilo aromáticos en combinación. Un monómero de vinilo aromático preferido es un compuesto monovinilaromático, más preferentemente estireno. El o los compuestos monovinilaromáticos pueden usarse, dependiendo de la aplicación, en cantidades totales del 40-70% en peso, o el 15-40% en peso, o el 2-15% en peso, basándose en el peso total de

35 monómeros usados en la reacción de polimerización. Los compuestos divinilaromáticos o superiores tales como divinilbenceno, que incluyen 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, pueden usarse en cantidad total del 1% en peso o menos (basándose en el peso molar total de los monómeros usados para preparar el polímero). En una realización preferida, se usa 1,2-divinilbenceno en combinación con estireno y butadieno o isopreno.

40

Otros Monómeros

Los comonómeros distintos del vinilsilano de Fórmula 1, el monómero de dieno conjugado y el monómero de vinilo aromático, que pueden usarse en la preparación del polímero elastomérico de la invención, incluyen monómeros

45 acrílicos tales como acrilonitrilo, acrilatos, por ejemplo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo y acrilato de butilo, y metacrilatos, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo y metacrilato de butilo.

Disolvente

50

La polimerización se realiza normalmente como una polimerización en solución, donde el polímero formado es sustancialmente soluble en la mezcla de reacción, o como una polimerización en suspensión/suspensión espesa, donde el polímero formado es sustancialmente insoluble en el medio de reacción. Más preferentemente, el polímero se obtiene en una polimerización en solución. Como disolvente de polimerización, se usa convencionalmente un

55 disolvente de hidrocarburo que no desactiva el iniciador, el catalizador o la cadena de polímero activo. El disolvente de polimerización puede ser una combinación de dos o más disolventes. Los disolventes de hidrocarburos de ejemplo incluyen disolventes alifáticos y aromáticos. Los ejemplos específicos incluyen (incluyendo todos los isómeros constitucionales concebibles): propano, butano, pentano, hexano, heptano, buteno, propeno, penteno, hexano, octano, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno.

60

Agentes de modificación de extremo de cadena

En las reacciones de polimerización de la presente invención pueden usarse uno o más agentes de modificación de extremo de cadena para controlar adicionalmente las propiedades de los polímeros haciéndolos reaccionar con los extremos terminales de las cadenas de polímeros en el polímero de la invención. En general, para este fin pueden usarse agentes de modificación de extremo de cadena de silano-sulfuro omega tal como se describe en los documentos WO-2007/047.943, WO-2009/148.932, US-6.229.036 y US-2013/0.131.263, todos los cuales se incorporan como referencia en su totalidad en la presente memoria descriptiva. Se describen otros agentes de modificación de extremo de cadena adecuados para su uso en la presente invención en los documentos PCT/EP2012/068.121 y PCT/EP2013/065.399 y se describen modificadores de silano sulfuro en el documento PCT/EP2012/068.120.

Los agentes de modificación de extremo de cadena pueden añadirse intermitentemente (en intervalos regulares o irregulares) o de forma continua durante la polimerización, pero se añaden preferentemente a una tasa de conversión de la polimerización de más del 80% y más preferentemente a una tasa de conversión de más del 90%. Preferentemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena de polímero no se termina antes de la reacción con el agente de modificación de extremo de cadena; es decir, están presentes extremos de cadena de polímero activos y son capaces de reaccionar con el agente de modificación.

20 Agentes de copulación

Para un control adicional del peso molecular del polímero y de las propiedades del polímero, puede usarse un agente de copulación ("agente de reticulación") como un componente opcional en el procedimiento de la invención. Un agente de copulación reducirá la pérdida de histéresis reduciendo el número de extremos de cadena libres del polímero elastomérico y/o reducirá la viscosidad en solución del polímero, en comparación con macromoléculas de polímero lineal esencialmente no acopladas de idéntico peso molecular. Los agentes de copulación tales como tetracloruro de estaño pueden funcionalizar el extremo de cadena del polímero y reaccionar con componentes de una composición elastomérica, por ejemplo, con un relleno o con partes insaturadas de un polímero. Se describen agentes de copulación en los documentos U.S.-3.281.383, U.S.-3.244.664 y U.S.-3.692.874 (por ejemplo, tetraclorosilano); U.S.-3.978.103, U.S.-4.048.206, 4.474.908 y U.S.-6.777.569 (mercaptosilanos bloqueados); U.S.-3.078.254 (hidrocarburo sustituido con múltiples halógenos, tal como 1,3,5-tri(bromometil)benzeno); U.S.-4.616.069 (compuesto de estaño y compuesto orgánico amino o de amina); y U.S.-2005/0.124.740. En general, el agente de modificación de extremo de cadena se añade antes, durante o después de la adición del agente de copulación, y la reacción de modificación se realiza preferentemente después de la adición del agente de copulación. La cantidad total de agentes de copulación usados influirá en la viscosidad de Mooney del polímero acoplado y normalmente está en el intervalo de 0,001 a 4,5 miliequivalentes por 100 gramos del polímero elastomérico, por ejemplo, de 0,01 a aproximadamente 1,5 miliequivalentes por 100 gramos de polímero.

Compuestos aleatorizadores

Los compuestos aleatorizadores tal como se conocen convencionalmente en la técnica (también conocidos compuestos coordinadores polares) pueden añadirse opcionalmente a la mezcla de monómeros o reacción de polimerización, con el fin de ajustar la microestructura (es decir, el contenido de los enlaces de vinilo) de la parte de dieno conjugada del polímero, o de ajustar la distribución de composición de cualquier monómero de vinilo aromático y de los enlaces de vinilo en la cadena de polímero. Puede usarse una combinación de dos o más compuestos aleatorizadores. Los compuestos aleatorizadores útiles en la invención se ejemplifican en general mediante compuestos de bases de Lewis. Las bases de Lewis adecuadas para su uso en la presente invención son, por ejemplo, compuestos de éter tales como éter dietílico, éter di-n-butílico, éter etilenglicoldietílico, éter etilenglicoldibutílico, éter dietilenglicoldimetílico, éter propilenglicoldimetílico, éter propilenglicoldietílico, éter propilenglicoldibutílico, éteres (alquilo C₁-C₈)tetrahidrofurílicos (que incluyen éter metiltetrahidrofurílico, éter etiltetrahidrofurílico, éter propiltetrahidrofurílico, éter butiltetrahidrofurílico, éter hexiltetrahidrofurílico y éter octiltetrahidrofurílico), tetrahidrofurano, 2,2-(bistetrahidrofurfuril)propano, bistetrahidrofurfurilformal, éter metílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, éter etílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, éter butílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano, y aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, dipiperidinoetano, éter metílico de N,N-dietiletanolamina, éter etílico de N,N-dietiletanolamina, N,N-dietiletanolamina y dimetil-N,N-tetrahidrofurfurilamina. Se identifican ejemplos de compuestos aleatorizadores preferidos en el documento WO-2009/148.932, incorporado como referencia en su totalidad en la presente memoria descriptiva. El compuesto aleatorizador se añadirá normalmente en una fracción molar entre compuesto aleatorizador y compuesto iniciador de 0,012:1 a 10:1, preferentemente de 0,1:1 a 8:1 y más preferentemente de 0,25:1 a aproximadamente 6:1.

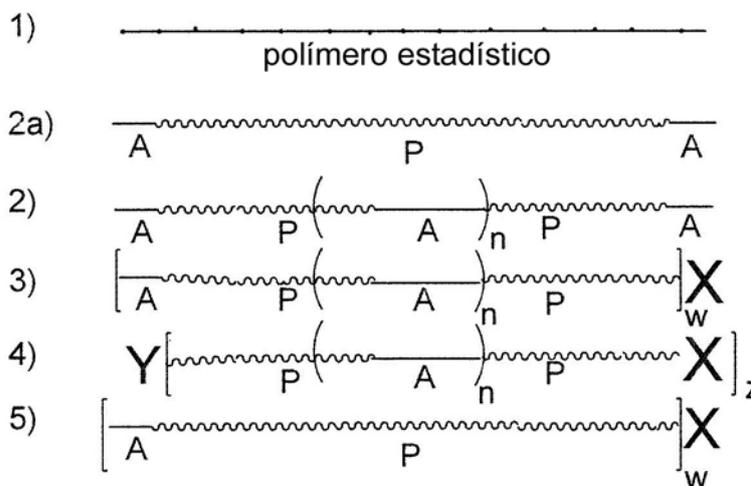
Compuestos aceleradores

La polimerización puede incluir opcionalmente aceleradores para incrementar la reactividad del iniciador (y, así, incrementar la tasa de polimerización), para organizar aleatoriamente los monómeros de vinilo aromáticos introducidos en el polímero, o para proporcionar una cadena individual de monómeros de vinilo aromáticos, influyendo así en la distribución de monómeros de vinilo aromáticos en un copolímero elastomérico aniónico vivo. Los ejemplos de aceleradores incluyen alcóxidos de sodio o fenóxidos de sodio y alcóxidos de potasio o fenóxidos de potasio, preferentemente alcóxidos de potasio o fenóxidos de potasio, tales como isopropóxido de potasio, t-butóxido de potasio, t-amilóxido de potasio, n-heptilóxido de potasio, bencilóxido de potasio, fenóxido de potasio; sales de potasio de ácidos carboxílicos, tal como ácido isovalérico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido benzoico, ácido ftálico y ácido 2-etilhexanoico; sales de potasio de ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido dodecibencenosulfónico, ácido tetradecilbencenosulfónico, ácido hexadecilbencenosulfónico y ácido octadecilbencenosulfónico; y sales de potasio de ácidos fosforosos orgánicos, tales como fosfito de dietilo, fosfito de diisopropilo, fosfito de difenilo, fosfito de dibutilo y fosfito de dilaurilo. Dichos compuestos aceleradores pueden añadirse en una cantidad total de 0,005 a 0,5 moles por 1,0 átomo-gramo equivalente de iniciador de litio. Si se añaden menos de 0,005 moles, normalmente no se consigue un efecto suficiente. Por otra parte, si la cantidad del compuesto acelerador es de más de aproximadamente 0,5 moles, la productividad y la eficiencia de la reacción de modificación de extremo de cadena pueden reducirse significativamente.

Dosificación

El vinilsilano de Fórmula 1 puede usarse en una cantidad de 1 equivalente por equivalente de compuesto o compuestos iniciadores un 50% en peso basándose en la cantidad total del polímero elastomérico resultante. Cuando se usa el polímero de la invención en aplicaciones neumáticas, por ejemplo, en un compuesto de caucho para una llanta de neumático o un flanco de neumático, es preferible usar el vinilsilano para la Fórmula 1 en una cantidad de 1 equivalente por equivalente de compuesto o compuestos iniciadores al 20% en peso, más preferentemente hasta el 10% en peso, más preferentemente todavía hasta el 5% en peso basándose en el polímero elastomérico. La cantidad restante del polímero elastomérico se obtiene del monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático opcional así como componentes opcionales adicionales, tales como agentes de modificación de extremo de cadena, agentes de copulación y aleatorizadores.

El modo de adición ("dosificación") del vinilsilano de Fórmula 1 en el procedimiento de polimerización con respecto al monómero de dieno conjugado y monómero de vinilo aromático opcional, compuesto iniciador y otros componentes afectará a la estructura del polímero resultante. Así, pueden prepararse copolímeros estadísticos y copolímeros de bloque que tienen bloques de polímero de vinilsilano y bloques de otros monómeros en proporciones y secuencias deseadas. Por ejemplo, podrían contemplarse las siguientes estructuras de polímeros para ajustar las propiedades de los polímeros (sin pretender ninguna limitación en las opciones de dosificación disponibles en general):



A: bloque de polímero de compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 o elemento de estructura ahusado o unidad de monómero individual

P: polímero de monómero de dieno conjugado, opcionalmente con otros monómeros (excepto para compuesto de vinilsilano de Fórmula 1)

5 X: grupo polar obtenido por reacción de cadena de polímero vino con molécula polar

Y: mono- o diiniciador incorporado en la cadena de polímero

w: 1, 2, 3 o 4

z: 1, 2 o 3 (z representa el número de brazos de polímero como consecuencia del procedimiento de copulación cuando se usan agentes de copulación)

10

Las estructuras de polímero anteriores pueden obtenerse de la forma siguiente:

(1) La adición continua (incremental) del compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 a una mezcla que comprende monómero de dieno conjugado, opcionalmente monómero de vinilo aromático, y compuesto iniciador, a medida que

15 avanza la polimerización, lleva a la provisión de un copolímero estadístico.

(2a) Dosificación de compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 antes de la adición de una cantidad principal de iniciador a) junto con cantidades principales de comonómeros (estructura ahusada) o b) sin otros comonómeros, que pueden añadirse después de la conversión de vinilsilano para generar una estructura de bloque. Después de la conversión

20 cuantitativa o casi cuantitativa de monómeros, puede realizarse una segunda adición de vinilsilano para generar una estructura de bloque en el extremo del polímero. Si A es una unidad de monómero individual, la estructura resultante es un polímero modificado en alfa-omega.

(2), (3) Dosificación de compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 antes de la adición de una cantidad principal de iniciador a) junto con cantidades principales de comonómeros (estructura ahusada) o b) sin otros comonómeros, que pueden añadirse después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de vinilsilano para generar una estructura

25 de bloque. Además, pueden prepararse varias (n) etapas de dosificación de compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 en proporciones variables en grados definidos de conversión de monómero total para generar n elementos de estructura ahusada o en bloque en la cadena de polímero. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa

30 de monómeros, puede usarse una adición final de vinilsilano (2) o un agente de modificación de extremo de cadena (tal como se define anteriormente) o un agente de copulación (tal como se define anteriormente) (3) para generar estructura de bloque otra funcionalización o copulación en el extremo del polímero.

(4) Pueden prepararse varias (n) etapas de dosificación de compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 en proporciones variables en grados definidos de conversión de monómero total para generar n elementos de estructura (ahusados o en bloque) en la cadena de polímero. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de monómeros, puede usarse una adición final de vinilsilano (2) o un agente de modificación de extremo de cadena (tal como se define anteriormente) o un agente de copulación (tal como se define anteriormente) (3) para generar estructura de

40

(5) Dosificación de compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 antes de la adición de una cantidad principal de iniciador a) junto con cantidades principales de comonómeros (estructura ahusada) o b) sin otros comonómeros, que puede añadirse después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de vinilsilano para generar una estructura de

45 bloque. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de monómeros, puede añadirse un agente de modificación de extremo de cadena (tal como se define anteriormente) o un agente de copulación (tal como se define anteriormente) para funcionalizar o acoplar cadenas de polímeros.

Polímero

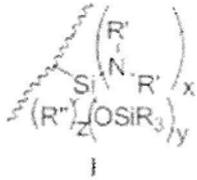
50 El polímero elastomérico de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención es que puede obtenerse por el procedimiento de la presente invención, en concreto por polimerización de al menos un monómero de dieno conjugado, un compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 (que incluye Fórmula 6) y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromáticos en presencia de un compuesto iniciador. El polímero de la invención puede ser un copolímero estadístico, de bloque o ahusado, o un polímero modificado en alfa o en alfa-omega donde el vinilsilano

55 de Fórmula 1 se incorpora en la cadena de polímero por medio de su función vinilo. El polímero puede ser lineal o ramificado.

Específicamente, el compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 puede incorporarse en la cadena de polímero (cadena principal; representada por la línea ondulada) del modo siguiente:

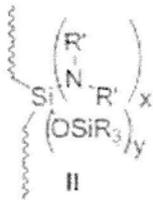
60

(I) Inserción por medio solo de fracción de vinilo:



5 donde los parámetros son tal como se define para la Fórmula 1;

(II) Inserción por medio de fracción de vinilsilano, por ejemplo, para R'' = Me y z = 1:



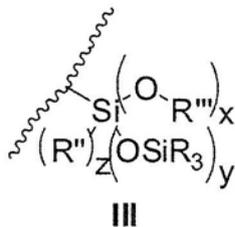
10

donde los parámetros son tal como se define para la Fórmula 1.

Además, cuando el procedimiento de polimerización se termina, por ejemplo, por extracción por vapor, pueden concebirse también los siguientes productos hidrolíticos (parciales):

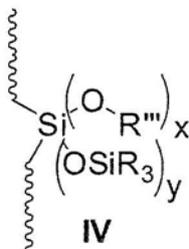
15

(III) Producto de hidrólisis de (I):



20 donde R''' se selecciona de entre hidrógeno, metilo, etilo y -Si(OSiR₃)_y(R'')_z(polímero) y los otros parámetros son tal como se define para la Fórmula 1;

(IV) Producto de hidrólisis de (II):



25

donde R''' se selecciona de entre hidrógeno, metilo, etilo y -Si(OSiR₃)_y(R'')_z(polímero) y los otros parámetros son tal como se define para la Fórmula 1.

En realizaciones preferidas, el polímero de la invención es un SSBR (caucho de estireno-butadieno en solución) con un contenido de vinilo preferido del 15-80%, más preferido del 30-75%, con la máxima preferencia del 40-70% (dependiendo de la aplicación específica), un contenido de estireno (dependiendo de la aplicación específica) en cantidades totales del 40-70% en peso o el 15-40% en peso, o del 2-15% en peso; un PBR (caucho de polibutadieno) con un contenido de vinilo de <15%; o 15-40%, o 40-80%; un PIR (caucho de poliisopreno); un SSIR (caucho de estireno-isopreno en solución); o un SSIBR (caucho de estireno-isopreno-butadieno en solución); más preferentemente un SSBR o PBR; más preferentemente todavía un SSBR, modificados cada uno por incorporación del compuesto de vinilsilano de Fórmula 1. En el caso de un SSBR, el polímero elastomérico se caracteriza por una temperatura de transición vítrea (T_g, determinada por DSC) de -90 a 0 °C, preferentemente de -80 a -5 °C, más preferentemente de -70 a -10 °C. Con la máxima preferencia la T_g para aplicaciones de neumáticos para camiones es de -70 a -40 °C, y con la máxima preferencia T_g para aplicaciones de neumáticos de vehículos de pasajeros es de -40 a -10 °C.

Composición de polímero no curada

La composición de polímero no curada del quinto aspecto de la presente invención comprende el polímero elastomérico de la invención y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden a o se forman como consecuencia del procedimiento de polimerización usado para preparar dicho polímero y (ii) componentes que permanecen después de la eliminación del disolvente a partir del procedimiento de polimerización. En particular, dichos componentes (i) y (ii) pueden ser uno o más componentes seleccionados de entre aceites (aceites diluyentes), rellenos, estabilizadores y polímeros adicionales (que no son los polímeros de la invención). En una realización, la composición de polímero comprende adicionalmente uno o más agentes de vulcanización.

En una realización, la composición de polímero no curada (no reticulada o no vulcanizada) se obtiene por tratamiento final convencional de la mezcla de reacción obtenida en el procedimiento de polimerización. Tratamiento final significa la eliminación del disolvente usando técnicas de extracción por vapor o de evaporación al vacío.

En otra realización, la composición de polímero no curada de la invención se obtiene como resultado de un procedimiento adicional de mezclado mecánico que afecta a la mezcla de reacción con tratamiento final (que incluye el polímero de la invención), preferentemente en forma de una carga de caucho (es decir, el producto de un procedimiento convencional de formación de compuestos en una mezcladora interna y/o por medio de una laminadora de dos rodillos), y al menos un relleno. Se describen detalles adicionales en F. Rothemeyer, F. Sommer, *Kautschuk Technologie: Werkstoffe Produkte*, 3ª ed., (Hanser Verlag, 2013) y en las referencias citadas en el mismo.

Normalmente, en las composiciones no curadas usadas en los neumáticos se añaden los siguientes componentes: aceites diluyentes, estabilizadores, rellenos, polímeros adicionales.

Aceites (diluyentes)

En una realización, la composición de polímero de la presente invención comprende el polímero elastomérico de la invención en combinación con uno o más aceites, especialmente aceites minerales. Para ejemplos representativos y clasificación de los aceites véanse los documentos WO-2009/1489.32 y US-2005/0159.513, que se incorporan como referencia en su totalidad en la presente memoria descriptiva. Dichos aceites incluyen, por ejemplo, aceites diluyentes conocidos convencionalmente tales como aceites diluyentes aromáticos, nafténicos y parafínicos, por ejemplo, MES (solvato de extracción suave), TDAE (extracto aromático de destilado tratado), aceites de caucho-líquido (RTL), aceites de biomasa-líquido (BTL), aceites facticios, resinas diluyentes o polímeros líquidos (tales como BR líquido) que tienen un peso molecular medio (determinado por medio de GPC de acuerdo con BS ISO 11344:2004) de 500 a 20.000 g/mol. Cuando se usa un aceite mineral como aceite diluyente, se seleccionan preferentemente uno o más de entre DAE (extractos aromáticos destilados), RAE (extracto aromático residual), TDAE, MES y aceites nafténicos. Los aceites mencionados anteriormente comprenden diferentes concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos, y tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. Los tipos de aceite mencionados anteriormente se han caracterizado en "Kautschuk. Gummi Kunststoffe", vol. 52, páginas 799-805. En algunas realizaciones se prefieren MES, RAE y TDAE como aceites diluyentes para caucho.

El uno o más aceites pueden añadirse al polímero antes o después de la terminación del procedimiento de polimerización. Cuando el aceite diluyente se añade a la solución de polímero, el tiempo de adición debe ser preferentemente después de la modificación del polímero o la terminación de la polimerización, por ejemplo, después de la adición del agente de modificación o el agente de terminación de la polimerización. Después de la

adición de aceite diluyente, la composición de polímero extendida al aceite puede obtenerse separando cualquier disolvente de polimerización del polímero por medio de un procedimiento de secado directo o extracción por vapor, secando el caucho usando un secador de vacío, un secador de aire caliente, un rodillo y similares.

- 5 La composición de polímero puede contener uno o más aceites en una cantidad total de 0 a 70 phr, preferentemente de 0,1 a 60 phr, más preferentemente de 0,1 a 50 phr. Cuando se usan polímeros líquidos como aceites diluyentes en la composición de polímero de la presente invención, no se tienen en cuenta cuando se calcula la composición de la matriz del polímero.
- 10 En otra realización, el aceite se añade al polímero "sin disolvente" en una mezcladora mecánica junto con al menos un relleno, preferentemente con al menos un relleno y al menos un polímero adicional.

Rellenos

- 15 La composición de polímero de la invención, que comprende opcionalmente uno o más aceites diluyentes tal como se define anteriormente, puede comprender además uno o más rellenos. El relleno puede añadirse al polímero antes o después de la terminación del procedimiento de polimerización. Los ejemplos de rellenos adecuados incluyen negro de carbón (que incluye negro de carbón electroconductor), nanotubos de carbono (CNT) (que incluyen CNT discretos, fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o más grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo), grafito, grafeno (que incluye plaquetas de grafeno discretas), sílice, relleno de fase dual de carbono-sílice, arcillas (silicatos en capas, que incluyen nanoarcilla exfoliada y organoarcilla), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, dióxido de titanio, geles de caucho, lignina, rellenos amorfos, tales como rellenos basados en partículas de vidrio, rellenos basados en almidón y combinaciones de los mismos. Se describen ejemplos adicionales de rellenos adecuados en el documento WO-2009/148.932, que se incorpora en la presente memoria descriptiva en su totalidad como referencia.
- 20
- 25

Puede usarse cualquier tipo de negro de carbón conocido convencionalmente para un experto en la materia. En una realización, el negro de carbón tiene un número de yodo de acuerdo con ASTM D 1510 de 20 a 250 mg/g, preferentemente de 30 a 180 mg/g, más preferentemente de 40 a 180 mg/g, y más preferentemente todavía de 40 a 130 mg/g, y un número de DBP de acuerdo con ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferentemente de 100 a 200 ml/100 g, más preferentemente de 115 a 200 ml/100 g (el número de DBP determina el volumen de absorción específico de negro de carbón o de cualquier relleno brillante por medio de ftalato de dibutilo).

30

- Puede usarse cualquier tipo de sílice conocido convencionalmente para un experto en la materia y adecuado como relleno para mezclas de caucho de neumáticos. Se prefiere especialmente usar sílice precipitada de alta dispersión que tiene un área de nitrógeno (área superficial BET; de acuerdo con DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferentemente de 35 a 260 m²/g, más preferentemente de 100 a 260 m²/g y más preferentemente todavía de 130 a 235 m²/g, y que tiene un área superficial de CTAB (de acuerdo con ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferentemente de 30 a 250 m²/g, más preferentemente de 100 a 250 m²/g y más preferentemente todavía de 125 a 230 m²/g. Dicha sílice produce por ejemplo, en mezclas de caucho para llantas de neumáticos, propiedades físicas especialmente beneficiosas de los vulcanizados. Además, puede aportar ventajas en el procesamiento de la mezcla, en concreto reduciendo el tiempo necesario para la mezcla, a la vez que mantiene las propiedades del producto, mejorando así la productividad. Las sílices útiles incluyen las del tipo Ultrasil® VN3 (marca registrada de Evonik Industries) así como tipos de alta dispersión, las denominadas sílices HD (por ejemplo, Zeosil® 1165 MP de Rhodia).
- 35
- 40
- 45

Estabilizadores

- Opcionalmente puede añadirse uno o más estabilizadores ("antioxidantes") al polímero antes o después de la terminación del procedimiento de polimerización para prevenir la degradación del polímero elastomérico por oxígeno molecular. Se usan normalmente antioxidantes basados en fenoles con impedimento estérico, tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 6,6'-metilénbis(2-terc-butil-4-metilfenol), iso-octil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, hexametilénbis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propionato], octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo) propionato, isotridecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 2,2'-etilidénbis-(4,6-di-terc-butilfenol), tetrakis[metilén-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, 2-[1-(2-hidroxi-3, 5-di-terc-pentil-fenil)etil]-4, acrilato de 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(octiltiometil)-o-cresol y tetrakis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritilo. Pueden encontrarse ejemplos adicionales de estabilizadores adecuados en F. Rothemeyer, F. Sommer, Kautschuk Technologie, 2ª ed., (Hanser Verlag, 2006) páginas 340-344, y las referencias citadas en el mismo.
- 50
- 55
- 60

Polímeros adicionales

Aparte del polímero de la invención, el o los aceites diluyentes, el o los rellenos, etc., la composición de polímero de la invención puede contener además un polímero adicional, especialmente un polímero elastomérico adicional. Los polímeros adicionales pueden añadirse como solución a una solución del polímero de la invención antes de la terminación de la mezcla del polímero o pueden añadirse durante un procedimiento de mezclado mecánico, por ejemplo, en una mezcladora Brabender.

Los polímeros (elastoméricos) adicionales tal como se refiere en la presente memoria descriptiva son polímeros elastoméricos que no están de acuerdo con el polímero de la invención, es decir, que no contienen unidades de repetición derivadas del compuesto de vinilsilano de Fórmula 1.

Agentes de vulcanización y aceleradores de vulcanización

La composición de polímero de la invención puede comprender opcionalmente además al menos un agente de vulcanización. En la invención puede usarse cualquier agente de vulcanización usado convencionalmente en la fabricación de productos de caucho, y puede usarse una combinación de dos o más agentes de vulcanización.

El azufre, los compuestos que contienen azufre que actúan como donadores de azufre tales como los ditioles, los sistemas de aceleradores de azufre y los peróxidos son los agentes de vulcanización más comunes. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre que actúan como donadores de azufre incluyen ditioldimorfolina (DTDM), disulfuro de tetrametiluram (TMTD), disulfuro de tetraetiluram (TETD) y tetrasulfuro de dipentametiluram (DPTT). Los ejemplos de aceleradores de azufre incluyen derivados de amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehído-amina, tiazoles, xantogenatos, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos.

Preferentemente se usan uno o más aceleradores de sulfonamida seleccionados de entre N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS), N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS), benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y N-terc-butil-2-benzotiazilo-sulfenamida (TBBS). Pueden añadirse agentes de reticulación adicionales tales como los disponibles con las marcas comerciales Vulkuren® (1,6-bis(N,N-dibencil-tiocarbamoilditio)-hexano; Lanxess), Duralink® o Perkalink® (1,3-bis(citraconimidometil)benzeno; Lanxess) o descritos en el documento WO-2010/049.261 a la composición de polímero. Los ejemplos de peróxidos incluyen di-terc-butil-peróxidos, di-(terc-butil-peroxi-trimetil-ciclohexano), di-(terc-butil-peroxi-isopropil)-benzeno, dicloro-benzoilperóxido, dicumilperóxidos, terc-butil-cumil-peróxido, dimetil-di(terc-butil-peroxi)hexano, dimetil-di(terc-butil-peroxi)hexano y butil-di(terc-butil-peroxi)valerato (*Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000*).

Puede usarse un acelerador de vulcanización del tipo sulfeno-amida, del tipo guanidina o del tipo tiuram junto con un agente de vulcanización según se necesite.

Además, la composición de polímero de la invención puede contener aditivos convencionales y auxiliares de vulcanización en proporciones usadas convencionalmente. Dichos aditivos incluyen:

- a) inhibidores de envejecimiento tales como N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetilo-1,2-dihidroquinolina (TMQ),
- b) activadores tales como óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico),
- c) ceras,
- d) resinas, especialmente resinas adhesivas,
- e) aditivos de masticación tales como 2,2'-dibenzamidodifenildisulfuro (DBD) y
- f) aditivos de procesamiento tales como jabones de cinc y ésteres de ácidos grasos y sus derivados.

Se usa preferentemente óxido de cinc (cinc blanco) como componente del sistema de acelerador de azufre.

Se añade un agente de vulcanización normalmente a la composición de polímero en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso o, en algunas realizaciones, de 1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total. Se proporcionan ejemplos de aceleradores de vulcanización y cantidades de los mismos añadidas con respecto al polímero total en el documento WO-2009/148.932, que se incorpora como referencia en su totalidad en la presente memoria descriptiva.

Composición de polímero vulcanizada

La composición de polímero vulcanizada del sexto aspecto de la invención se obtiene vulcanizando una composición

de polímero de la invención que comprende uno o más agentes de vulcanización, en condiciones y con maquinaria conocidas convencionalmente en la técnica.

Composición de polímero vulcanizada que comprende el artículo

5

Dado que las composiciones de polímero vulcanizado de la invención muestran baja resistencia a la rodadura, baja acumulación de calor dinámico y un aumento de la adherencia en húmedo, están bien adaptadas para su uso en la fabricación, por ejemplo, de neumáticos o partes de neumáticos que incluyen por ejemplo: llantas de neumáticos, flancos y carcasas de neumáticos así como otros productos industriales tales como correas, mangueras, amortiguadores de vibraciones y componentes de calzado. Así, el artículo del séptimo aspecto de la presente invención comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímero vulcanizada de la invención. El artículo puede ser, por ejemplo, un neumático, una llanta de neumático, un flanco de neumático, una carcasa de neumático, una correa, una junta, una junta de estanqueidad, una manguera, un amortiguador de vibraciones, una pelota de golf o un componente de calzado, tal como una suela de zapato.

10

15

Definiciones

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

20

Los grupos arilo tal como se define en la presente memoria descriptiva incluyen fenilo, bifenilo y otros compuestos de bencenoides. Los grupos arilo contienen preferentemente un anillo aromático y con la máxima preferencia contienen un anillo aromático C₆.

25

Los grupos alquilarilo tal como se define en la presente memoria descriptiva se refieren a una combinación de uno o más grupos arilo unidos a uno o más grupos alquilo, por ejemplo, en forma de alquil-arilo, aril-alquilo, alquil-aril-alquilo y aril-alquil-arilo. Los grupos alquilarilo contienen preferentemente solo un anillo aromático y con la máxima preferencia contienen un anillo aromático C₆.

30

La presente invención se explicará en más detalle por medio de ejemplos, que no pretenden ser limitativos de la presente invención.

35 EJEMPLOS

Preparación de compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 - Receta general

40

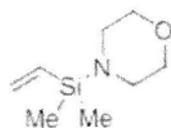
Se añade una solución de dihalovinilsilano o dihalovinilsilano neto (1,0 equiv.) gota a gota a una solución de trialkilsilanol o triarilsilanol (0,9-2 equiv.) y un material trampa de protones adecuado (1,5-5 equiv.) en un disolvente de hidrocarburo a 0-50 °C. Se agita la mezcla durante varias horas (preferentemente más de 1 h) a 0-50 °C. A continuación se añade el compuesto de amina secundaria (1,0 equiv.), y se agita la mezcla durante varias horas a una temperatura de entre 0 °C y la temperatura de reflujo del disolvente. Después del filtrado, se elimina el disolvente a presión reducida. La purificación, preferentemente por destilación al vacío o recristalización, proporciona el compuesto de vinilsilano deseado.

45

En la receta general anterior para producir un vinilsilano de Fórmula 1, el orden de adición de los componentes puede modificarse.

50 Preparación y caracterización de compuestos de vinilsilano específicos

4-[(dimetil(vinil)silil]morfolina (Mod 1)



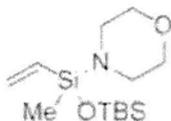
55

pe = 85 °C (37 mbar). RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 6,05 (dd, J = 20,0 Hz, J = 14,7 Hz, 1 H), 5,91 (dd, J =

14,7 Hz, $J = 4,2$ Hz, 1 H), 5,67 (dd, $J = 20,0$ Hz, $J = 4,2$ Hz, 1 H), 3,44-3,41 (m, 4 H), 2,68-2,66 (m, 4 H), 0,04 (s, 6 H) ppm. **RMN** ^{13}C (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 138,71$ (CH, vinilo), 132,49 (CH, vinilo), 68,61 (2 CH_2), 45,92 (2 CH_2), -2,77 (2 CH_3) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 171 (M^+ , 70), 156 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 32), 130 (19), 113 (30), 85 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}^+$, 100), 59 (65).

5

(Terc-butildimetilsiloxi)metil-4-morfolino(vinil)silano (Mod 2)

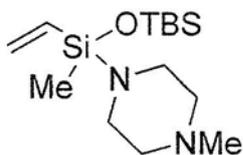


- 10 Se añadió diclorovinilmethylsilano (15,2 g, 108 mmol, 1,0 equiv.) gota a gota a una solución de TBSOH (terc-butildimetilsilanol, 14,2 g, 108 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (22,9 g, 226 mmol, 2,1 equiv.) en diclorometano (DCM; 150 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 2 h a temperatura ambiente. A continuación se añadió morfolina (9,38 g, 108 mmol, 1,0 equiv.) y se agitó la mezcla durante 18 h más. Después del filtrado se eliminó el disolvente a presión reducida y la destilación a 1 mbar suministró **Mod 2** (18,6 g, 64,7 mmol, 60%) como un líquido incoloro.
- 15 incoloro.

pe = 95-97 °C (1 mbar). **RMN** ^1H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,02$ (dd, $J = 19,3$ Hz, $J = 14,7$ Hz, 1 H), 5,94 (dd, $J = 14,8$ Hz, $J = 5,4$ Hz, 1 H), 5,83 (dd, $J = 19,0$ Hz, $J = 5,4$ Hz, 1 H), 3,47 (t, $J = 4,6$ Hz, 4 H), 2,85-2,75 (m, 4 H), 0,95 (s, 9 H), 0,11 (s, 3 H), 0,07 (s, 6 H) ppm, **RMN** ^{13}C (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 137,06$ (CH, vinil), 133,73 (CH_2 , vinilo), 68,56 (2 CH_2), 45,55 (2 CH_2), 25,92 (3 CH_3), 18,38 (C), -2,46 (CH_3), -2,75 (2 CH) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (M^+ , 6), 272 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 9), 230 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100), 202 (4), 174 (6), 145 (39), 117 (16), 70 (22).

20

1-[(terc-butildimetilsiloximetil(vinil)silil]-4-metilpiperacina



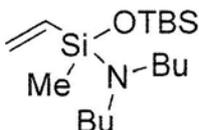
25

- Se añadió una solución de TBSOH (terc-butildimetilsilanol, 4,68 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) en acetato de etilo (20 ml) gota a gota a una solución de diclorometilvinilsilano (5,0 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (7,15 g, 70,8 mmol, 2,0 equiv.) en acetato de etilo (70 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 2,5 h a temperatura ambiente. A continuación se añadió N-metilpiperacina (3,72 g, 37,2 mmol, 1,05 equiv.) y se agitó la mezcla durante 20 h más. Después del filtrado se eliminó el disolvente a presión reducida y la destilación a 6 mbar suministró el modificador (8,57 g, 28,5 mmol, 81%) como un líquido incoloro.
- 30

pe = 113-115 °C (6 mbar), **RMN** ^1H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,09$ (dd, $J = 19,7$ Hz, $J = 14,8$ Hz, 1 H), 5,95 (dd, $J = 14,8$ Hz, $J = 4,7$ Hz, 1 H), 5,88 (dd, $J = 19,7$ Hz, $J = 4,6$ Hz, 1 H), 3,03-2,95 (m, 4 H), 2,20-2,11 (m, 4 H), 2,12 (s, 3H), 0,96 (s, 9 H), 0,17 (s, 3 H), 0,10 (s, 6 H) ppm, **RMN** ^{13}C (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 137,53$ (CH, vinilo), 133,44 (CH_2 , vinilo), 57,11 (2 CH), 46,98 (CH), 45,26 (2 CH), 25,98 (3 CH_3), 18,42 (C), -2,15 (CH_3), -2,68 (2 CH_3) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 300 (M^+ , 100), 243 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 65), 188 (13), 133 (35), 99 (8), 70 (23).

35

40 (Terc-butildimetilsiloxi)(dibutilamino)metil(vinil)silano

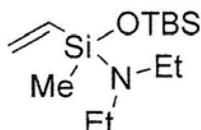


- Se añadió una solución de TBSOH (terc-butildimetilsilanol, 4,68 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) en diclorometano (20 ml) gota a gota a una solución de diclorometilvinilsilano (5,0 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (7,16 g, 70,8 mmol, 2,05 equiv.) en DCM (70 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 2,5 h a temperatura ambiente. A
- 45

continuación se añadió dibutilamina (4,80 g, 37,2 mmol, 1,05 equiv.) y se agitó la mezcla durante 20 h más. Después del filtrado se eliminó el disolvente a presión reducida y la destilación a 4 mbar suministró el modificador (7,91 g, 24,0 mmol, 68%) como un líquido incoloro.

- 5 **pe** = 133-135 °C (4 mbar), **RMN** ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 6,17 (dd, *J* = 20,1 Hz, *J* = 14,8 Hz, 1 H), 5,96 (dd, *J* = 14,8 Hz, *J* = 4,3 Hz, 1 H), 5,86 (dd, *J* = 20,0 Hz, *J* = 4,3 Hz, 1 H), 2,84 (dd, *J* = 8,4 Hz, *J* = 6,9 Hz, 4 H), 1,46 (pent, *J* = 7,5 Hz, 4 H), 1,25 (sext, *J* = 7,4 Hz, 4 H), 0,99 (s, 9 H), 0,91 (t, *J* = 7,4 Hz, 6 H), 0,25 (s, 3 H), 0,13 (s, 6 H) ppm, **RMN** ¹³C (101 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 138,60 (CH, vinilo), 132,66 (CH, vinilo), 46,12 (2 CH₂), 32,86 (2 CH₂), 26,02 (3 CH₃), 20,73 (2 CH₂), 18,50 (C), 14,38 (2 CH₃), -1,40 (CH₃), -2,64 (CH₃), -2,65 (CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 329 (M⁺, 4), 315 (M⁺, 12), 286 (100), 244 (7), 215 (2), 186 (12), 133 (75), 103 (7), 73 (18).

(Terc-butildimetilsiloxi)(dietilamino)metil(vinil)silano



15

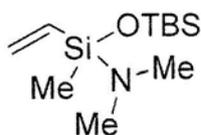
Se añadió una solución de TBSOH (terc-butildimetilsilanol, 4,68 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) en acetato de etilo (20 ml) gota a gota a una solución de diclorometilvinilsilano (5,0 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (7,15 g, 70,8 mmol, 2,0 equiv.) en acetato de etilo (70 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación se añadió dietilamina (2,58 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) y se agitó la mezcla durante 4 h más.

- 20 Después del filtrado se eliminó el disolvente a presión reducida y la destilación a 4 mbar suministró el modificador (6,43 g, 23,5 mmol, 66%) como un líquido incoloro.

- pe** = 78-80 °C (4 mbar). **RMN** ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 6,15 (dd, *J* = 20,0 Hz, *J* = 14,8 Hz, 1 H), 5,95 (dd, *J* = 14,8 Hz, *J* = 4,4 Hz, 1 H), 5,86 (dd, *J* = 20,0 Hz, *J* = 4,3 Hz, 1 H), 2,84 (q, *J* = 7,0 Hz, 4 H), 0,99 (t, *J* = 7,0 Hz, 6 H), 0,98 (s, 9 H), 0,21 (s, 3 H), 0,11 (s, 6 H) ppm. **RMN** ¹³C (101 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 138,47 (CH, vinilo), 132,72 (CH₂, vinilo), 39,80 (2 CH₂), 25,99 (3 CH₃), 18,45 (C), 16,04 (2 CH₃), -1,54 (CH₃), -2,70 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 273 (M⁺, 8), 258 (M⁺-CH₃, 100), 216 (48), 186 (5), 158 (59), 145 (71), 119 (29), 73 (28).

(Terc-butildimetilsiloxi)(dimetilamino)metil(vinil)silano

30

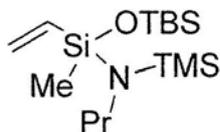


- Se añadió TBSOH (terc-butildimetilsilanol, 4,69 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) gota a gota a una solución de diclorometilvinilsilano (5,0 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (7,53 g, 74,4 mmol, 2,1 equiv.) en acetato de etilo (60 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 3 h a esta temperatura, a continuación se añadió dimetilamina (1,76 g, 38,9 mmol, 1,1 equiv.) a 0 °C y se agitó la mezcla durante 18 h más. Después del filtrado se eliminó el disolvente a presión reducida y la destilación a 24 mbar suministró el modificador (6,06 g, 24,7 mmol, 70%) como un líquido incoloro.

- 35 **pe** = 89-90 °C (24 mbar). **RMN** ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 6,11 (dd, *J* = 19,8 Hz, *J* = 14,8 Hz, 1 H), 5,96 (dd, *J* = 14,8 Hz, *J* = 4,5 Hz, 1 H), 5,87 (dd, *J* = 19,8 Hz, *J* = 4,5 Hz, 1 H), 2,47 (s, 6 H), 0,97 (s, 9 H), 0,19 (s, 3 H), 0,09 (s, 6 H) ppm. **RMN** ¹³C (101 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 137,56 (CH, vinilo), 133,27 (CH₂, vinilo), 37,56 (2 CH₃), 25,92 (3 CH₃), 18,42 (C), -2,15 (CH₃), -2,84 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 245 (M⁺, 6), 230 (M⁺-CH₃, 10), 188 (99), 145 (100), 105 (7), 73 (20).

40

(Terc-butildimetilsiloxi)metil(propil(trimetilsilil)amino)(vinil)silano



Se añadió TBSOH (terc-butildimetilsilanol, 3,99 g, 30,2 mmol, 1,0 equiv.) gota a gota a una solución de diclorometilvinilsilano (4,26 g, 30,2 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (9,20 g, 90,9 mmol, 3,0 equiv.) en DCM (40 ml) a ta. Se agitó la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación se añadió propilamina (1,96 g, 33,2 mmol, 1,1 equiv.) y se agitó la mezcla durante 3,5 h más a ta. Posteriormente se añadió clorotrimetilsilano (4,92 g, 45,3 mmol, 1,5 equiv.) y se agitó la mezcla de reacción durante 18 h más a ta y 1 h a 35 °C. Después del filtrado se eliminó el disolvente a presión reducida y la destilación a 4 mbar suministró el modificador (3,52 g, 10,6 mmol, 35%) como un líquido incoloro.

10

pe = 102-105 °C (4 mbar), **RMN ¹H** (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 6,20 (dd, *J* = 20,2 Hz, *J* = 14,8 Hz, 1 H), 5,90 (dd, *J* = 14,8 Hz, *J* = 4,0 Hz, 1 H), 5,79 (dd, *J* = 20,2 Hz, *J* = 4,0 Hz, 1 H), 2,81-2,77 (m, 2 H), 1,51-1,41 (m, 2 H), 0,98 (s, 9 H), 0,76 (t, *J* = 7,4 Hz, 3 H), 0,28 (s, 3 H), 0,21 (s, 9 H), 0,12 (s, 6 H) ppm. **RMN ¹³C** (101 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 140,33 (CH, vinilo), 132,27 (CH₂, vinilo), 47,04 (CH₂), 28,67 (CH₂), 26,06 (3 CH₃), 18,51 (C), 11,46 (CH₃), 2,11 (3 CH₃), 0,55 (CH₃), -2,54 (CH₃), -2,57 (CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 331 (M⁺, 17), 302 (M⁺-C₂H₅, 100), 274 (20), 230 (5), 204 (4), 159 (15), 133 (27), 73 (45).

15

Polimerización

20 Ejemplo A1 (ejemplo de referencia)

Se cargó ciclohexano (2.324,5 g), butadieno (316,7 g) y estireno (86,1 g) en un reactor desaireado de 5 l y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. A continuación se añadió TMEDA (4,1 mmol) y compuesto Mod 1 (2,8 g) y se cargó n-butil-litio gota a gota para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla cambió a amarillento (titulación). Después se cargó inmediatamente la cantidad de la receta de n-butil-litio (2,03 mmol) correspondiente al peso molecular diana del polímero por medio de una bomba para iniciar la polimerización. El tiempo de inicio de la carga de la cantidad principal de n-butil-litio se usó como tiempo de inicio de la polimerización. En paralelo se ajustó la temperatura por calentamiento o enfriamiento de las paredes del reactor empezando con la carga de la cantidad principal de n-butil-litio hasta la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 80 min. A continuación se cargó butadieno (1,55 g) seguido de SnCl₄ (1,35 g) y 50 g de ciclohexano por medio de un cilindro. Se dejó que se completara la reacción en 15 minutos seguido por la última adición de butadieno (5,8 g). Se terminó la reacción por adición de metanol (4 mmol). Se estabilizó la solución de polímero con Irganox 1520D (1,02 g), se recuperó el polímero por extracción por vapor y se secó hasta un contenido de productos volátiles residuales de <0,6%. La temperatura de transición vítrea del polímero fue de -22,4 °C. El conjunto completo de datos de la muestra se proporciona en la Tabla 1.

30

Ejemplo A2 (de acuerdo con la invención)

Se repitió el Ejemplo A1, aunque sustituyendo el compuesto Mod 1 por el compuesto Mod 2.

40

Ejemplo B1 (Ejemplo de referencia)

Se cargó ciclohexano (2.309 g), butadieno (314,6 g) y estireno (85,6 g) en un reactor desaireado de 5 l y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. A continuación se añadió TMEDA (4,1 mmol) y compuesto Mod 1 (1,4 g) y se cargó n-butil-litio gota a gota para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla cambió a amarillento (titulación). Después se cargó inmediatamente la cantidad de la receta de n-butil-litio (2,02 mmol) correspondiente al peso molecular diana del polímero por medio de una bomba para iniciar la polimerización. El tiempo de inicio de la carga de la cantidad principal de n-butil-litio se usó como tiempo de inicio de la polimerización. En paralelo se ajustó la temperatura por calentamiento o enfriamiento en las paredes del reactor empezando con la carga de la cantidad principal de n-butil-litio hasta la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 80 min. A continuación se cargó butadieno (1,54 g) seguido por SnCl₄ (1,34 g) y 50 g de ciclohexano por medio de un cilindro. Se dejó que se completara la reacción en 15 minutos seguido por la última adición de butadieno (5,8 g). Después de 5 minutos se añadió el modificador de extremo de cadena 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano (compuesto 2f, 0,51 g) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 minutos más. A continuación se terminó la reacción por adición de metanol (2 mmol). Se estabilizó la solución de polímero con Irganox 1520D (1 g), se recuperó el polímero

55

por extracción por vapor y se secó hasta un contenido de productos volátiles residuales de <0,6%. La temperatura de transición vítrea del polímero fue de -24,1 °C. El conjunto completo de datos de la muestra se proporciona en la Tabla 1.

5 Ejemplo B2 (de acuerdo con la invención)

Se repitió el Ejemplo B1, aunque sustituyendo el compuesto Mod 1 por el compuesto Mod 2.

Ejemplo comparativo 1

10

Se cargó ciclohexano (4.624 g), butadieno (687,0 g) y estireno (187 g) en un reactor desaireado de 10 l y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. A continuación se añadió TMEDA (8,87 mmol) y se cargó n-butil-litio gota a gota para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla cambió a amarillento (titulación). Después se cargó inmediatamente la cantidad de la receta de n-butil-litio (4,43 mmol) correspondiente al peso molecular diana del polímero por medio de una bomba para iniciar la polimerización. El tiempo de inicio de la carga de la cantidad principal de n-butil-litio se usó como tiempo de inicio de la polimerización. En paralelo se ajustó la temperatura por calentamiento o enfriamiento de las paredes del reactor empezando con la carga de la cantidad principal de n-butil-litio hasta la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 80 min. A continuación se cargó butadieno (3,5 g) seguido por SnCl₄ (2,9 g) y 20 g de ciclohexano por medio de un cilindro. Se dejó que se completara la reacción en 15 minutos seguido por la última adición de butadieno (12,7 g). Después de 5 minutos se añadió el modificador de extremo de cadena 2f (1,12 g) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 minutos más. A continuación se terminó la reacción con carga de metanol (4,5 mmol). Se estabilizó la solución de polímero con Irganox 1520D (2,2 g), se recuperó el polímero por extracción por vapor y se secó hasta un contenido de productos volátiles residuales de <0,6%. El conjunto completo de datos de la muestra se proporciona en la Tabla 1.

25

Tabla 1: Detalles de polimerización

	Ej. A1	Ej. A2	Ej. B1	Ej. B2	Ej. comp. 1
Ciclohexano/g	2.324	2.323	2.309	2.308	4.624
Butadieno/g	319,4	324	324,6	323,8	699
Estireno/g	86,1	86,2	86,3	86,1	186
Compuesto de vinilo/mmol	16,6 Mod 1	16,2 Mod 2	8,08 Mod 1	8,07 Mod 2	-
TMEDA/mmol	4,09	4,06	4,09	4,03	8,85
nBuLi/mmol	2,07	2,03	2,02	2,02	4,44
SnCl ₄ /mmol	0,145	0,141	0,145	0,140	0,294
Compuesto 2f/mmol	-	-	1,81	1,85	3,81
Tg/ °C	-22,4	-22,8	-24,1	-22,7	-
Mp/kg/mol	307	323	307	306	305
Contenido de vinilo/%	63,3	63,1	61,9	61,9	61,8
Contenido de estireno	21,0	21,0	21,1	20,9	20,4
M _L	60,3	70,7	53,1	52,9	60,3

Compuesto 2f = 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano

Formación de compuestos para las series 1 y 2

30

La formación de compuestos para las series 1 y 2 se realizó en un procedimiento de mezclado en 2 etapas según la siguiente receta con una mezcladora de laboratorio interna de 350 ml Banbury.

Tabla 2: Receta para las series 1 y 2

Fase de mezclado	Formulación	phr
1	Polímero	80,0
	BUNA™ cis 132 –	
	Schkopau ¹	20,0
	Ultrasil® 7000 GR ²	80,0
	Si 75® ³	6,9
	TDAE VivaTec500 ⁴	20,0
	Ácido esteárico	1,0
	Óxido de cinc	2,5
	Dusantox® 6PPD ⁵	2,0
	Wax Antilux® 654 ⁶	1,5

2	Azufre	1,4
	TBBS ⁷	1,5
	DPG ⁸	1,5

¹: Styron Deutschland GmbH

²: Evonik Industries; área superficial BET aprox. 170 m²/g

³: Bis(trietoxisililpropil)disulfuro; Evonik Industries

⁴: Extracto aromático destilado tratado; aceite diluyente de Hansen & Rosenthal

⁵: N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenediamina; Duslo

⁶: Cera antisolar y antiozono; Rheinchemie (Lanxess)

⁷: N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida

⁸: 1,3-difenilguanidina

5

10 Discusión de las series 1 y 2

En el caso de viscosidad de polímero superior en el Ejemplo A2, la viscosidad del compuesto (CML) después del mezclado en la Serie 1 fue comparable al Ejemplo A1 y al Ejemplo comparativo 1. El Ejemplo A2 permitió una mejor comparación que el Ejemplo A1 y el Ejemplo comparativo 1. Para las muestras vulcanizadas, el Ejemplo A2 mostró una rigidez mecánica comparable al Ejemplo A1, pero mejor que el Ejemplo comparativo 1 tal como se refleja en Mod300. La interacción del relleno del polímero, reflejada por Mod300-Mod100, por ejemplo, A2 es tan alta por ejemplo, como A1 y mejor que el Ejemplo comparativo 1. El Ejemplo A2 proporcionó mejor funcionamiento de adherencia en húmedo que el Ejemplo A1 y el Ejemplo comparativo 1, tal como se refleja en tan δ a 0 °C, y también mostró mejor característica de manipulación a bajas temperaturas, tal como se refleja en los valores bajos de E' a -25 °C. La estabilidad del Ejemplo A2 (reflejada por la mayor rigidez a altas temperaturas (E' 60 °C)) está a la par que el Ejemplo comparativo 1 y es mejor que el Ejemplo A1.

15

20

Tabla 3: Serie 1

	Ej. A1	Ej. A2	Ej. comp. 1
ML1 + 4 100 °C sin masa	66,5	87,9	63,4
CML1 + 4	96,4	99,7	89,3
CML-ML	29,9	11,8	25,9
Mod100 [MPa]	2,2	2,2	2,0
Mod300 [MPa]	13,5	13,4	10,7
Mod300-Mod100 [MPa]	11,3	11,2	8,7
E' -25 °C	181,6	174,8	177,1
E' 60 °C	3,6	4,7	4,8
tan δ 0 °C	0,427	0,467	0,424

En el caso de viscosidad de polímero superior en el Ejemplo B2, la viscosidad del compuesto (CML) después del mezclado en la Serie 2 fue comparable al Ejemplo comparativo 1 y menor que el Ejemplo B1. El Ejemplo B2 permitió una mejor comparación que el Ejemplo B1 y el Ejemplo comparativo 1. Las propiedades mecánicas de los vulcanizados son comparables a los sistemas de referencia. La interacción del relleno del polímero, reflejada por Mod300-Mod100, por ejemplo, B2 está en el mismo intervalo. El funcionamiento de adherencia en húmedo, tal como se refleja en tan δ a 0 °C, por ejemplo, B2 está mejorado en comparación con el Ejemplo B1 y el Ejemplo comparativo 1.

30

Tabla 4: Serie 2

	Ej. B1	Ej. B2	Ej. comp. 1
CML1 + 4 100 °C sin masa	61,5	69,6	63,4
CML + 4	94,9	90,1	89,5
CML-ML	33,4	20,5	26,1
Mod100 [MPa]	2,0	2,0	2,2
Mod300 [MPa]	12,2	11,4	11,2
Mod300-Mod100 [MPa]	10,2	9,4	9,0
E' -25 °C	163,0	192,2	191,0
E' 60 °C	3,9	4,6	5,6
tan δ 0 °C	0,363	0,407	0,397

35

Formación de compuestos para las series 3

La formación de compuestos para las series 3 se realizó de forma similar a las Series 1 y 2, aunque usando negro de carbón como relleno, según la receta siguiente

5

Tabla 5: Receta para la serie 3

Fase de mezclado	Formulación	phr
1	Polímero	100,0
	IRB8 (2/3) ¹	34,0
	IRB8 (1/3)	16,0
	TDAE VivaTec500	15,0
	Ácido esteárico	1,5
	Óxido de cinc	3,0
2	Azufre	1,7
	TBBS ²	1,0

¹: Industry Reference Black, N330

²: N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida

10 Discusión de la serie 3

Las propiedades mecánicas de los vulcanizados están ligeramente mejoradas con respecto a los sistemas de referencia. La interacción del relleno del polímero, tal como se refleja en Mod300-Mod100, en los ejemplos A2 y B2 es mayor que para A1 o B1.

15

Se observó una mejora en la adherencia al hielo, tal como se refleja en $\tan \delta @ -10\text{ °C}$, en los ejemplos A2 y B2 en comparación con el Ejemplo comparativo 1. Los Ejemplo A1 y B1 son peores que la referencia (Ejemplo comparativo 1). Se obtuvieron resultados correspondientes para la resistencia a la rodadura: $\tan \delta @ 60\text{ °C}$ es menor para los ejemplos A2 y B2 (mejora en comparación con los Ejemplos A1 y B1 y el Ejemplo comparativo 1).

20

Tabla 6: Serie 3

	Ej. comp. 1	Ej. A1	Ej. B1	Ej. A2	Ej. B2
Elongación a la rotura [%]	539	512	493	357	503
Módulo 300 [MPa]	10,2	9,8	10,5	12,5	10,9
Mod300 - Mod100 [MPa]	8,3	7,8	8,7	9,9	9,0
E' @ -25 °C [MPa]	2.144	2.452	2.217	2.506	2.219
E' @ -10 °C [MPa]	106	84,8	44,2	101	77,5
E' @ 0 °C [MPa]	13,8	18,5	11,5	14,4	10,0
E' @ 60 °C [MPa]	4,43	4,93	3,99	5,54	3,92
$\tan \delta @ -10\text{ °C}$	1,269	1,169	1,197	1,277	1,361
$\tan \delta @ 60\text{ °C}$	0,163	0,206	0,151	0,148	0,134

Procedimientos de ensayo

25 Los análisis de peso molecular se realizaron por medio de SEC/RI usando HEWLETT PACKARD HP 1100. El eluyente THF se desgasificó en línea. La velocidad de flujo del disolvente fue de 1,0 ml/min. Se inyectaron 100 μ l de solución de polímero por análisis. Los análisis se realizaron a 40 °C. Los pesos moleculares se calcularon inicialmente basándose en un calibrado de poliestireno y se proporcionan en las tablas como poliestireno. Los pesos moleculares reales (pesos moleculares SBR) se determinaron por división por un factor obtenido de una comparación anterior entre los pesos moleculares a partir de SEC/RI y SEC/MALLS. El valor del factor depende de la composición de polímero (contenido de estireno y butadieno). Se usó un factor de 1,52 para SBR con el 21% y el 25% estireno. Se usó Mp (como SBR) para el cálculo de las relaciones molares de TMEDA.

30

La espectroscopia RMN se realizó en un BRUKER Avance 400 en una sonda BBO de 5 mm.

35

Para determinar el contenido de vinilo y el contenido de estireno se usó espectroscopia FTIR medida en reflexión total atenuada.

La temperatura de transición vítrea se determinó usando DSC Q2000 en las siguientes condiciones:

40

ES 2 654 204 T3

- Peso: aprox. 10 - 12 mg
Recipiente de muestra: Alu/S
Intervalo de temperatura: (-140...80) °C
Velocidad de calentamiento: 20 K/min o 5 K/min
5 Velocidad de enfriamiento: enfriamiento libre
Gas de purga: 20 ml Ar/min
Agente de enfriamiento: nitrógeno líquido

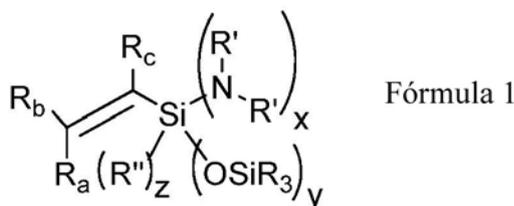
10 Cada muestra se midió al menos una vez. Las medidas contienen dos tandas de calentamiento. La 2ª tanda de calentamiento se usó para determinar la temperatura de transición vítrea.

15 Las medidas de las propiedades reológicas no vulcanizadas de acuerdo con ASTM D 5289-95 se realizaron usando un reómetro de cizalla sin rotor (MDR 2000 E) para caracterizar las características del curado. Las piezas de prueba se vulcanizaron a t_{95} a 160 °C. Para los ensayos de resiliencia de rebote se vulcanizó la muestra a t_{95+5} a 160 °C. La resistencia a la tracción y los módulos se midieron de acuerdo con ASTM D 412 en un Zwick Z010. La abrasión DIN se midió de acuerdo con DIN 53516 (1987-06-01). La resiliencia de rebote (ISO 4662) se midió a 0 °C, t_a (20 °C) y 60 °C. Las propiedades dinámicas en términos de $\tan \delta$ y E' a temperaturas especificadas se midieron usando un espectrómetro dinámico Eplexor 150N/500N fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania) aplicando una tensión dinámica de compresión del 1% a una frecuencia de 2 Hz en modo de medida de tensión.

20

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de vinilsilano de la Fórmula 1 siguiente:



5

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

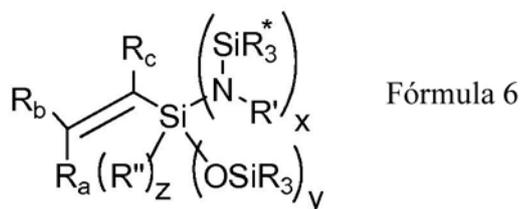
R'' se selecciona de entre hidrocarbilo C₁-C₆;

R_a, R_b y R_c se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo;

- 10 x e y son números enteros seleccionados independientemente de entre 1 y 2; z es un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y x + y + z = 3;

R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈ y tri(alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ o alquilarilo C₇-C₁₈)sililo, donde los dos grupos R' pueden estar conectados para formar un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de entre 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)(OSiR₃)_y(R'')_z, donde R_a, R_b, R_c, R, R'', y y z son independientemente tal como se define anteriormente e y + z = 2.

2. El compuesto de vinilsilano de acuerdo con la reivindicación 1, que está representado por la Fórmula 6 siguiente:



donde R* se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ y alquilarilo C₇-C₁₈ y los demás parámetros son tal como se define para la Fórmula 1.

3. El compuesto de vinilsilano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde R se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y alquilarilo C₇-C₁₈.
- 30 4. El compuesto de vinilsilano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R' se selecciona independientemente de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo y bencilo.
5. El compuesto de vinilsilano de acuerdo con la reivindicación 1, donde los dos grupos R' están conectados para formar, junto con el átomo de nitrógeno unido a Si, un anillo de 5 a 12 eslabones, tal como un grupo ciclohexilamina, un grupo cicloheptilamina, un grupo ciclooctilamina, un grupo ciclododecilamina y un grupo ciclopentilamina.
- 35 6. El compuesto de vinilsilano de acuerdo con la reivindicación 1, donde R'' se selecciona de entre alquilo C₁-C₆ y fenilo, preferentemente metilo.
- 40 7. El compuesto de vinilsilano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R_a, R_b y R_c son idénticos y son preferentemente hidrógeno.
8. El compuesto de vinilsilano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde x, y y z son

todos 1.

9. El compuesto de vinilsilano de acuerdo con la reivindicación 1, donde

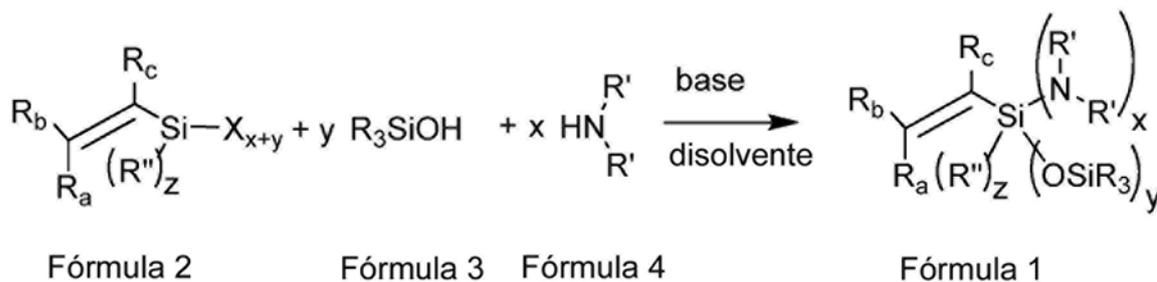
- 5 (i) R es (metilo, metilo, t-butilo) o (fenilo, fenilo, fenilo) o (t-butilo, fenilo, fenilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, cetilo y bencilo (unido por medio de grupo metilo), o -NR'R' forma un grupo morfolino, grupo pirrolidina, grupo piperidina o grupo oxazolidina; R'' es metilo; R_a, R_b y R_c son todos hidrógeno; y x = y = z = 1; o
 (ii) R es (metilo, metilo, t-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo,
 10 o -NR'R' forma un grupo morfolino, grupo pirrolidina, grupo piperidina o grupo oxazolidina; R'' es metilo; R_a, R_b y R_c son todos hidrógeno; y x = 2, y = 1 y z = 0; o
 (iii) R es (metilo, metilo, t-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo, o -NR'R' forma un grupo morfolino, grupo pirrolidina, grupo piperidina o grupo oxazolidina; R'' es metilo; R_a y R_b son todos hidrógeno y R_c es vinilo; y x = y = z = 1.

15

10. El compuesto de vinilsilano de acuerdo con la reivindicación 2, donde R es (metilo, metilo, t-butilo); R' se selecciona de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, pentilo, hexilo, heptilo y octilo; R'' se selecciona de entre metilo y etilo; R'' es metilo; R_a, R_b y R_c son todos hidrógeno; y x = y = z = 1.

- 20 11. Un procedimiento para preparar el compuesto de vinilsilano de Fórmula 1 tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 9, comprendiendo dicho procedimiento la reacción de un dihalovinilsilano o trihalovinilsilano de la Fórmula 2 siguiente con un tri(hidrocarbilo C₁-C₁₈)silanol de la Fórmula 3 siguiente y una amina alifática o aromática secundaria de la Fórmula 4 siguiente de acuerdo con el siguiente esquema de reacción, en presencia de un material trampa de protones:

25

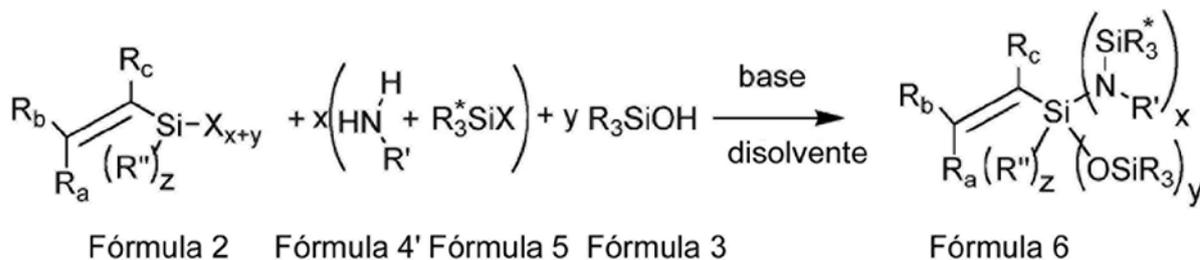


donde R, R', R'', R_a, R_b, R_c, x, y y z son tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 11 y X es halógeno.

30

12. Un procedimiento para preparar el compuesto de vinilsilano de Fórmula 6 tal como se define en la reivindicación 2 o 10, comprendiendo dicho procedimiento la reacción de un dihalovinilsilano o trihalovinilsilano de la Fórmula 2 siguiente con un tri(hidrocarbilo C₁-C₁₈)silanol de la Fórmula 3 siguiente, una amina alifática o aromática primaria de la Fórmula 4' siguiente y un halosilano de la Fórmula 5 siguiente en presencia de un material trampa de protones:

35



donde R, R', R'', R*, R_a, R_b, R_c, x, y y z son tal como se define en la reivindicación 2 o 10 y X es halógeno.

40

13. Un procedimiento para preparar un polímero elastomérico, comprendiendo dicho procedimiento la polimerización de al menos un monómero de dieno conjugado, un compuesto de vinilsilano tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromáticos en presencia de un compuesto iniciador, donde la polimerización puede ser opcionalmente una polimerización catalizada por un metal de transición, un radical o aniónica, preferentemente una polimerización aniónica.
14. Un polímero elastomérico que puede obtenerse mediante el procedimiento que se define en la reivindicación 13.
- 10 15. Una composición de polímero no curada que comprende el polímero elastomérico tal como se define en la reivindicación 14 y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden a o se forman como consecuencia del procedimiento de polimerización usado para preparar dicho polímero, (ii) componentes que permanecen después de la eliminación del disolvente a partir del procedimiento de polimerización y (iii) componentes que se añaden al polímero después de la terminación del procedimiento de
15 fabricación del polímero, composición que comprende opcionalmente uno o más componentes seleccionados de entre aceites diluyentes, estabilizadores y polímeros adicionales y que opcionalmente comprende además uno o más rellenos, donde el uno o más rellenos puede seleccionarse opcionalmente de entre negro de carbón, nanotubos de carbono, grafito, grafeno, sílice, relleno de fase dual de carbono-sílice, arcillas de carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina, rellenos basados en partículas de vidrio y rellenos basados en almidón.
- 20 16. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende además uno o más agentes de vulcanización.
17. Una composición de polímero vulcanizada que puede obtenerse vulcanizando la composición de
25 polímero tal como se define en la reivindicación 16.
18. Un procedimiento para preparar una composición de polímero vulcanizada, que comprende la etapa de vulcanización de la composición de polímero tal como se define en la reivindicación 16.
- 30 19. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímero vulcanizada tal como se define en la reivindicación 17, donde dicho artículo puede ser opcionalmente un neumático, una llanta de neumático, un flanco de neumático, una carcasa de neumático, una correa, una junta, una junta de estanqueidad, una manguera, un amortiguador de vibraciones, un componente de calzado, una pelota de golf o una manguera.