

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 587**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2015** **E 15155547 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018** **EP 3059099**

54 Título: **Mezcla de polímeros para un neumático**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
10.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAMANN, EVELMARIE y
OSSWALD, KATJA

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 662 587 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

Mezcla de polímeros para un neumático

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una mezcla de polímeros, que consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico de alto peso molecular que puede obtenerse por (I) polimerización aniónica en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico de (I-1) al menos un monómero de dieno conjugado, o (I-2) al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefinas, y opcionalmente (II) modificación de los extremos de la cadena de polímeros obtenida en (I) por adición y reacción de al menos un compuesto de modificación representado por la fórmula (1) a la fórmula (3) y/o por la fórmula (11) a la fórmula (15), tal como se define en la reivindicación 1 y más adelante, (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular, y opcionalmente (c) del 0 al 13 % en peso de un aceite de proceso, donde las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros.

La presente invención también se refiere a una composición de polímeros, que comprende dicha mezcla de polímeros. En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico reticulado, comprendiendo dicho procedimiento (1) el suministro de dicha mezcla de polímeros o dicha composición de polímeros; (2) la adición de una o más cargas y opcionalmente al menos uno o más agentes de copulación con silano, y la reacción de dicha mezcla; y (3) la adición de uno o más agentes de vulcanización y opcionalmente uno o más aceleradores de vulcanización a la mezcla de etapa (2); y la reticulación dicha mezcla. Por otra parte, la presente invención se refiere a un polímero elastomérico reticulado que puede obtenerse de acuerdo con dicho procedimiento y un artículo, que comprende dicha composición de polímeros o dicho polímero elastomérico reticulado. Además, se describe el uso de dicha mezcla de polímeros, dicha composición de polímeros o dicho polímero elastomérico reticulado para la producción de un neumático, una banda de rodamiento de neumático o una pared lateral de neumático, así como un kit de polímero, que comprende dicha mezcla de polímeros o dicha composición de polímeros.

30 TÉCNICA RELACIONADA

En los últimos años, se ha producido una demanda creciente para proporcionar composiciones de polímeros para la producción de neumáticos para la industria automovilística que permitan una mejora del rendimiento del neumático. En particular, los aspectos ambientales, es decir, la reducción del consumo de combustible y/o la emisión de dióxido de carbono reduciendo la resistencia del neumático, y los aspectos de seguridad, es decir, la mejora de la estabilidad de manejo aumentando el rendimiento de agarre del neumático y la resistencia a la abrasión, se hicieron más importantes.

Una formación de compuesto típica de polímeros para la fabricación de un neumático incluye un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular, tal como un caucho de estireno-butadieno (SBR), que después de la formación de compuesto con varios aditivos, tales como una carga de sílice y un agente de vulcanización, y vulcanización (reticulación) conduce a un producto de neumático que tiene una menor resistencia a la rodadura debido al alto peso molecular del componente SBR usado. Aun cuando proporcionar un neumático que tiene una resistencia a la rodadura mejorada (menor) es beneficioso, el uso de un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático que tiene un alto peso molecular, y por este motivo está asociado con una alta viscosidad, produce una capacidad de procesamiento menos beneficiosa en el curso de las etapas de procesamiento adicionales, es decir, la formación de compuesto y la vulcanización (reticulación) de las formulaciones de polímero correspondientes.

Por tanto, un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular se diluye normalmente con un aceite de proceso de bajo peso molecular para reducir la viscosidad del copolímero y garantizar un buen mezclado, incorporación y distribución del copolímero en las etapas posteriores de formación de compuesto y/o reticulación (vulcanización) de la formación de compuesto del polímero. Los aceites de proceso (o diluyentes) son aceites minerales y aceites minerales tratados, tales como por ejemplo DAE (extracto aromático destilado), TDAE (extracto aromático destilado tratado), MES (solvato de extracción suave), RAE (extracto aromático residual) y aceites nafténicos. Sin embargo, existen inconvenientes asociados con la dilución de un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático con un aceite de proceso estándar de bajo peso molecular:

Dado que el peso molecular del aceite de proceso común es relativamente bajo, por ejemplo de aproximadamente 450 g/mol (convertido en equivalentes de poliestireno) para TDAE, la capacidad de procesamiento mejorada del

copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular durante las etapas posteriores de formación de compuesto y vulcanización, tal como se menciona anteriormente, se acompaña de un importante aumento de la cantidad de "compuestos orgánicos volátiles" (abreviado en la presente memoria como COV) en el producto correspondiente de neumático final. Estas emisiones de COV se hacen especialmente relevantes durante el uso del neumático a temperaturas elevadas.

Otro inconveniente es que la temperatura vítrea y la compatibilidad de estos aceites de proceso son más o menos fijas y no variables. Así, cuando se formula un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático, la compatibilidad y el posterior afloramiento del aceite de proceso en la superficie del vulcanizado durante el almacenamiento son factores relevantes que deben considerarse. Además, el rendimiento y el campo de aplicación del vulcanizado, que normalmente dependen de la temperatura de transición vítrea, pueden ajustarse sólo variando la composición específica del copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático. Sin embargo, un aumento de la temperatura de transición vítrea del copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático produce un rendimiento de agarre mejorado y una mayor resistencia a la rodadura, aumentando así el consumo de combustible y la emisión de dióxido de carbono. Por otra parte, la reducción de la temperatura de transición vítrea del copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático produce una mejora en la resistencia a la rodadura y un menor consumo de combustible del neumático resultante, pero por desgracia también conduce a una reducción del rendimiento de agarre en húmedo.

Otro inconveniente del uso de un aceite de proceso común de bajo peso molecular es que la mayoría de estos aceites de proceso tienen un color intenso, entre el amarillo y el marrón oscuro. En consecuencia, debe aplicarse una limpieza intensa de la planta de producción antes de cambiar la calidad del polímero, en particular si se piensa aplicar un polímero diluido sin aceite para el siguiente ciclo de producción. Dichos procedimientos de limpieza, sin embargo, consumen tiempo y coste.

Por otra parte, la dilución de un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular con un aceite de proceso común que tiene un bajo peso molecular produce una reducción menos beneficiosa de las propiedades mecánicas, en particular el módulo, la dureza con respecto al rendimiento de manejo (E' @ 60°C), una mayor pérdida de abrasión y un descenso en la resiliencia de rebote a temperaturas más elevadas que corresponden a una resistencia a la rodadura reducida.

Así, existe la demanda de proporcionar componentes de proceso alternativos en sustitución o además de los aceites de proceso comunes que se aplican en la técnica anterior, permitiendo así el suministro de formulaciones de polímeros reticulados (vulcanizados), que se caracterizan por tener una capacidad de procesamiento aceptable o mejorada, mientras que el contenido de las emisiones COV se reduce y se proporciona un mejor equilibrio de las propiedades dinámicas de las formulaciones de polímero reticulados, tales como una baja pérdida de histéresis, tal como se representa por la baja acumulación de calor y una baja $\tan \delta$ a 60°C, una viscosidad de Mooney reducida del compuesto (CMU) y un buen rendimiento de agarre, tal como se representa por una alta $\tan \delta$ a 0°C (agarre en húmedo) y una alta $\tan \delta$ a -10°C (agarre en hielo), de las formulaciones de polímeros reticulados (vulcanizados) y alta resistencia a la abrasión, correspondiente a un alto agarre en húmedo, baja resistencia a la rodadura y alta resistencia a la abrasión en los productos de neumáticos resultantes. Estas necesidades se han cumplido mediante la siguiente invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere por tanto a una mezcla de polímeros, que consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico, (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, y opcionalmente (c) del 0 al 13 % en peso de uno o más aceites de proceso, donde el polímero elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico de (I-1) al menos un monómero de dieno conjugado, o (I-2) al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefinas, y opcionalmente (II) modificación de los extremos de la cadena de polímeros obtenida en (I) por adición y reacción de al menos un compuesto representado por la fórmula (1) a la fórmula (3) y/o la fórmula (11) a la fórmula (15), tal como se define en la reivindicación 1; donde el polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el polímero de hidrocarburos aromáticos (b) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500 g/mol, y donde las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros.

El iniciador de polimerización usado para la polimerización aniónica del componente (a) puede seleccionarse de entre el grupo, que consiste en n-BuLi, sec-BuLi, terc-BuLi, un compuesto representado por la fórmula (6) a la fórmula (10), tal como se define en la reivindicación 2, o aductos de base de Lewis de los mismos y/o mezclas de los

mismos.

El al menos un monómero de dieno conjugado puede seleccionarse de entre 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno y/o 1,3-ciclooctadieno. Los monómeros de dieno conjugados preferidos son butadieno y/o isopreno.

El al menos un monómero de α -olefina puede seleccionarse de entre estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, α -metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno, estilbeno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, éter (4-vinilbencil)dimetilaminoetílico, N,N-dimetilaminoetilestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno, un compuesto de vinilsilano de la fórmula (4) o la fórmula (5), tal como se define en la reivindicación 3 y/o mezclas de los mismos. Los monómeros de α -olefinas preferidos son estireno, divinilbenceno y los compuestos de vinilsilano de la fórmula (4) y (5).

15 La mezcla de polímeros de acuerdo con la invención puede incluir, en particular, un copolímero de estireno-butadieno (abreviado en la presente memoria como SBR) o un polímero de butadieno (abreviado en la presente memoria como BR) como componente de polímero elastomérico (a) y un polímero de poliestireno como polímero de hidrocarburos aromáticos (b).

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

La composición de polímeros de la invención puede comprender también una o más cargas y opcionalmente uno o más agentes de vulcanización (o agentes de reticulación). Además, la composición de polímeros de la invención puede incluir también hasta el 10 % en peso de uno o más aceites de proceso, basándose en el peso total del polímero en la composición de polímeros.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico reticulado, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes: (1) suministro de la mezcla de polímeros del primer aspecto de la invención o la composición de polímeros del segundo aspecto de la invención; (2) adición de una o más cargas y opcionalmente uno o más agentes de copulación con silano; y formación de compuesto de dicha mezcla; y (3) adición de uno o más agentes de vulcanización y opcionalmente uno o más aceleradores de vulcanización a la mezcla de etapa (2); y reticulación de dicha mezcla.

35 En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un polímero elastomérico reticulado que puede obtenerse de acuerdo con el tercer aspecto de la invención.

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

El artículo de acuerdo con la invención puede ser un neumático, una banda de rodamiento de neumático, una pared lateral de neumático, una cinta transportadora, una junta o un tubo flexible.

45 En un sexto aspecto, la presente invención se refiere al uso de (I.1) la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, (I.2) la composición de polímeros de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención o (I.3) el polímero elastomérico reticulado de acuerdo con el cuarto aspecto de la presente invención para la producción de una banda de rodamiento de neumático o una pared lateral de neumático.

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

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

MEZCLA DE POLÍMEROS

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

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

En una primera realización, el componente (a) de la mezcla de polímeros es un polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular que puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-1) al menos un monómero de dieno conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico.

En una segunda realización, el componente (a) de la mezcla de polímeros es un polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular que puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-2) al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefinas en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico.

En una tercera realización, el componente (a) de la mezcla de polímeros es un polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular que puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-1) al menos un monómero de dieno conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (II) modificación de las cadenas de polímero obtenidas en (I) por adición y reacción de un compuesto de modificación representado por la fórmula (1) a la fórmula (3) y/o la fórmula (11) a la fórmula (15), tal como se define más adelante.

En una cuarta realización, el componente (a) de la mezcla de polímeros es un polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular que puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-2) al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefinas en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (II) modificación de las cadenas de polímero obtenidas en (I) por adición y reacción de un compuesto de modificación representado por la fórmula (1) a la fórmula (3) y/o la fórmula (11) a la fórmula (15), tal como se define más adelante.

A continuación, se describen en más detalle el o los monómeros específicos y las condiciones adecuadas para la reacción de polimerización aniónica y la reacción de modificación, si fuera aplicable.

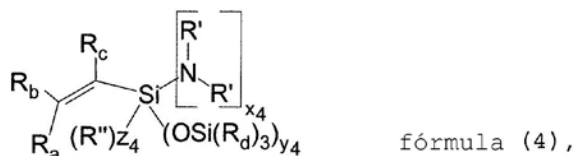
Además de la siguiente descripción específica, las directrices aplicables en general sobre tecnologías de polimerización que incluyen compuestos iniciadores de polimerización, compuestos coordinadores polares y aceleradores (para aumentar/cambiar la reactividad del iniciador, para configurar aleatoriamente los monómeros de vinilo y/o para organizar y/o cambiar aleatoriamente la concentración de las 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 adecuados y las condiciones de proceso adecuadas se describen en el documento WO-2009/148.932, que se incorpora como referencia en su totalidad en la presente memoria.

Monómero de dieno conjugado

Los monómeros de dieno conjugados representativos incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, isopreno(2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclooctadieno y combinaciones de los mismos. Los monómeros de dieno conjugados preferidos incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno y combinaciones de los mismos.

Monómero de α -olefina

Además del al menos un monómero de dieno conjugado, puede proporcionarse opcionalmente uno o más monómeros de α -olefinas para la polimerización del componente (a). Los ejemplos adecuados de monómeros de α -olefinas incluyen, pero no se limitan a, estireno y sus derivados, lo que incluye, sin limitación, estirenos sustituidos con alquilo C_{1-4} , tales como 2-metilestireno, 3-metilestireno, α -metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno y estilbino, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, éter (4-vinilbencil)dimetilaminoetilico, N,N-dimetilaminoetilestireno, N,N-bis-(trialquilsilil)aminoestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno, lo que incluye 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, un compuesto de vinilsilano de la fórmula (4) o un compuesto de multivinilaminosilano de la fórmula (5), tal como se define más adelante y/o mezclas de los mismos.



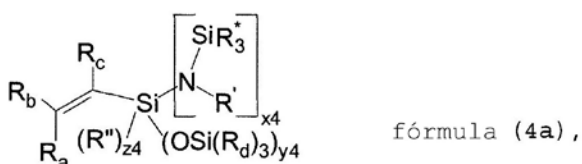
donde R_d se selecciona independientemente de entre hidrocarbilo C_1-C_{18} ; R'' se selecciona de entre hidrocarbilo C_1-C_6 ; R_a , R_b y R_c se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo; x_4 e y_4 son
 5 independientemente números enteros seleccionados de entre 1 y 2; z_4 es un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y $x_4+y_4+z_4=3$; R' se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_{12} , alquenilo C_2-C_{12} , arilo C_6-C_{18} , alquilarilo C_7-C_{18} y tri(alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{12} o (alquilarilo C_7-C_{18})sililo, donde los dos grupos R' pueden conectarse para formar un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de hidrógeno unido a Si, uno o más de entre un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un grupo $>N$ (alquilo C_1-C_6) y un átomo de azufre; y un R'
 10 puede ser $-Si(CR_c=CR_aR_b)(OSi(R_d)_3)_{y4}(R'')_{z4}$, donde R_a , R_b , R_c , R_d , R'' , y_4 y z_4 son independientemente tal como se define anteriormente e $y_4+z_4=2$.

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

- 15 a) $(R_d)_3$ 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 (unidos por medio de un grupo metilo), o $-NR'R'$ forma un grupo morfolina, un grupo pirrolidina, un grupo piperidina o un grupo oxazolidina; R'' es metilo; R_a , R_b y R_c son cada uno hidrógeno; y $x_4=y_4=z_4=1$;
 20 b) $(R_d)_3$ es (metilo, metilo, t-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo, o $-NR'R'$ forma un grupo morfolina, un grupo pirrolidina, un grupo piperidina o un grupo oxazolidina; R'' es metilo; R_a , R_b y R_c son cada uno hidrógeno; y $x_4=2$, $y_4=1$ y $z_4=0$;
 c) $(R_d)_3$ es (metilo, metilo, t-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo, o $-NR'R'$ forma un grupo morfolina, un grupo pirrolidina, un grupo piperidina o un grupo oxazolidina; R'' es
 25 metilo; R_a y R_b son cada uno hidrógeno y R_c es vinilo; y $x_4=y_4=z_4=1$.

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

30 En otra realización preferida, el compuesto de vinilsilano de la fórmula (4) se representa mediante la fórmula (4a), tal como se define más adelante.



35 donde R^* se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_6 , C_6-C_{12} arilo y C_7-C_{18} alquilarilo, y los restantes grupos y parámetros son tal como se define para la fórmula (4).

Las realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de la fórmula (4a) 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.

45 Los compuestos de vinilsilano, tal como se describe anteriormente, se describen en más detalle en la solicitud de patente de Taiwán (R.O.C.) n° 103.128.797 que se incorpora en su totalidad como referencia.

El compuesto de multivinilaminosilano de la fórmula (5) se define del modo siguiente:



- 5 donde A^1 es un grupo orgánico que tiene al menos dos grupos amino; cada B se selecciona independientemente de entre un grupo $-\text{Si}(\text{R}^{51})(\text{R}^{52})(\text{R}^{53})$, donde R^{51} , R^{52} y R^{53} se seleccionan cada uno independientemente de entre vinilo, butadienilo, metilo, etilo, propilo, butilo y fenilo, siempre que al menos uno de entre R^{51} , R^{52} y R^{53} se seleccione de entre vinilo y butadienilo, donde cada grupo B es un sustituyente de un grupo amino de grupo A^1 , y al menos dos de los grupos amino de grupo A^1 están cada uno sustituido por al menos un grupo B; y n_1 es un número entero de al
- 10 menos 2, preferentemente un número entero seleccionado de entre 2 a 6; y todos los grupos amino en grupo A^1 son grupos amino terciarios.

El multivinilaminosilano de la fórmula (5) tiene al menos dos grupos amino sustituidos por al menos un grupo sililo B insaturado etilénicamente. La expresión "grupo B es un sustituyente de un grupo amino" o "grupo amino sustituido

15 por un grupo B" se usa en la presente memoria para describir el enlace del grupo B con el átomo de nitrógeno del grupo amino, es decir, $>\text{NSi}(\text{R}^{51})(\text{R}^{52})(\text{R}^{53})$. Un grupo amino de grupo A^1 puede ser sustituido por 0, 1 o 2 grupos B. Todos los grupos amino de grupo A^1 son grupos amino terciarios, es decir, grupos amino que no tienen átomo de hidrógeno. El grupo orgánico A^1 es preferentemente un grupo que no tiene hidrógenos de polimerización. La expresión "hidrógeno de polimerización" se usa en el contexto de la presente invención para designar un átomo de

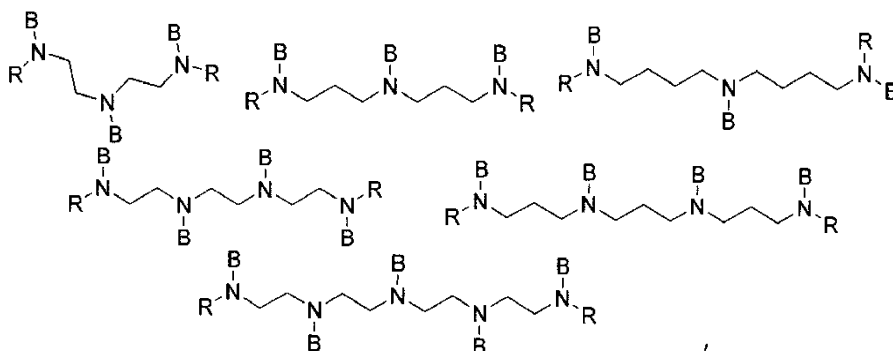
20 hidrógeno que no es inerte, es decir, reaccionará, en una polimerización aniónica de dienos conjugados, tal como butadieno o isopreno. El grupo orgánico A^1 es también preferentemente un grupo que no tiene grupos electrófilos. La expresión "grupos electrófilos" se usa en el contexto de la presente invención para designar un grupo que reaccionará con n-butil-litio como un iniciador de modelo y/o con la cadena activa en una polimerización aniónica de dienos conjugados, tal como butadieno o isopreno. Los grupos electrófilos incluyen: alquinos, (carbo)cationes,

25 átomos de halógenos, Si-O, Si-S, grupos Si-halógeno, grupos metal-C, nitrilos, (tio)-carboxilatos, ésteres (tio)carboxílicos, (tio)anhídridos, (tio)cetonas, (tio)aldehídos, (tio)cianatos, (tio)-isocianatos, alcoholes, tioles, (tio)sulfatos, sulfonatos, sulfamatos, sulfonas, sulfóxidos, iminas, tiocetales, tioacetales, oximas, carbazonas, carbodiimidas, ureas, uretanos, sales de diazonio, carbamatos, amidas, nitronas, grupos nitro, nitrosaminas, xantogenatos, fosfanos, fosfatos, fosfinas, fosfonatos, ácidos borónicos, ésteres borónicos, etc.

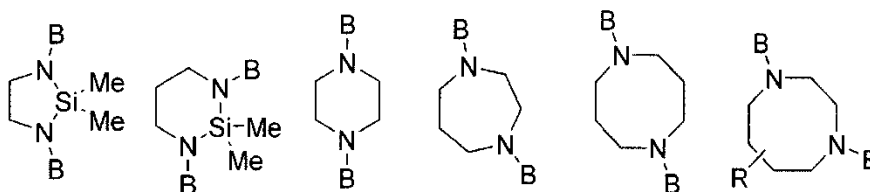
- 30 Más preferentemente, el grupo orgánico A^1 es un grupo que no tiene hidrógenos de polimerización ni grupos electrófilos.

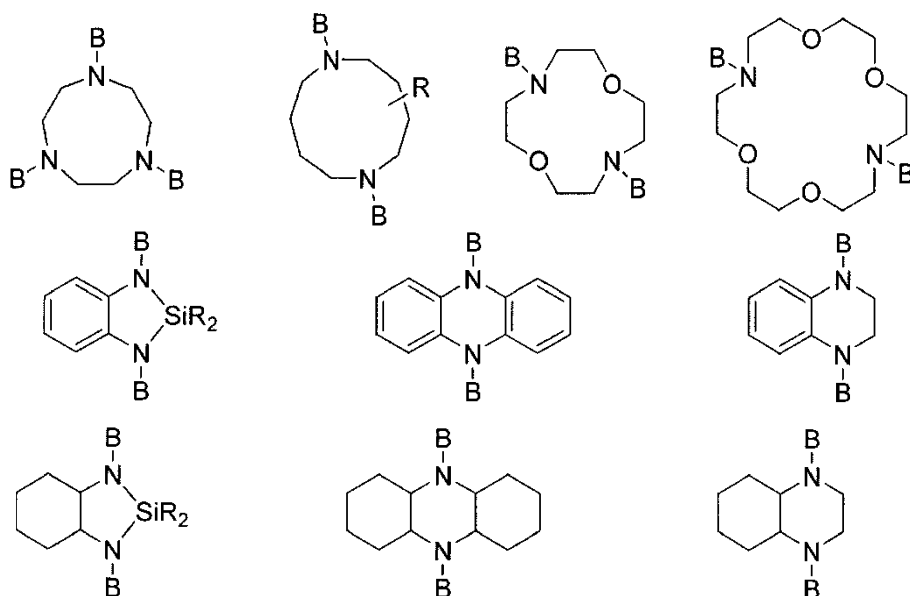
En realizaciones preferidas, el multivinilaminosilano de la fórmula (5) se selecciona de entre los siguientes

35 compuestos:

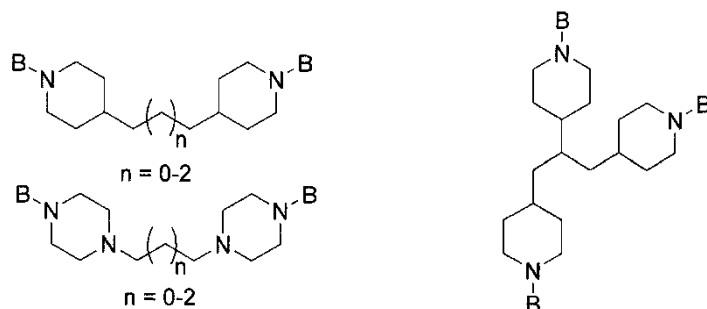


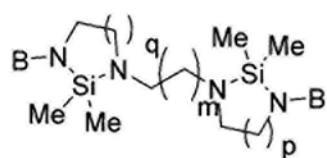
- 40 donde cada R se selecciona independientemente de entre B y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, o bencilo, y se aplican las mismas limitaciones y salvedades de la fórmula (5) en lo referente al grupo B.



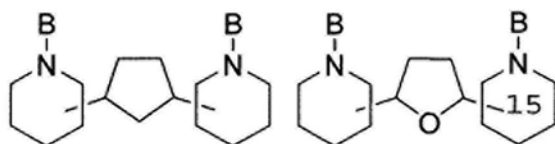
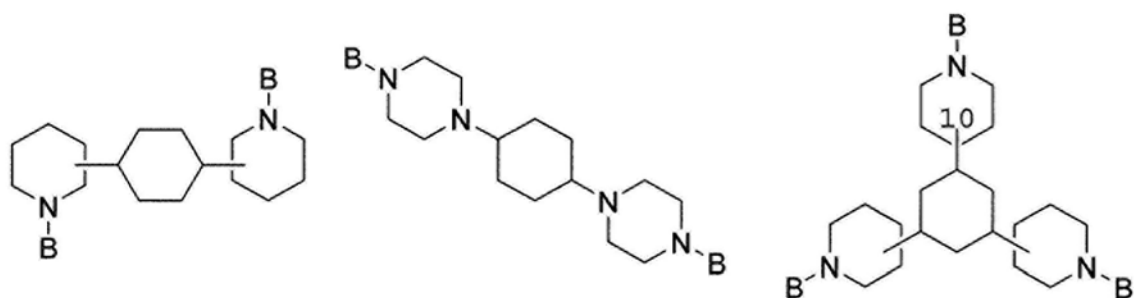
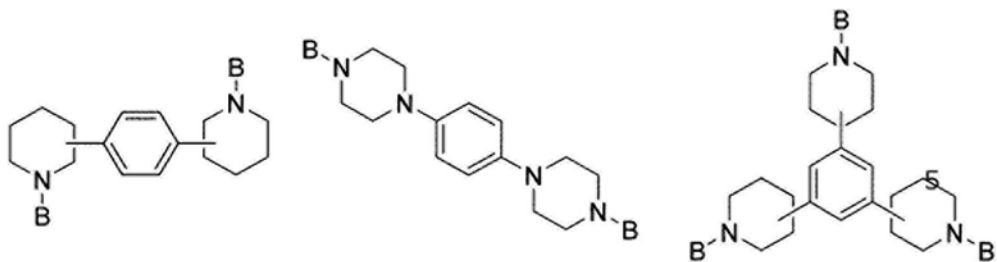
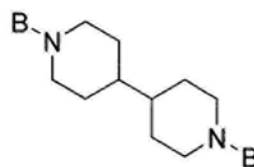


5 donde R es un grupo alquilo C₁-C₆, y se aplican las mismas limitaciones y salvedades de la fórmula (5) en lo referente al grupo B.

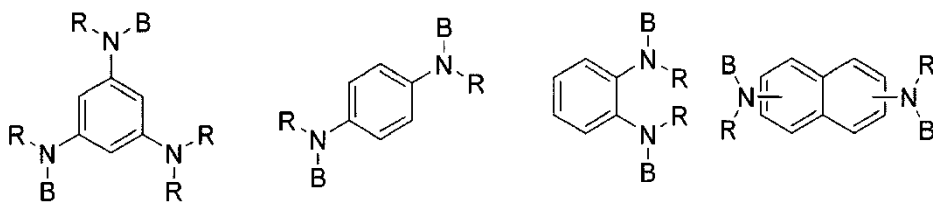




$m = 1-3, p, q = 1 \text{ o } 2$

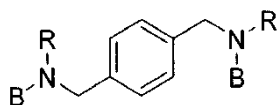


donde se aplican las mismas limitaciones y salvedades de la fórmula (5) en lo referente al grupo B.



5

25



donde cada R se selecciona independientemente de entre B, C₁-C₄ alquilo y fenilo, y se aplican las mismas

limitaciones y salvedades de la fórmula (5) en lo referente al grupo B.

Con la máxima preferencia, se usan estireno, α -metilestireno y/o divinilbenceno, lo que incluye 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, como el al menos un monómero de α -olefina, tal como se define en la reivindicación 1.

Temperatura

Normalmente, la polimerización de los monómeros, es decir, al menos un monómero de dieno conjugado y opcionalmente uno o más monómeros de α -olefinas, tal como se describe anteriormente, se realiza a una temperatura por encima de 0° C. En una realización preferida, la temperatura de la polimerización está en el intervalo de 20° C-110° C, más preferentemente en el intervalo de 30° C-95° C.

Disolvente

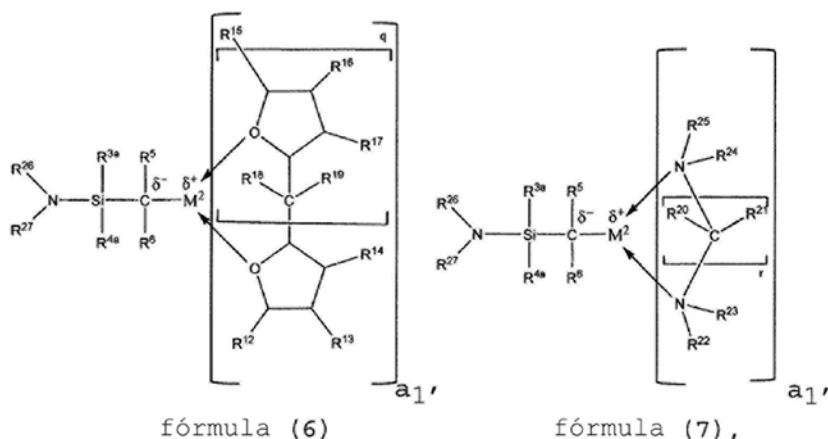
Para la reacción de polimerización puede usarse un disolvente orgánico. En una realización, el disolvente de polimerización se selecciona de entre disolventes aromáticos y no aromáticos no polares que incluyen, sin limitación, butano, buteno, pentano, ciclohexano, tolueno, hexano, heptano y octano. En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

Contenido de sólidos de los monómeros

Preferentemente, el contenido de sólidos de los monómeros que se polimerizarán está comprendido entre el 5 y el 35 % en peso, más preferentemente del 10 al 30 % en peso, y con la máxima preferencia del 15 al 25 % en peso, basándose en el peso total de monómeros y disolvente. El término "contenido de sólidos total de monómeros" (abreviado en la presente memoria como TSC), "contenido de sólidos de monómeros", o términos similares, tal como se usa en la presente memoria, se refiere al porcentaje total en masa (o peso) de monómeros, basándose en el peso total de disolvente y monómeros (por ejemplo 1,3-butadieno y estireno).

Iniciador de polimerización

El iniciador de polimerización es de forma adecuada un compuesto de alquil-litio, tal como etil-litio, propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, fenil-litio, hexil-litio, 1,4-dilitio-n-butano, un compuesto representado por la siguiente fórmula (6) a la fórmula (10), o aductos de base de Lewis de los mismos. También pueden emplearse mezclas de estos iniciadores de polimerización.



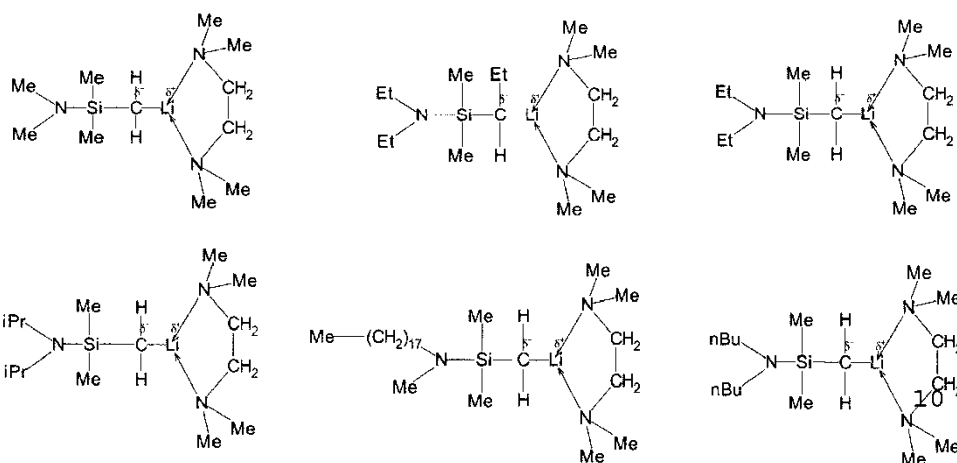
donde R^{3a} se selecciona independientemente de entre $-N(R^{28})R^{29}$, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo (C_7-C_{18}); R^{4a} se selecciona independientemente de entre $-N(R^{30a})R^{31a}$, alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo C_7-C_{18} ; M^2 es litio; R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo C_7-C_{18} ; R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30a} y R^{31a} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo C_7-C_{18} ; q se selecciona

de entre un número entero de 1, 2, 3, 4 y 5; y r se selecciona de entre un número entero de 1, 2 y 3; y a_1 , se selecciona de entre un número entero de 0 ó 1.

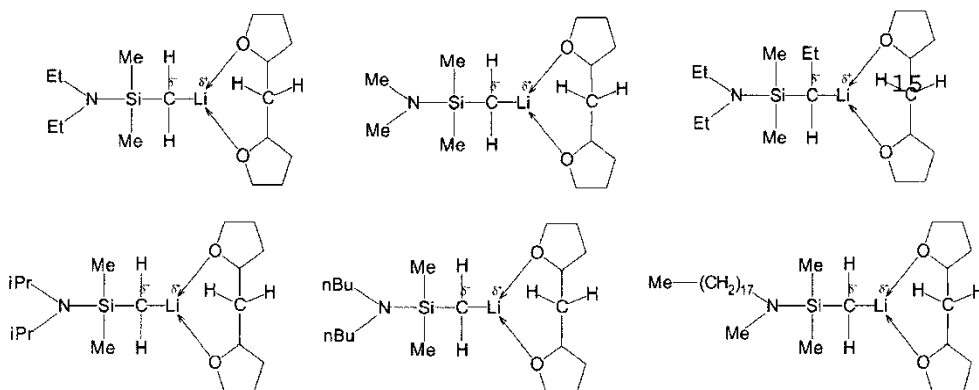
En una realización preferida, R^{3a} , R^{4a} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1 - C_{18}); R^5 , R^6 , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1 - C_{18}); y R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1 - C_6); y los restantes grupos y parámetros se definen como en la fórmula (6) y la fórmula (7) anteriores.

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

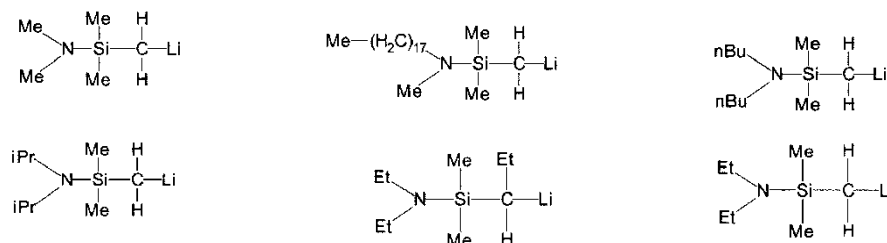
10



15

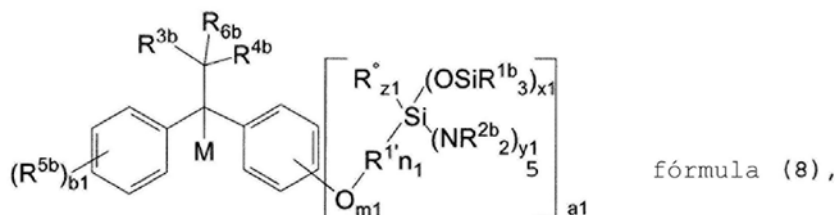


20



o aductos de base de Lewis de los mismos y/o mezclas de los mismos. Los iniciadores de polimerización de aminosilano, tal como se describe anteriormente, se describen en más detalle en el documento WO-2014/040640 que se incorpora en su totalidad como referencia.

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

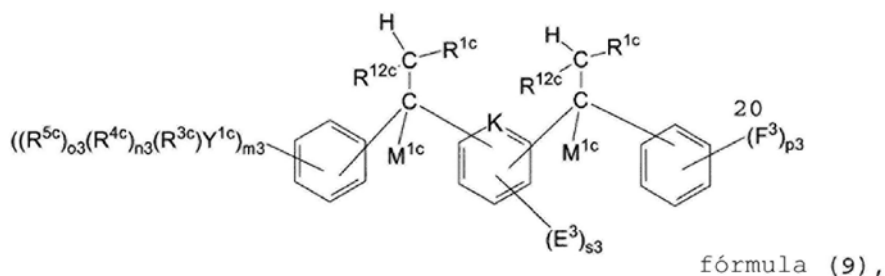


donde cada R° se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquilarilo C_7-C_{10} y arilo C_6-C_{10} , preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_4 , alquilarilo C_7 y arilo C_6 ; R^{1a} es un grupo metileno opcionalmente sustituido; cada R^{1b} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_{10} , alquilarilo C_7-C_{10} y arilo C_6-C_{10} , preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_6 y arilo C_6-C_{10} ; cada R^{2b} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_{10} , alquilarilo C_7-C_{10} y arilo C_6-C_{10} , preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_8 y alquilarilo C_7-C_8 , donde los grupos R^{2b} pueden estar conectados entre sí para formar un anillo junto con el átomo de hidrógeno unido a Si; R^{3b} y R^{4b} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y vinilo; cada R^{5b} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_5 , alquilo C_7-C_{12} y arilo C_6-C_{12} , preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_5 , alquilarilo C_7 y arilo C_6 , más preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_5 ; R^{6b} se selecciona de entre alquilo C_1-C_6 , fenilo y bencilo; M es litio; $a_1 \geq 1$; $b_1 \geq 0$; $a_1 + b_1 \leq 10$; $m_1 = 0$ ó 1 ; $n_1 = 0$ a 12 ; $x_1 = 0, 1$ ó 2 ; $y_1 = 1, 2$ ó 3 ; $z_1 = 0, 1$ ó 2 ; $x_1 + y_1 + z_1 = 3$; o $x_1 + y_1 + z_1 = 2$ cuando el átomo de silicio del grupo aminosililo está unido dos veces a los anillos bencénicos por medio de grupos R^{1a} o enlaces simples; siempre que cuando $m_1 = 1$, entonces $n_1 = 1$ a 12 , y cuando $m_1 = 0$, entonces $n_1 = 0$ y $x_1 = 1$ ó 2 ; donde el o los grupos aminosililo pueden unirse a cualquiera de los dos anillos bencénicos, varios grupos aminosililo pueden ser diferentes entre sí, y el o los grupos R^{5b} pueden enlazarse con cualquiera de los dos anillos bencénicos.

En una realización preferida, cada R° se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_5 y arilo C_6 ; cada R^{1b} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_4 y arilo C_6 ; cada R^{2b} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_8 y alquilarilo C_7-C_{10} ; R^{3b} y R^{4b} son cada uno hidrógeno; cada R^{5b} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_4 ; R^{6b} se selecciona de entre metilo, etilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, fenilo y bencilo; $a_1 = 1$ o 2 , $b_1 = 0$ o 1 , $m_1 = 0$ y R^{1a} es metileno y $n_1 = 1, 2$ o 3 , $x_1 = 0$ o 1 , $y_1 = 1$ o 2 y $z_1 = 0$ o 1 ; y los restantes grupos y parámetros se definen como en la fórmula (8) anterior.

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

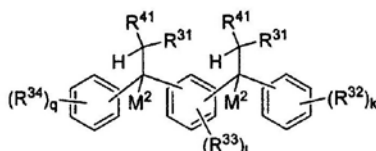
Alternativamente, un compuesto de la fórmula (9) puede usarse como iniciador de polimerización.



donde cada M^{1c} es litio; cada R^{1c} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_{100} y alqueno C_2-C_{100} , sustituidos opcionalmente por uno o más grupos arilo C_6-C_{12} y enlazados opcionalmente con el átomo de carbono C por hasta 25 unidades de monómeros seleccionadas de entre monómeros de dieno conjugados y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente butadieno, isopreno y estireno; cada R^{12c} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{10}), arilo (C_6-C_{12}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); cada Y^{1c} se selecciona independientemente de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{3c} , R^{4c} y R^{5c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), di alquilo (C_1-C_6) amina (sólo cuando Y^{1c} es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y, cuando Y^{1c} no es un átomo de silicio, $-SiR^{14c}R^{15c}R^{16c}$, donde R^{14c} , R^{15c} y R^{16c} se

- seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); n₃ y o₃ son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y n₃+o₃=1 cuando Y^{1c}=N, n₃=o₃=0 cuando Y^{1c}=S, y n₃+o₃=2 cuando Y^{1c}=Si; m₃ es un número entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3; K se selecciona de entre nitrógeno y >C-H; cada E³ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y -Y^{3c}(R^{9c})(R^{10c})₃(R^{11c})₃, donde Y^{3c} se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{9c}, R^{10c} y R^{11c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), dialquilo (C₁-C₆) amina (sólo cuando Y^{3c} es un átomo de silicio), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈), y, cuando Y^{3c} no es un átomo de silicio, -SiR^{20c}R^{21c}R^{22c}, donde R^{20c}, R^{21c} y R^{22c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); t₃ y u₃ son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y t₃+u₃=1 cuando Y^{3c}=N, t₃=u₃=0 cuando Y^{3c}=S, y t₃+u₃=2 cuando Y^{3c}=Si; s₃ es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; cada F³ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈), y -Y^{2c}(R^{6c})(R^{7c})₃(R^{8c})₃, donde Y^{2c} se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{6c}, R^{7c} y R^{8c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), di(alquilo C₁-C₆) amina (sólo cuando Y^{2c} es un átomo de silicio), arilo (C₆-C₁₈), alquilarilo (C₇-C₁₈) y, cuando Y^{2c} no es un átomo de silicio, -SiR^{17c}R^{18c}R^{19c}, donde R^{17c}, R^{18c} y R^{19c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y alquilarilo (C₇-C₁₈); q₃ y r₃ son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y q₃+r₃=1 cuando Y^{2c}=N, q₃=r₃=0 cuando Y^{2c}=S, y q₃+r₃=2 cuando Y^{2c}=Si; y p₃ es un número entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3.
- 20 En una realización preferida, cada R^{1c} es el mismo seleccionado de entre alquilo (C₁-C₁₀); cada R^{12c} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₀), preferentemente hidrógeno; R^{3c}, R^{4c} y R^{5c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y^{1c} no es un átomo de silicio, -SiR^{14c}R^{15c}R^{16c}, donde R^{14c}, R^{15c} y R^{16c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈); cada E₃ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈); cada F₃ se selecciona independientemente de entre -Y^{2c}(R^{6c})(R^{7c})₃(R^{8c})₃, donde R^{6c}, R^{7c} y R^{8c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈) y, cuando Y^{2c} no es un átomo de silicio, -SiR^{17c}R^{18c}R^{19c}, donde R^{17c}, R^{18c} y R^{19c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₈); p₃ es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; y los restantes grupos y parámetros son tal como se define anteriormente para la fórmula (9).
- 30 Los iniciadores de polimerización de la fórmula (9) y sus preparaciones se describen en el documento PCT/EP2013/065399, que se incorpora en su totalidad como referencia.

Alternativamente, puede usarse un iniciador de polimerización de la fórmula (10).

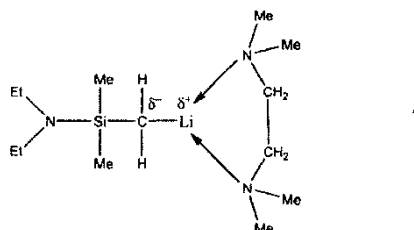


fórmula (10),

- 35 donde cada R³¹ se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₀), arilo (C₆-C₁₂) y alquilarilo (C₇-C₁₈); cada R³², R³³ y R³⁴ se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₈) y alcoxi (C₁-C₁₈); cada R⁴¹ se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₀₀) y alquilarilo (C₇-C₁₈), donde cada R⁴¹ está sustituido opcionalmente por de uno a tres grupos arilo (C₆-C₁₂) y está unido opcionalmente a la cadena principal de la fórmula (10) por medio de una cadena de oligómeros compuesta por hasta 25 unidades de monómeros seleccionadas de entre dienos conjugados, especialmente 1,3-butadieno e isopreno, y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente estireno y divinilbenceno; M² es litio; y k, 1 y q son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1, 2 y 3.
- 40 En una realización preferida, R⁴¹ se selecciona de entre alquilo (C₁-C₁₀); cada R³¹ se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₀), preferentemente hidrógeno; R³² y R³⁴ son idénticos y se seleccionan de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); y cada R³³ se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈).
- 50 Los iniciadores de polimerización de la fórmula (10), tal como se describe anteriormente, se describen en más detalle en la solicitud EP n. ° 15151112.8 que se incorpora en su totalidad como referencia.

Con la máxima preferencia, se usa n-butil-litio, sec-butil-litio, o un compuesto de la fórmula (6) o fórmula (7), en particular

55



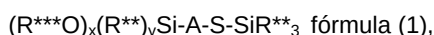
Los iniciadores anteriores pueden usarse en solitario o en combinación como una mezcla de dos o más tipos diferentes.

5

Modificación

En las realizaciones tercera y cuarta para el componente (a), tal como se describe anteriormente, se realiza una etapa adicional (II) de reacción de modificación (o funcionalización) con al menos un compuesto de la fórmula (1) a

10 (3) y/o la fórmula (11) a (15), tal como se define más adelante.



donde cada uno de R^{**} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_{16} o alquilarilo; R^{***} se selecciona
 15 independientemente de entre alquilo C_1-C_4 ; A se selecciona de entre arilo C_6-C_{18} , alquilarilo C_7-C_{50} , alquilo C_1-C_{50} y dialquileter C_2-C_{50} ; y opcionalmente R^{**} , R^{***} , o A pueden sustituirse independientemente por uno o más seleccionados de entre alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , arilo C_6-C_{12} , alquilarilo C_7-C_{16} , di(hidrocarbilo C_1-C_7)amino, bis(tri(alquilo C_1-C_{12})silo)amino, tris(hidrocarbilo C_1-C_7)silo y tioalquilo C_1-C_{12} ; x es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; y es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; siempre que $x + y = 3$. Más preferentemente,
 20 cada uno de R^{***} se seleccionan independientemente de entre metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo o terc-butilo; cada uno de R^{**} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{12} o aralquilo C_7-C_{10} ; y A es $-(CH_2)_N$ donde N es un número entero seleccionado de entre 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

Los ejemplos preferidos de compuestos representados por la fórmula (1) como agente o agentes de modificación
 25 incluyen, sin limitación, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_2tBu$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_2tBu$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2tBu$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2tBu$, $(MeO)_3Si-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(EtO)_3Si-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_3Si-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_3Si-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-SSiMe_2tBu$, $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-SSiMe_2tBu$, $(MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(EtO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(MeO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(EtO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(PrO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(BuO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiMe_3$, $(MeO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_2MeSi-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_2MeSi-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_2MeSi-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_2MeSi-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(EtO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(PrO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(BuO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_3$, $(MeO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(EtO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(PrO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(BuO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(MeO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(EtO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_2MeSi-CH_2-S-SiEt_3$, $(EtO)_2MeSi-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_2MeSi-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_2MeSi-CH_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(EtO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(EtO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(PrO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(BuO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiEt_3$, $(MeO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiMe_2tBu$, $(EtO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_2MeSi-(CH_2)_3-S-SiMe_2tBu$, $(MeO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiMe_2tBu$, $(EtO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_2MeSi-(CH_2)_2-S-SiMe_2tBu$, $(MeO)_2MeSi-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(EtO)_2MeSi-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_2MeSi-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_2MeSi-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(MeO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-SSiMe_2tBu$, $(EtO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_2MeSi-CH_2-CMe_2-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(MeO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(EtO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(PrO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_2tBu$, $(BuO)_2MeSi-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-SiMe_2tBu$.

(EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu.

25 Con la máxima preferencia, el compuesto de sulfanilsilano de la fórmula (1) se selecciona de entre $(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{MeO})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{tBu}$ y mezclas de los mismos.

Alternativamente, puede usarse un compuesto de la fórmula (2).

30 $((R^1O)_{x2'}(R^2)_{y2'}Si-R^3-S)_{s2'}M^*(R^4)_{t2'}(X^*)_{u2'}$ fórmula (2),

donde M* es silicio o estaño; x_{2'} es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; y_{2'} es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; donde x_{2'}+y_{2'} = 3; s_{2'} es un número entero seleccionado de entre 2, 3 y 4; t_{2'} es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; u_{2'} es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; donde s_{2'} + t_{2'} + u_{2'} = 4; R¹ se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₆); R² se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), alquilarilo (C₇-C₁₆) y arilalquilo (C₇-C₁₆); R³ es al menos divalente y se selecciona independientemente de entre alquilo (C₁-C₁₆), alquilarilalquilo (C₈-C₁₆), arilalquilo (C₇-C₁₆) y alquilarilo (C₇-C₁₆), y cada grupo puede sustituirse por uno o más de los grupos siguientes: grupo amina terciaria, grupo sililo, grupo aralquilo (C₇-C₁₈) y grupo arilo (C₆-C₁₈);

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

En una realización preferida, M* es un átomo de silicio; R³ es divalente y es alquilo (C₁-C₁₆); X* es -OR^{5*}, donde R^{5*} se selecciona de entre alquilo (C₁-C₄); R¹, R² y R⁴ se seleccionan independientemente de entre alquilo (C₁-C₄); s₂' y t₂' son cada 2 y u₂' es 0; y x₂' es 2 e y₂' es 1; y los restantes grupos y parámetros son tal como se define para la fórmula (2).

Las especies preferidas específicas del agente de modificación de sulfuro de silano de la presente invención incluyen los siguientes compuestos y sus aductos de base de Lewis correspondientes:

(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si- (CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (Pro)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr), (Pro)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃, (Pro)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (Pro)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (Pro)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (Pro)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-

[illegible]

- Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-
 Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-
 Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-
 Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-
 5 Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-
 Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-
 Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-
 Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-
 Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-
 10 Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-
 CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-
 S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)
 15 ₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-
 CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-
 CH₂-CMe₂-CH₂-SSn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-
 Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-
 C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-
 20 C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)
₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-
 CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me) y/o (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-
 Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me).

25 Los compuestos modificados de la fórmula (2), tal como se describe anteriormente, se describen en más detalle en el documento WO-2014/040639 que se incorpora en su totalidad como referencia.

En otra realización, puede usarse un compuesto de la fórmula (3) para la etapa de modificación (II).

- 30 $(R_I)_{x1'} (R_{II})_{y1'} \text{Si-R}_{IV}\text{-S-E}$ fórmula (3),

donde R_I y R_{II} se seleccionan independientemente de entre alquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₄, siempre que al menos uno de entre R_I y R_{II} son alcoxi C₁-C₄; x1' es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; y1' es un número entero

- 35 seleccionado de entre 0, 1 y 2;

R_{IV} se selecciona de entre alquilo C₁-C₈; y E es R_V o de la fórmula (3a):



- 40 donde R_V es alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂, alquilarilo C₇-C₁₆ o arilalquilo C₇-C₁₆.

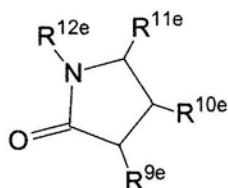
Preferentemente, en la fórmula (3), cada uno de R_I y R_{II} son independientemente alcoxi C₁-C₈; R_{IV} se selecciona de entre alquilo C₁-C₄; y E tiene la fórmula (3a).

- 45 Los compuestos descritos anteriormente de la fórmula (3) se describen en más detalle en el documento EP-2 596 963-B1 que se incorpora en su totalidad como referencia.

En una realización alternativa, pueden usarse uno o más compuestos de la fórmula (11) a (15), tal como se define más adelante, para la etapa de modificación (II).

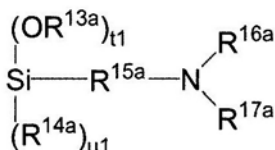
- 50
$$\begin{array}{c} (\text{OR}^{1d})_{r4} \\ | \\ \text{Si}-\text{R}^{3d}-\text{S}-\text{Z}^d \\ | \\ (\text{R}^{2d})_{s4} \end{array} \quad \text{fórmula (11)},$$

donde cada R^{1d} se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}); cada R^{2d} se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); R^{3d} se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}) divalente, arilo (C_6-C_{18}) divalente, aralquilo (C_7-C_{18}) divalente y $-R^{4d}-O-R^{5d}-$, donde R^{4d} y R^{5d} se seleccionan independientemente de entre alquilo (C_1-C_6) divalente; y Z^d se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}), aralquilo (C_7-C_{18}), $(C=S)-S-R^{6d}$, donde R^{6d} se selecciona de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}) y $-M^{1d}(R^{7d})_{c4}(R^{8d})_{d4}$, donde M^{1d} es silicio o estaño, cada R^{7d} se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); cada R^{8d} se selecciona independientemente de entre $-S-R^{3d}-Si(OR^{1d})_{r4}(R^{2d})_{s4}$, donde R^{1d} , R^{2d} y R^{3d} son tal como se define anteriormente, r_4 es un número entero seleccionado independientemente de entre 1, 2 y 3 y s_4 es un número entero seleccionado independientemente de entre 0, 1 y 2, con $r_4 + s_4 = 3$; c_4 es un número entero seleccionado independientemente de entre 2 y 3; d_4 es un número entero seleccionado independientemente de entre 0 y 1; y $c_4 + d_4 = 3$;

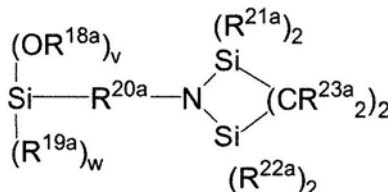


fórmula (12),

donde R^{9e} , R^{10e} , R^{11e} y R^{12e} se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) y aralquilo (C_7-C_{16}), preferentemente N-metil-pirrolidona;

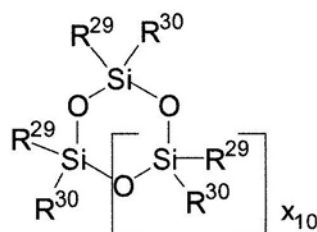


fórmula (13)



fórmula (14),

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



fórmula (15),

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

5

Condiciones para modificación

En la etapa de modificación (II) para la producción de componente (a), puede añadirse uno o más compuestos de modificación de la fórmula (1) a (3) o la fórmula (11) a (15), tal como se define anteriormente, al polímero activo en una cantidad tal que la razón molar es de 0,05 o más, preferentemente de 0,1 o más, más preferentemente de 0,15 o más.

Los compuestos de modificación representados por la fórmula (1) a (3) o la fórmula (11) a (15) se añaden preferentemente a conversión completa o casi completa del o los monómeros para polimerización, preferentemente a una velocidad de conversión de la polimerización aniónica de más del 85 % en peso, basándose en la cantidad de monómeros proporcionados. Las expresiones "cantidad de monómeros proporcionados", "cantidad de monómeros cargados" o términos similares, tal como se usa en la presente memoria, se refieren a la cantidad de monómeros proporcionados en el procedimiento de polimerización. En una realización preferida, la tasa de conversión es al menos del 92,0 % en peso, preferentemente superior al 94,0 % en peso basándose en la cantidad de monómeros proporcionados. El término "conversión de monómeros", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la conversión de monómeros (por ejemplo, la conversión acumulada de estireno y 1,3-butadieno) determinada, por ejemplo, en la salida de un reactor de polimerización dado.

Preferentemente, una cantidad sustancial de los extremos de la cadena de polímeros activos no se termina antes de la reacción con el compuesto de modificación, es decir, los extremos de la cadena de polímeros activos están presentes y son capaces de reaccionar con el compuesto de modificación representado por la fórmula (1) a la fórmula (3) así como por la fórmula (11) a (15) en una reacción de modificación de extremos de cadenas de polímeros. Puede ser beneficioso cambiar los extremos de cadenas de polímeros por extremos de cadenas de dieno antes de la carga de los compuestos de modificación con la adición de pequeñas cantidades del monómero de dieno conjugado, tal como 1,3-butadieno. En el curso de la reacción de modificación, una o más cadenas de polímeros pueden reaccionar con dichos compuestos de modificación.

Así, la reacción de modificación que usa un compuesto representado por la fórmula (1) a (3) y/o la fórmula (11) a (15), tal como se describe anteriormente, produce polímeros elastoméricos modificados o funcionalizados. En una realización, estos polímeros elastoméricos tienen un grado de modificación (% en moles de extremos de cadena modificados, basándose en el número total de macromoléculas producidas) del 20 % o más, preferentemente del 50 % o más, con la máxima preferencia del 80% o más.

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

En general, debe entenderse que los términos "modificación" o "funcionalización" pueden usarse indistintamente.

45

Compuestos aleatorizadores

Los compuestos aleatorizadores como se conocen convencionalmente en la técnica (también conocidos como 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 enlaces de vinilo) de la parte de dieno conjugado del polímero y/o de ajustar la distribución de cualquier monómero de α -olefina en la cadena de

50

polímeros. Puede usarse una combinación de dos o más compuestos aleatorizadores.

Los compuestos aleatorizadores útiles en la invención se ilustran generalmente mediante compuestos de base 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 dietílico de etilenglicol, éter dibutílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de propilenglicol, éter dietílico de propilenglicol, éter dibutílico de propilenglicol, 2-(2-etoxietoxi)-2-metilpropano, 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, α-metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano, y aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, dipiperidinoetano, éter metílico de N,N-dietiletanolamina, éter etílico de N,N-dietiletanolamina, N,N-dietiletanolamina y dimetil-N,N-tetrahidrofurfurilamina. Los ejemplos de compuestos aleatorizadores preferidos se identifican en el documento WO-2009/148.932, que se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad.

Además, pueden usarse también compuestos de potasio como aleatorizador para conseguir una incorporación definida del monómero de α-olefina (vinilo) en la cadena de polímero. Los compuestos de potasio adecuados pueden seleccionarse de entre los grupos de alcoholatos de potasio, sulfonatos de potasio, carboxilatos de potasio. Los Ejemplos incluyen t-butilato de potasio, t-amilato de potasio, nonilfenolato de potasio, 3,7-dimetil-3-octilato de potasio, dodecibencenosulfonato de potasio, naftalenosulfonato de potasio, estearato de potasio, decanoato de potasio y/o naftoato de potasio.

El compuesto aleatorizador se añadirá normalmente en una razón 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.

Estabilizadores

Pueden añadirse opcionalmente uno o más estabilizadores ("antioxidantes") al polímero después de la terminación del proceso de polimerización para impedir la degradación del polímero elastomérico por oxígeno molecular. Normalmente se usan antioxidantes basados en fenoles con impedimento estérico, tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 6,6'-metilénbis(2-terc-butil-4-metilfenol), propionato de isooctil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), hexametilénbis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato], propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), propionato de isotridecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno, 2,2'-etilidenobis-(4,6-di-terc-butilfenol), tetrakis[metilén-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-terc-pentilfenil)etil]-4,6-di-terc-pentilfenilo y acrilato de 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo, y antioxidantes basados en tioésteres, tales como 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol y pentaeritrol tetrakis(3-lauriltiopropionato). 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.

Estructura del polímero elastomérico

En una realización, el polímero elastomérico (a) es así un homopolímero que puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de dienos conjugados, preferentemente 1,3-butadieno o isopreno.

En otra realización, el polímero elastomérico (a) es un copolímero o terc-polímero de bloque o aleatorio que puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, preferentemente 1,3-butadieno o isopreno, con al menos un monómero de α-olefina, preferentemente con estireno y/o divinilbenceno.

Así, el polímero elastomérico (a) en la mezcla de polímeros es preferentemente un polímero de butadieno o un copolímero de estireno-butadieno (abreviado en la presente memoria como SBR) o un terc-polímero de estireno-divinilbenceno-butadieno.

En una realización alternativa, el polímero elastomérico (a) es así un homopolímero que puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de dienos conjugados, preferentemente 1,3-butadieno o isopreno, y (II) modificación de las cadenas de homopolímero obtenidas en (I) por adición y reacción de uno o más compuestos representados por la fórmula (1) a (3) así como por la fórmula (11) a (15), tal como se define anteriormente.

En otra realización alternativa, el polímero elastomérico (a) es un copolímero o terc-polímero de bloque o aleatorio que puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, preferentemente 1,3-butadieno o isopreno, con al menos un monómero de α -olefina, preferentemente con estireno y/o divinilbenceno, y (II) modificación de las cadenas de terc-polímeros o copolímeros de bloque o aleatorios obtenidas en (I) por adición y reacción de al menos uno o más compuestos representados por la fórmula (1) a (3) así como por la fórmula (11) a (15), tal como se define anteriormente.

Con la máxima preferencia, el polímero elastomérico (a) es un copolímero de estireno-butadieno (abreviado en la presente memoria como SBR), un (homo)polímero de butadieno (abreviado en la presente memoria como BR) o un SBR o BR modificado, tal como se describe anteriormente.

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

El polímero elastomérico (a), tal como un copolímero de estireno-butadieno o un SBR modificado, tiene además un peso molecular medio en peso (abreviado en la presente memoria como M_w) en el intervalo de 500.000 a 3.000.000 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 600.000 a 1.500.000 g/mol, con la máxima preferencia en el intervalo de 800.000 a 1.100.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaño (abreviado en la presente memoria como SEC) y convertido a equivalentes de poliestireno.

Los valores de M_n y M_w situados por debajo de los intervalos indicados conducen a una viscosidad de Mooney menos beneficiosa, mayor flujo en frío y una mayor resistencia a la rodadura después de la formación de compuesto y la vulcanización de la mezcla de polímeros, tal como se define en las reivindicaciones. Por el contrario, los valores M_n y M_w situados por encima de los intervalos indicados producen una capacidad de procesamiento degradada tanto del polímero elastomérico (a) en sí como de la mezcla de polímeros, tal como se define en la reivindicación 1 y se describe anteriormente.

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

La relación de peso entre la α -olefina, tal como estireno, y el dieno, tal como 1,3-butadieno o isopreno, en el polímero elastomérico (a), tal como se define anteriormente, está preferentemente en el intervalo de menos del 50 % en peso, más preferentemente menos del 48 % en peso, con la máxima preferencia menos del 45 % en peso.

En una realización, el contenido de α -olefina, tal como estireno, del polímero elastomérico (a), tal como se define anteriormente, está comprendido entre el 0 y el 30 % en peso. En otra realización, el contenido de α -olefina, tal como estireno, del polímero elastomérico (a), tal como se define anteriormente, está comprendido entre el 30 y el 45 % en peso. El término "contenido de α -olefina" o "contenido de estireno", tal como se usa en la presente memoria, se refiere al porcentaje en masa (o peso) de α -olefina o estireno en el polímero elastomérico (a), basándose en el peso total del polímero elastomérico.

En una realización, el contenido de vinilo del polímero elastomérico (a) es preferentemente del 5 al 80% en peso. El término "contenido de vinilo", tal como se usa en la presente memoria, se refiere al porcentaje en masa (peso) del al menos un dieno, tal como por ejemplo 1,3-butadieno y/o isopreno, que se incorpora en la cadena de polímero del polímero elastomérico (a) en la posición 1,2- y en la posición 1,2- o 3,4, respectivamente, y se basa en la parte de dieno, por ejemplo butadieno y/o isopreno (cantidad total de dieno polimerizado) en el polímero elastomérico. En una realización más preferida, el contenido de vinilo está comprendido entre el 8 y el 65% en peso.

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

Se prefiere adicionalmente que el polímero elastomérico (a) en la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención tenga una temperatura de transición vítrea (abreviado en la presente memoria como T_g) de -95°C a 5°C , medido por DSC (véanse los procedimientos de ensayo más adelante).

60 Componente (b) - un polímero de hidrocarburos aromáticos que tiene un peso molecular bajo

Un "polímero de hidrocarburos aromáticos" de acuerdo con la invención es un polímero, que puede obtenerse por polimerización de al menos un monómero aromático de acuerdo con procedimientos estándar.

- 5 La reacción de polimerización puede seleccionarse de entre polimerización de radicales, polimerización aniónica o polimerización catiónica.

Los ejemplos adecuados de monómero aromáticos para la preparación del polímero de hidrocarburos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, estireno y sus derivados, lo que incluye, sin limitación, estirenos sustituidos con alquilo

- 10 C₁₋₄, tales como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno y estilbena, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, éter (4-vinilbencil)dimetilaminoetilico, N,N-dimetilaminoetilrestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno y sus derivados, cumarona, indeno y/o mezclas de los mismos. Con la máxima preferencia, se usa estireno, α -metilestireno, divinilbenceno o una combinación de los mismos.

- 15 Preferentemente, el polímero de hidrocarburos aromáticos se prepara por un procedimiento de polimerización aniónica en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico.

- 20 En la condición o condiciones específicas para una reacción de polimerización aniónica, se hace referencia a la reacción de polimerización (I) descrita anteriormente para la preparación del componente (a). Así, la condición o condiciones aplicadas para la preparación del componente (b) son normalmente las mismas que se describen anteriormente para el polímero elastomérico, es decir, el componente (a) (véase también el documento WO-2009/148932).

- 25 Con la máxima preferencia, el iniciador de polimerización para la polimerización aniónica del componente (b) se selecciona de entre N-butil-litio, y sec-butil-litio, la temperatura de reacción es preferentemente superior a 0° C, más preferentemente superior a 10° C, y con la máxima preferencia superior a 20° C, y el disolvente se selecciona de entre ciclohexano, tolueno, buteno, butano y combinaciones de los mismos. Con la máxima preferencia, se usa un compuesto aleatorizador (también conocido como compuesto coordinador polar o agente polar), tal como éter 2,2-ditetrahidrofúrico (DTHFP), o N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA).

Preferentemente, el polímero de hidrocarburos aromáticos (b) en la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención es un polímero de poliestireno. También es posible usar resinas con base de petróleo o resinas de cumarona-indeno, si el peso molecular y la T_g están en el intervalo definido (véase más adelante).

- 35 La cantidad de componente (b) en la mezcla de polímeros, tal como se define en la reivindicación 1, está en el intervalo del 4 al 35 % en peso, más preferentemente del 10 al 30% en peso, con la máxima preferencia del 13 al 25 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de polímeros.

- 40 El polímero de hidrocarburos aromáticos (b) tiene un peso molecular medio en número (abreviado en la presente memoria como M_n) en el intervalo de 250 a 1.500 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 400 a 1.400 g/mol, con la máxima preferencia en el intervalo de 700 a 1.350 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaño (abreviado en la presente memoria como SEC) y convertido a equivalentes de poliestireno.

- 45 El polímero de hidrocarburos aromáticos (b) tiene además un peso molecular medio en peso (abreviado en la presente memoria como M_w) en el intervalo de 350 a 2.500 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 600 a 2.000 g/mol, con la máxima preferencia en el intervalo de 800 a 1.700 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaño (abreviado en la presente memoria como SEC) y convertido a equivalentes de poliestireno.

- 50 En otras palabras, el componente de polímero de hidrocarburos aromáticos (b) debe tener un peso molecular bajo, tal como se define anteriormente.

En la mezcla de polímeros, el componente de polímero de hidrocarburos aromáticos (b) puede tener una temperatura de transición vítrea (abreviado en la presente memoria como T_g) de -15° C a 30° C, medido por DSC

- 55 (véanse procedimientos de ensayo más adelante).

Componente (c) – un aceite de proceso (convencional) presente opcionalmente que tiene un peso molecular bajo

- 60 El componente (c) de la mezcla de polímeros, tal como se define en la reivindicación 1, está presente opcionalmente

y corresponde a uno o más aceites de proceso, que son también conocidos como ablandadores.

La cantidad de componente (c) en la mezcla de polímeros, si está presente, se encuentra en el intervalo del 0 al 13 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de polímeros. Si se usa una cantidad de componente (c) superior, los atributos de parámetros de los vulcanizados reticulados, que comprenden la mezcla de polímeros, tal como se define en la presente memoria, especialmente la resistencia a la abrasión y el agarre de la mezcla de polímeros/composición de polímeros se deterioran, tal como se muestra en los ejemplos.

- Para los ejemplos representativos y la clasificación de los aceites de proceso, se hace referencia a la solicitud de patente internacional nº PCT/US09/045553 y la solicitud de patente de EE.UU. nº 2005/0159513, cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad. Los aceites de proceso representativos incluyen, pero no se limitan a, MES (solvato de extracción suave), TDAE (extracto aromático de destilado tratado), RAE (extracto aromático residual) lo que incluye, sin limitación, TRAE y S-RAE, DAE que incluye T-DAE y NAP (aceites nafténicos ligeros y pesados), que incluyen, pero no se limitan a, Nyltex 4700, Nyltex 8450, Nyltex 5450, Nyltex 832, Tufflo 2000 y Tufflo 1200. Además, como aceites de proceso pueden usarse aceites naturales, que incluyen, pero no se limitan a, aceites vegetales. Los aceites representativos incluyen también variaciones funcionalizadas de los aceites mencionados anteriormente, en particular aceites epoxidizados o hidroxilados. Los aceites de proceso mencionados anteriormente comprenden diferentes concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, parafinicos, nafténicos y aromáticos, y tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. Los tipos de aceite mencionados anteriormente han sido caracterizados (Kautschuk Gummi Kunststoffe, vol. 52, páginas 799-805). En realizaciones preferidas, se usan MES, RAE y/o TDAE como aceites de proceso (convencionales).

Preparación de la mezcla de polímeros

- La mezcla de polímeros de acuerdo con la invención se prepara en solución bien por polimerización *in situ* de los dos componentes (a) y (b), es decir, el polímero elastomérico (a) así como el polímero de hidrocarburos aromáticos (b), tal como se describe anteriormente, en el mismo proceso o bien por mezclado de las soluciones de polímeros respectivas, tal como se obtiene después de la reacción de polimerización (que incluye la reacción de modificación, si fuera aplicable) de los componentes correspondientes, es decir, el polímero elastomérico (a) así como el polímero de hidrocarburos aromáticos (b), tal como se describe anteriormente. El o los aceites de proceso opcionales (c), si se usan, se mezclan a continuación en la solución de polímero obtenida, que contiene el polímero elastomérico (a) así como el polímero de hidrocarburos aromáticos (b).

Las cantidades de cada componente son tal como se define en la reivindicación 1.

- A continuación, se recupera la mezcla de polímeros de la solución de mezcla de polímeros como se conoce en general y se usa a escala industrial para la producción de caucho, por ejemplo, por medio de arrastre con vapor a una temperatura elevada, preferentemente de aproximadamente 100 °C, seguido por una etapa de eliminación del agua corriente y secado a temperaturas elevadas.

Mezclas específicas de polímeros de acuerdo con la invención

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

- En una primera realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico, y (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, preferentemente un polímero de poliestireno; donde el polímero elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-1) al menos un monómero de dieno conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico; donde el polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros.
- En una segunda realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico, y (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, preferentemente un polímero de poliestireno; donde el polímero elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-2) al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefinas en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico; donde el polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a

3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros.

- 5 En una tercera realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico, y (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, preferentemente un polímero de poliestireno; donde el polímero elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-1) al menos un monómero de dieno conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (II) modificación de los extremos de la cadena de polímeros obtenida en (I) por adición y
10 reacción de al menos un compuesto representado por la fórmula (1) a la fórmula (3) y/o la fórmula (11) a la fórmula (15), tal como se define en la reivindicación 1; donde el polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) se basan
15 en el peso total de la mezcla de polímeros.

- En una cuarta realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico, preferentemente un polímero de estireno-butadieno, y (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, preferentemente un polímero de poliestireno; donde el polímero
20 elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-2) al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefinas en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (II) modificación de los extremos de la cadena de polímeros obtenida en (I) por adición y reacción de al menos un compuesto representado por la fórmula (1) a la fórmula (3) y/o la fórmula (11) a la fórmula (15), tal como se define en la reivindicación 1; donde el polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a
25 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500 g/mol, y donde las cantidades de los componentes (a) y (b) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros.

- 30 En una quinta realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico, (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, preferentemente un polímero de poliestireno, y (c) del 0 al 13 % en peso de uno o más aceites de proceso; donde el polímero elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-1) al menos un monómero de dieno conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico; donde el polímero elastomérico
35 (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros.

- 40 En una sexta realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico, (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, preferentemente un polímero de poliestireno, y (c) del 0 al 13 % en peso de uno o más aceites de proceso; donde el polímero elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-2) al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefinas en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente
45 orgánico; donde el polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500 g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros.

- 50 En una séptima realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico, (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, preferentemente un polímero de poliestireno, y (c) del 0 al 13 % en peso de uno o más aceites de proceso; donde el polímero elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-1) al menos un monómero de dieno conjugado en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (II) modificación de los
55 extremos de la cadena de polímeros obtenida en (I) por adición y reacción de al menos un compuesto representado por la fórmula (1) a la fórmula (3) y/o la fórmula (11) a la fórmula (15), tal como se define en la reivindicación 1; donde el polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso
60 molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500

g/mol; y donde las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros.

En una octava realización, la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención consiste en (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico, preferentemente un polímero de estireno-butadieno, (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, preferentemente un polímero de poliestireno, y (c) del 0 al 13% en peso de uno o más aceites de proceso; donde el polímero elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica de (I-2) al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefinas en presencia de un iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, y (II) modificación de los extremos de la cadena de polímeros obtenida en (I) por adición y reacción de al menos un compuesto representado por la fórmula (1) a la fórmula (3) y/o la fórmula (11) a la fórmula (15), tal como se define en la reivindicación 1; donde el polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol; donde el segundo polímero (b) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500 g/mol, y donde las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros.

15 **Composición de polímeros**

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

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

Los ejemplos de negro de carbón adecuados incluyen, sin limitación, los fabricados convencionalmente por un procedimiento en horno, por ejemplo, que tienen un área superficial específica de absorción de nitrógeno de 50-200 m^2/g y absorción de aceite DBP de 80-200 mL/100 gramos, tales como negro de carbón de la clase FEF, HAF, ISAF o SAF, y negro de carbón electroconductor. En algunas realizaciones, se usa negro de carbón de tipo de alta aglomeración. El negro de carbón se usa normalmente en una cantidad de 2 a 100 partes en peso, o 5 a 100 partes en peso, o 10 a 100 partes en peso, o 10 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

Los ejemplos de cargas adecuadas de sílice incluyen, sin limitación, sílice de proceso en húmedo, sílice de proceso en seco y sílice de tipo silicato sintética. La sílice con un diámetro de partícula pequeño y área superficial elevada muestra un alto efecto de refuerzo. La sílice de tipo alta aglomeración de pequeño diámetro (es decir, que tiene un área superficial grande y alta absorción de aceite) muestra una dispersabilidad excelente en la composición de polímeros, que produce una capacidad de procesamiento superior. Un diámetro de partícula medio de sílice en términos del diámetro de partícula primario puede ser de 5 a 60 nm, más preferentemente de 10 a 35 nm. El área superficial específica de las partículas de sílice (medido por el procedimiento BET) puede ser de 35 a 300 m^2/g . La sílice se usa normalmente en una cantidad de 10 a 150 partes en peso, o de 30 a 130 partes en peso, o de 50 a 130 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

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

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

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

En otra realización, la composición de polímeros que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la

invención puede comprender opcionalmente uno o más agentes de vulcanización (o agentes de reticulación). En la presente memoria los términos "agente de vulcanización" y "agente de reticulación" (o "vulcanización" y "reticulación", respectivamente) se usan indistintamente.

- 5 El azufre y los compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre, sistemas aceleradores de azufre y peróxidos son los agentes de vulcanización más comunes. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre incluyen, pero no se limitan a, ditiomorfolina (DTDM), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT). Los ejemplos de aceleradores de azufre incluyen, pero no se limitan a, derivados de amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehído-amina, tiazoles, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Los ejemplos de peróxidos usados como agentes de vulcanización incluyen, pero no se limitan a, di-*terc*-butilperóxidos, di-(*terc*-butil-peroxi-trimetilciclohexano), di-(*terc*-butil-peroxi-isopropil)benceno, dicloro-benzoilperóxido, dicumilperóxidos, *terc*-butilcumil-peróxido, dimetil-di(*terc*-butil-peroxi)hexano y dimetil-di(*terc*-butil-peroxi)hexino y butil-di(*terc*-butil-peroxi)valerato (Polymer Handbook, SGF, The Swedish Institution of Polymer Technology 2000).
- 10 Pueden encontrarse otros ejemplos e información adicional en relación con agentes de vulcanización en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3ª Ed., (Wiley Interscience, N.Y. 1982), volumen 20, pág. 365-468, (específicamente "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" pág. 390-402).

- Además, la composición de polímeros que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención puede incluir también hasta el 10% en peso de uno o más aceites de proceso, basándose en el peso total de la composición de polímeros. El o los aceites de proceso ya se han descrito anteriormente.

- Un acelerador de vulcanización de tipo sulfenoamida, de tipo guanidina o de tipo tiuram puede usarse junto con un agente de vulcanización, según se necesite. Pueden añadirse opcionalmente otros aditivos tales como blanco de cinc, productos auxiliares de vulcanización, agentes de prevención de envejecimiento, adyuvantes de procesamiento, y similares. Un agente de vulcanización se añade normalmente a la composición de polímeros en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso y, en algunas realizaciones preferidas, de 1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Se proporcionan ejemplos de aceleradores de vulcanización, y la cantidad de acelerador añadida con respecto al polímero total, en la solicitud de patente internacional nº WO-2009/148932. Los sistemas de acelerador de azufre pueden comprender o no óxido de cinc. Preferentemente, se aplica óxido de cinc como componente del sistema de acelerador de azufre.

- En algunas realizaciones, puede añadirse un agente de copulación de silano (usado para compatibilización de polímero y cargas) a la composición de polímeros que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención y sílice, silicato estratificado (tal como magadiíta) o carga de fase dual de carbono-sílice. La cantidad típica de un agente de copulación de silano añadido es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso y, en algunas realizaciones, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 partes en peso por 100 partes en peso de la cantidad total de sílice y/o carga de fase dual de carbono-sílice.

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

- (A) silanos bifuncionales que incluyen, sin limitación, Si 230 (EtO)₃Si(CH₂)₃Cl, Si 225 (EtO)₃SiCH=CH₂, A189 (EtO)₃Si(CH₂)₃SH, Si 69 [(EtO)₃Si(CH₂)₃S₂]₂, Si 264 (EtO)₃Si-(CH₂)₃SCN y Si 363 (EtO)Si((CH₂-CH₂O)₅(CH₂)₁₂CH₃)₂(CH₂)₃SH) (Evonic Industries AG); y
- 45 (B) silanos monofuncionales que incluyen, sin limitación, Si 203 (EtO)₃-Si-C₃H₇ y Si 208 (EtO)₃-Si-C₈H₁₇.

- Se proporcionan ejemplos adicionales de agentes de copulación de silano en la solicitud de patente internacional nº PCT/US2009/045.553, e incluyen, pero no se limitan a, tetrasulfuro de bis-(3-hidroxdimetilsilil-propilo), disulfuro de bis-(3-hidroxdimetilsilil-propilo), tetrasulfuro de bis-(2-hidroxdimetilsilil-etilo), disulfuro de bis-(2-hidroxdimetilsilil-etilo), tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propil-N,N-dimetiltiocarbamoilo y tetrasulfuro de 3-hidroxdimetilsilil-propilbenzotiazol.

Procedimiento para la preparación del polímero elastomérico reticulado

- En otro aspecto más, la presente invención así se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico reticulado, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes: (1) suministro de la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer aspecto de la invención o la composición de polímeros de acuerdo con el segundo aspecto de la invención; (2) adición de una o más cargas y opcionalmente al menos uno o más agentes de copulación con silano; y formación de compuesto de dicha mezcla; y (3) adición de un agente de vulcanización y

opcionalmente al menos uno o más aceleradores de vulcanización a la mezcla de etapa (2); y reticulación de dicha mezcla.

Las etapas (1) a (3) se refieren a la formación de compuesto de la mezcla de polímeros o la composición de polímeros, que comprende la mezcla de polímeros, de acuerdo con la invención y la vulcanización de la composición de polímeros, que comprende la mezcla de polímeros, y puede realizarse usando un equipo convencional formación de compuesto/vulcanización. La carga o cargas convencionales, el agente o los agentes de copulación de silano, el o los agentes de vulcanización y el o los aceleradores de vulcanización que se usarán en el procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico reticulado ya se han descrito anteriormente.

Polímero elastomérico reticulado, artículo y kit de polímero

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

Por otra parte, la presente invención se refiere a artículos, que comprenden (I.1) la composición de polímeros, que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención, o (I.2) dicho polímero elastomérico reticulado que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. En una realización preferida, el artículo de acuerdo con la presente invención es un neumático, una banda de rodamiento de neumático, una pared lateral de neumático, una cinta transportadora, una junta o un tubo flexible.

Por otra parte, la presente invención se refiere a un kit de polímeros, que comprende (II.1) la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención, o (II.2) la composición de polímeros de acuerdo con la invención.

25 DEFINICIONES

Los grupos alquilo tal como se definen en la presente memoria, 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.

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

Los grupos arilo, tal como se definen en la presente memoria, incluyen compuestos de fenilo y bifenilo. Los grupos arilo contienen preferentemente sólo un anillo aromático y con la máxima preferencia contienen un anillo aromático C₆, es decir, benceno.

Los grupos alquilarilo, tal como se define en la presente memoria, se refieren a una combinación de uno o más grupos arilo unidos con 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 sólo un anillo aromático y con la máxima preferencia contienen un anillo aromático C₆.

Un homopolímero o copolímero, tal como se define en la presente memoria, puede comprender una cantidad menor de un segundo o tercer monómero, tal como por ejemplo divinilbenceno, en el intervalo de hasta el 1% en peso, basándose en el peso total del polímero.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención y no deben entenderse como limitativos de la presente invención. "Temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aproximadamente 20° C. Todas las polimerizaciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno bajo exclusión de la humedad y el oxígeno.

55 Procedimientos de ensayo

Cromatografía de exclusión por tamaño

El peso molecular y la distribución de pesos moleculares del polímero se midieron cada uno usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) basándose en patrones de poliestireno. Cada muestra de polímero (9 a 11 mg) se

disolvió en tetrahidrofurano (10 mL) para formar una solución. La solución se filtró usando un filtro de 0,45 µm. Se suministró una muestra de 100 µL en una columna GPC (Hewlett Packard sistema 1100 con columnas 3 PLgel 10 µm MIXED-B). Como detector para el análisis del peso molecular se usó detección del índice de refracción. El peso molecular se calculó como poliestireno basándose en el calibrado con patrones de poliestireno EasiCal PS1 (Easy A y B) de Polymer Laboratories. Las cifras del peso molecular medio en número (M_n) y el peso molecular medio en peso (M_w) se suministran basándose en los patrones de poliestireno. La distribución de pesos moleculares se expresa como dispersidad $D = M_w/M_n$.

Análisis para medir la conversión de monómeros

10

La conversión de monómeros se determinó midiendo la concentración de sólidos (TSC) de la solución de polímero al final de la polimerización. El contenido de sólidos máximo se obtiene a una conversión al 100 % en peso del butadieno (m_{Bd}) y el estireno (m_{St}) cargados para el polímero final por $TSC_{\text{máx}} = (m_{Bd} + m_{St}) / (m_{Bd} + m_{St} + m_{\text{agente polar}} + m_{NBL} + m_{\text{ciclohexano}}) * 100 \%$. Se extrajo del reactor una muestra de solución de polímero comprendida entre aproximadamente 1 g y aproximadamente 10 g, dependiendo de la conversión de monómeros esperada, en un matraz Erlenmeyer de 200 mL lleno de etanol (50 mL). Se determinó el peso del matraz Erlenmeyer lleno antes del muestreo ("A") y después del muestreo ("B"). Se extrajo el polímero precipitado del etanol por filtrado en un filtro de papel pesado (papel de fibra de vidrio micro, φ 90 mm, MUNKTELL, peso "C"), secado a 140 °C, usando un analizador de humedad HR73 (Mettler-Toledo) hasta que se obtuvo una pérdida de masa de menos de 1 mg en 140 segundos. Finalmente, se aplicó un segundo periodo de secado usando desconexión a una pérdida de masa de menos de 1 mg en 90 segundos para obtener la masa final "D" de la muestra en seco en el filtro de papel. El contenido de polímero en la muestra se calculó como $TSC = (D-C)/(B-A) * 1.000$. La conversión final de los monómeros se calculó como $TSC/TSC_{\text{máx}} * 100 \%$.

25 *Medida de la temperatura (de transición) vítrea T_g*

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

30	Peso:	aprox. 10 - 12 mg;
	Recipiente de muestra:	bandejas de alúmina estándar;
	Intervalo de temperatura:	(-140...80)°C;
	Velocidad de calentamiento:	20 K/min;
	Velocidad de enfriamiento:	enfriamiento libre;
35	Gas de purga:	20 ml de Ar/min;
	Agente de enfriamiento:	nitrógeno líquido;
	Procedimiento de evaluación:	procedimiento de inflexión.

Cada muestra se midió al menos una vez. Las medidas contuvieron dos pasos de calentamiento. El segundo paso de calentamiento se usó para determinar la temperatura de transición vítrea.

RMN 1H

Se midió el contenido de vinilo y estireno total usando RMN 1H , de acuerdo con ISO 21561-2005, usando un espectrómetro de RMN IBRUKER Avance (400 MHz), y una sonda dual de 5 mm. Se usó $CDCl_3/TMS$ como disolvente en una proporción de pesos del 0,05 %: 99,95 %.

Medida de emisiones COV

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

Medida de las propiedades reológicas

55

Las medidas de 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 de curado, especialmente el tiempo hasta el curado (t_{95}). Los tiempos " t_{95} " son los tiempos respectivos necesarios para conseguir una conversión al 95% de la reacción de vulcanización.

60

Propiedades de compuestos vulcanizados

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

5 **Resistencia a la tracción y módulos**

La resistencia a la tracción y los módulos se midieron de acuerdo con ASTM D 412 en un Zwick Z010.

10 **Abrasión**

La abrasión DIN se midió de acuerdo con DIN 53516 (1987-06-01). Cuando mayor era el valor, menor era la resistencia al desgaste.

15 **Dureza Shore A y resiliencia al rebote**

La dureza Shore A (ASTM D 2240) y la resiliencia al rebote (ISO 4662) se midieron a 0 °C, t.a. y 60 °C.

Factor de pérdida tan δ

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

25 **Preparación de los polímeros**

Polímero A de alto peso molecular

Se realizaron cuatro lotes de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se añadió ciclohexano ($m_{\text{ciclohexano}} = 20.642 \text{ g}$) a un reactor de acero inoxidable de 40 L purgado con nitrógeno y sin aire. Se suministraron 1,3-butadieno ($m_{\text{Bd}} = 677 \text{ g}$), estireno ($m_{\text{st}} = 941 \text{ g}$) y TMEDA (agente polar, 4,72 mmol) en el reactor (TMEDA/n-butil-litio activo mol/mol = 1,12). Se calentó la mezcla hasta 55° C con agitación. Se valoraron las impurezas en el sistema por adición por pasos de n-butil-litio. Reconociendo el criterio de valoración, se inició la polimerización con la adición de una cantidad correspondiente al peso molecular objetivo de 540 kg/mol (n-butil-litio NBL 4,19 mmol de n-butil-litio (solución al 15% en ciclohexano) por medio de una bomba en 2 minutos. A continuación, comenzó la polimerización. La temperatura en el reactor aumentó a 85° C en un plazo de 30 minutos y a continuación se mantuvo constante a esta temperatura. Se cargó butadieno (677 g) durante 60 minutos a la mezcla de reacción empezando 15 minutos más tarde de la carga de n-butil-litio. Se cargó tetrametoxisilano 30 minutos más tarde como agente de copulación. Las cadenas de polímero activas restantes se terminaron 20 minutos más tarde por carga de metanol. Se introdujo 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol comercializado con la marca comercial IRGANOX 1520 (Ciba, 0,2 pcc) como antioxidante. Se mezclaron los cuatro lotes y se analizó el polímero resultante por GPC: $M_n = 659.617$, $M_w = 1.004.402$, $D = 1,52$. La microestructura y el contenido de bloque de estireno se midieron por RMN-1H. Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 39,6%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado sobre la fracción de butadieno) = 24,2%, parte de bloque de estireno inferior al 5% del estireno total. La T_g se midió como -31°C.

45 **Polímero B de alto peso molecular**

Se añadió ciclohexano seco (19.628 g) a un reactor de acero inoxidable de 40 L purgado con nitrógeno y sin aire. Se suministró 1,3-butadieno (2.269 g), estireno (617 g), tetrametiletildiamina (TMEDA) (32,44 mmol) y divinilbenceno (DVB) (1,644 mmol) en el reactor. Se calentó la mezcla hasta 40 °C con agitación. Se valoraron las impurezas en el sistema por adición por pasos de n-butil-litio. Reconociendo el criterio de valoración, se inició la polimerización con la adición de una cantidad correspondiente al peso molecular objetivo de 350 kg/mol (8,34 mmol de n-butil-litio (0,119 mol/kg de solución en ciclohexano) por medio de una bomba en 2 minutos. A continuación, comenzó la polimerización. La temperatura en el reactor aumentó a 60°C en 60 minutos y a continuación se mantuvo constante a esta temperatura. Se cargó 3-terc-butildimetilsililpropiltrimetoxisilano (2,19 mmol) 115 minutos más tarde como agente de copulación. Se añadió butadieno (46,7 g) 30 minutos más tarde y después se modificaron las cadenas de polímero activas restantes cargando 3-terc-butildimetilsililpropildimetoximetilsilano (5,89 mmol). Finalmente, se cargó metanol 30 minutos más tarde (41 g) y se introdujo 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol comercializado con la marca comercial IRGANOX 1520 (Ciba, 0,2 pcc) como antioxidante. El polímero resultante se analizó por GPC: $M_n = 581.830$, $M_w = 892.501$, $D = 1,53$. La microestructura y el contenido de bloques de estireno se midieron por RMN ^1H .

Se obtuvieron los siguientes resultados: estireno = 21,3%, vinilo (1,2-polibutadieno, calculado en la fracción de butadieno) = 64,3%; parte de bloque de estireno inferior al 1%. La T_g se calculó como -20,3°C.

Polímero C de bajo peso molecular

5

Se cargaron 4.665 g de ciclohexano, 70 g de éter 2,2-ditetrahidrofurfílico (DTHFP, agente polar), 517 g de estireno en un reactor de 10 l, y se calentó hasta 25 °C. Se valoraron las impurezas en el sistema por adición por pasos de n-butil-litio. Reconociendo el criterio de valoración, se inició la polimerización con la adición de 117 g de n-butil-litio (en forma de solución en ciclohexano, 3,137 mol/kg de solución). La temperatura de la mezcla de polimerización

10

aumentó debido al calor de polimerización a 40 °C en un plazo de 30 minutos. Las cadenas de polímero activas se terminaron con metanol. El peso molecular se determinó como equivalentes de poliestireno a M_n 1.357 g/mol y M_w 1.719 g/mol. La T_g se calculó como 23,5 °C.

Polímero D de bajo peso molecular

15

Se cargaron 4.599 g de ciclohexano, 97 g de DTHFP, 511 g de estireno en un reactor de 10 l, y se calentó hasta 25 °C. Se valoraron las impurezas en el sistema por adición por pasos de n-butil-litio. Reconociendo el criterio de valoración, se inició la polimerización con la adición de 163 g de n-butil-litio (en forma de solución en ciclohexano, 3.137 mol/kg de solución). La temperatura de la mezcla de polimerización aumentó debido al calor de polimerización

20

a 40 °C en un plazo de 30 minutos. Las cadenas de polímero activas se terminaron con metanol. El peso molecular se determinó como equivalentes de poliestireno a M_n 1.074 g/mol y M_w 1.452 g/mol. La T_g se calculó como 20,1 °C.

Polímero E de bajo peso molecular

25

Se cargaron 4.492 g de ciclohexano, 104 g de DTHFP, 176,5 g de n-butil-litio (en forma de solución en ciclohexano, 3.153 mol/kg de solución) se cargaron en un reactor de 10 l, y se calentó hasta 25 °C. Se cargaron 613,8 g de estireno durante 60 minutos para la polimerización del oligómero. La temperatura de la mezcla de polimerización aumentó debido al calor de polimerización a 40 °C en un plazo de 30 minutos. Las cadenas de polímero activas se terminaron con metanol después de 60 minutos más. El peso molecular se determinó como equivalentes de poliestireno a M_n 1.118 g/mol y M_w 1.233 g/mol. La T_g se calculó como 20,3 °C.

30

Polímero F de bajo peso molecular

35

Se cargaron 4.514 g de ciclohexano, 134 g de DTHFP, 228 g de n-butil-litio (en forma de solución en ciclohexano, 3.153 mol/kg de solución) en un reactor de 10 l, y se calentó hasta 25 °C. Se cargaron 503 g de estireno durante 60 minutos para la polimerización del oligómero. La temperatura de la mezcla de polimerización aumentó debido al calor de polimerización a 40 °C en un plazo de 30 minutos. Las cadenas de polímero activas se terminaron con metanol después de 60 minutos más. El peso molecular se determinó como equivalentes de poliestireno a M_n 796 g/mol y M_w 876 g/mol. La T_g se calculó como -1,6 °C.

40

Preparación de mezclas de polímeros

Las mezclas de polímeros de acuerdo con la presente invención se prepararon usando las soluciones de polímeros, tal como se describe anteriormente.

45

SSBR 1 (comparativo)

Se mezcló la solución de polímero del polímero A con aceite TDAE para obtener un polímero que consistía en el 77 % en peso de polímero A y el 23 % en peso de TDAE. A continuación, se recuperó el polímero a partir de la solución por medio de arrastre con vapor a 100 °C, se trituró en pequeños fragmentos y se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, los fragmentos de polímero se secaron en condiciones ambiente en aire hasta que se alcanzó un contenido de productos volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

50

SSBR 2 (comparativo)

55

Se mezcló la solución de polímero del polímero A con aceite TDAE para obtener un polímero que consistía en el 87 % en peso de polímero A y el 13 % en peso de TDAE. A continuación, se recuperó el polímero a partir de la solución por medio de arrastre con vapor a 100 °C, se trituró en pequeños fragmentos y se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, los fragmentos de polímero se secaron en condiciones ambiente en aire hasta que se alcanzó un contenido de productos volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

60

SSBR 3

Se mezcló la solución de polímero del polímero A con la solución de polímero del polímero E para obtener un polímero que consistía en el 77 % en peso de polímero A y el 23 % en peso de polímero E. A continuación, se recuperó el polímero a partir de la solución por medio de arrastre con vapor a 100 °C, se trituro en pequeños fragmentos y se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, los fragmentos de polímero se secaron en condiciones ambiente en aire hasta que se alcanzó un contenido de productos volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

SSBR 4

Se mezcló la solución de polímero del polímero A con la solución de polímero del polímero F para obtener un polímero que consistía en el 77 % en peso de polímero A y el 23 % en peso de polímero F. A continuación, se recuperó el polímero a partir de la solución por medio de arrastre con vapor a 100 °C, se trituro en pequeños fragmentos y se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, los fragmentos de polímero se secaron en condiciones ambiente en aire hasta que se alcanzó un contenido de productos volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

SSBR 5

Se mezcló la solución de polímero del polímero B con la solución de polímero del polímero C para obtener un polímero que consistía en el 77 % en peso de polímero B y el 23 % en peso de polímero C. A continuación, se recuperó el polímero a partir de la solución por medio de arrastre con vapor a 100 °C, se trituro en pequeños fragmentos y se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, los fragmentos de polímero se secaron en condiciones ambiente en aire hasta que se alcanzó un contenido de productos volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

SSBR 6

Se mezcló la solución de polímero del polímero B con la (i) solución de polímero del polímero C y (ii) aceite TDAE aromático para obtener un polímero que consistía en el 69 % en peso de polímero B, el 20,7 % en peso de polímero C y el 10,3 % en peso de aceite TDAE. A continuación, se recuperó el polímero a partir de la solución por medio de arrastre con vapor a 100 °C, se trituro en pequeños fragmentos y se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, los fragmentos de polímero se secaron en condiciones ambiente en aire hasta que se alcanzó un contenido de productos volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

SSBR 7

Se mezcló la solución de polímero del polímero B con la (i) solución de polímero del polímero C y (ii) aceite TDAE aromático para obtener un polímero que consistía en el 64,5 % en peso de polímero B, el 19,4 % en peso de polímero C y el 16,1 % en peso de aceite TDAE. A continuación, se recuperó el polímero a partir de la solución por medio de arrastre con vapor a 100 °C, se trituro en pequeños fragmentos y se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, los fragmentos de polímero se secaron en condiciones ambiente en aire hasta que se alcanzó un contenido de productos volátiles residuales por debajo del 0,75 %.

Preparación de composiciones de polímeros y los vulcanizados correspondientes por medio de formación de compuesto/reticulación en 2 etapas

Las composiciones de polímeros de acuerdo con la invención se prepararon usando los materiales de polímero de estireno-butadieno (SSBR) en solución descritos anteriormente. Las composiciones de polímeros se prepararon por amasamiento de acuerdo con las formulaciones mostradas en la Tabla 1 en una receta de formación de compuestos estándar en dos etapas con sílice como carga en una mezcladora de laboratorio interna que comprendía un tipo de rotor Banbury con un volumen de cámara total de 370 cm³.

Los reactivos usados son los siguientes:

Tabla 1: Formulaciones de los compuestos.

Mezclado: Fase	Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Comparación/Ejemplo	Com. 1	Com. 2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Com. 3	Com. 4	Ej. 5	Ej. 6	Com. 5
1	Tipo SSBR:	SSBR1	SSBR2	SSBR3	SSBR4	SSBR5	SSBR5	SSBR5	SSBR5	SSBR5	SSBR6	SSBR7
	Cantidad (^a)	pcc 80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	Buna® cis 132-Schkopau ¹	pcc 20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Silice (Ultrasil 7000GR) ²	pcc* 80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	Silano (Si 750) ³	pcc* 6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
	Ácido esteárico ⁴	pcc* 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Óxido de cinc ⁵	pcc* 2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Antioxidante (Dusantox® 6PPD) ⁶	pcc* 2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Cera Antilux 654 ⁷	pcc* 1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Otros ingredientes:											
	- Polímero D	pcc* -	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	- Aceite TDAE (aceite aromático)	pcc* -	-	-	-	0	5	10	15	-	-	-
2	Azufre ⁸	pcc* 1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
	Acelerador (TBBS) ⁹	pcc* 1,7	1,7	1,7	1,7	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Acelerador (DPG) ¹⁰	pcc* 2	2	2	2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

(a) Cantidad dada sin aceite de proceso resp. polímero de bajo peso molecular;

*pcc = partes por centenar de caucho, basándose en la suma del peso de la solución de copolímero de estireno-butadieno (SSBR sin aceite de proceso) y alto cis 1,4-polibutadieno (Buna® cis 132-Schkopau);

¹ Styron Deutschland GmbH;² Evonik Industries AG³ Bis(trietoxisililpropil)disulfano, equivalentes de azufre por molécula: 2,35; Evonik Industries AG;⁴ Cognis GmbH;⁵ Grillo-Zinkoxid GmbH;⁶ N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencenodiamina, Duslo, a.s.;⁷ Cera protectora de luz y ozono, Rhein Chemie Rheinland GmbH⁸ Solvay AG;⁹ N-terc-butil-2-benzotiacil-sulfenamida; Rhein Chemie Rheinland GmbH;¹⁰ Difenilguanidina, Vulkacit DZ/EG-C; Lanxess AG

La primera etapa de mezclado se realizó con un grado de llenado del 72 % usando una temperatura inicial de 50 °C. Después de añadir la composición de polímeros, la carga y todos los demás ingredientes descritos en las formulaciones para la etapa 1, se controla la velocidad del rotor de la mezcladora interna para alcanzar un intervalo de temperatura entre 145 °C-160 °C durante hasta 4 minutos, de manera que pueda producirse la reacción de silanización. El tiempo total de mezclado para la primera etapa es de 7 min. Después de volcar el compuesto, se enfría la mezcla y se almacena para su relajación antes de añadir el sistema de curado en la segunda etapa de mezclado.

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

Los vulcanizados resultantes se investigaron para analizar su rendimiento de vulcanizado.

15

RESULTADOS

Emisión de COV de las mezclas de polímeros:

- 20 Los resultados de la investigación de la emisión de COV se suministran en la Tabla 2 siguiente. Las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención muestran una mejora significativa de la emisión de COV, es decir, una mayor temperatura de inicio de pérdida de masa y una menor pérdida de masa hasta 300 °C.

Tabla 2: Emisión de COV de mezclas de polímeros.

	Temperatura de inicio de pérdida de masa	Pérdida de masa [%] de T, inicial hasta	
	T, inicial [°C]	300 °C	350 °C
SSBR1 (comp.)	150	7,8	17,4
SSBR3	250	0,3	2,1
SSBR4	200	1,4	5,2

25

Rendimiento de las composiciones de polímeros reticulados (vulcanizados):

Ejemplos 1 y 2 frente a Comparación 1 y 2:

- 30 A continuación, se analizaron los atributos de rendimiento clave de las composiciones de polímeros reticulados (vulcanizados) de acuerdo con la invención. Los resultados de los ensayos correspondientes se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Atributos de rendimiento clave de las composiciones de caucho reticuladas.

Formación de compuesto		1	2	3	4
Comparación/Ejemplo	Unidad	Com. 1	Com. 2	Ej. 1	Ej. 2
Resistencia a la tracción	MPa	24,3	26,4	28,9	27,8
Abrasión DIN	cm ³	130	127	126	136
Muestra HBU	°C	113	114	112	116
tan δ @ -10 °C		0,657	0,808	0,950	0,919
tan δ 0 °C		0,445	0,547	0,741	0,630
tan δ @ 60 °C		0,164	0,174	0,155	0,162
tan δ @ 0 °C / tan δ 60 °C		2,718	3,135	4,787	3,892
Índice de agarre / resistencia a la rodadura		100	115	176	143

35

Se encontró que la adición de poliestireno de bajo peso molecular (15 pcc de polímero D) durante la formación de compuesto en el proceso de mezclado con un SSBR alto peso molecular de aceite aromático convencional diluido produce un mejor agarre en húmedo, tal como se muestra por el mayor valor de tan δ a 0 °C (véase comparación 2: tan δ @ 0 °C = 0,547), en comparación con un SSBR de alto peso molecular de aceite aromático diluido convencional similar sin poliestireno de bajo peso molecular adicional (véase comparación 1: tan δ @ 0 °C = 0,445). Por otra parte, la proporción entre tan δ a 0 °C y tan δ a 60 °C es de 3,135 (véase comparación 2) y el índice resultante de agarre/resistencia a la rodadura mejora (véase comparación 1 que tiene un índice de agarre/resistencia a la rodadura que se estableció en 100 frente a la comparación 2 que tenía un índice de agarre/resistencia a la rodadura más elevado de 115). Además, la resistencia a la tracción de comparación 2 mejora en comparación con la

40

comparación 1. Sin embargo, este hecho está asociado también con una mayor resistencia a la rodadura, es decir, mayor consumo de combustible y emisión de dióxido de carbono, tal como se muestra por el valor más elevado de $\tan \delta$ a 60 °C (véase comparación 2: $\tan \delta @ 60\text{ °C} = 0,174$ frente a comparación 1: $\tan \delta @ 60\text{ °C} = 0,164$, con un aumento del 6 %).

5

Por el contrario, los ejemplos 1 y 2 que comprenden la mezcla de polímeros de la invención, es decir, el poliestireno de bajo peso molecular se añadió a SSBR antes de la formación de compuesto, conducen a un rendimiento de agarre en húmedo mejorado significativamente, tal como se muestra por los valores más elevados de $\tan \delta$ a 0 °C de más de 0,6, y una menor resistencia a la rodadura, tal como se muestra por los valores más bajos de $\tan \delta$ a 60 °C de 0,155 a 0,162 (mejora del 1 al 6 %). Además, la proporción entre $\tan \delta$ a 0 °C y $\tan \delta$ a 60 °C y el índice resultante de agarre/resistencia a la rodadura en comparación con la comparación 1 es mayor que 140, es decir, ha mejorado significativamente. De forma similar, en los ejemplos 1 y 2 se observa una mejor resistencia a la tracción a la rotura de > 27 MPa.

10

Así, proporcionar una mezcla de polímeros de acuerdo con la invención, tal como se define en la reivindicación 1, conduce a un mejor equilibrio de los atributos de rendimiento clave de los vulcanizados resultantes en comparación con (i) SSBR de aceite diluido convencional (comparación 1) y (ii) SSBR de aceite diluido convencional compuesta con poliestireno de bajo peso molecular (polímero D) y aditivos convencionales para la formación de compuesto/vulcanización (comparación 2).

20

Ejemplos 3 y 4 frente a Comparación 3 y 4:

A continuación, se investigó si la adición de un aceite de proceso aromático durante la formación de compuesto (para ajustar la viscosidad del compuesto) influye en los atributos de rendimiento clave de los vulcanizados resultantes. Esta evaluación se llevó a cabo con SSBR funcionalizado de alto peso molecular (véase SSBR5 anterior). Especialmente en caso de SSBR funcionalizado, las viscosidades de los compuestos suelen ser relativamente altas debido a la reacción de las cadenas de polímero funcionalizadas con la sílice. Las formulaciones de los compuestos se suministran también en la Tabla 1. Los resultados de los ensayos se ilustran en la Tabla 4 mostrada a continuación.

30

Tabla 4: Atributos de rendimiento clave de las composiciones de caucho reticuladas.

Formación de compuesto		5	6	7	8
Comparación/Ejemplo	Unidad	Ej. 3	Ej. 4	Com. 3	Com. 4
Compuesto Mooney CML1+4 (100°C)	MU	142,9	116,4	101,6	91,5
Resistencia a la tracción	MPa	21,5	21,6	22,1	20,8
Abrasión DIN	cm ³	132	131	156	179
Muestra HBU	°C	111,3	111,4	109,7	116,4
$\tan \delta @ -10\text{ °C}$		0,8592	0,9167	0,9184	0,7392
$\tan \delta @ 0\text{ °C}$		0,7568	0,7321	0,7390	0,4361
$\tan \delta @ 60\text{ °C}$		0,1425	0,1337	0,1397	0,1232
$\tan \delta @ 0\text{ °C} / \tan \delta 60\text{ °C}$		5,3094	5,4748	5,2910	3,5408
Índice de agarre / resistencia a la rodadura		100	103	100	67

Tal como se muestra en la Tabla 4 anterior, una composición de polímeros que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención, es decir, que consiste en (a) SSBR de alto peso molecular y (b) poliestireno de bajo peso molecular (véase ejemplo 3, formación de compuesto 5); o que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención, y 5 pcc de aceite de proceso aromático libre (véase ejemplo 4, formación de compuesto 6), conduce a un rendimiento similar con respecto al agarre en húmedo, tal como se representa por los valores similares de $\tan \delta$ a 0 °C, la resistencia a la rodadura ($\tan \delta$ a 60 °C) y la proporción entre $\tan \delta$ a 0 °C y $\tan \delta$ a 60 °C así como el índice de agarre/resistencia a la rodadura resultante y la abrasión DIN (véase ejemplo 3: 132 mm³ con respecto al ejemplo 4: 131 mm³). Además, según se espera, la viscosidad de Mooney del compuesto de la composición de polímeros de acuerdo con la invención que comprende 5 pcc de polímero de aceite de proceso aromático libre (ejemplo 4, formación de compuesto 6) es sólo de 116,4 MU, es decir, menor que con el ejemplo 3 (formación de compuesto 5) que tenía un compuesto viscosidad de Mooney de 142,9 MU.

35

40

El aumento de la cantidad de aceite de proceso aromático libre añadido durante la formación de compuesto en la mezcladora a 10 pcc, cuando se formula una mezcla de polímeros de la invención (SSBR 5), conduce a una disminución significativa de la viscosidad de Mooney del compuesto (véase comparación 3: 101,6 MU), según lo esperado, pero sigue obteniéndose un rendimiento dinámico similar (véase comparación 3: $\tan \delta$ a 0 °C = 0,7390,

$\tan \delta$ a 60 °C = 0,1397, proporción entre $\tan \delta$ a 0 °C y $\tan \delta$ a 60 °C = 5,291, índice de agarre/resistencia a la rodadura = 100). Sin embargo, la resistencia a la abrasión observada se deteriora significativamente, tal como se muestra por una abrasión DIN de 156 mm³. Esta composición de polímeros está fuera del conjunto de la invención.

- 5 Un aumento adicional del aceite de proceso aromático libre añadido durante la formación de compuesto en la mezcladora a 15 pcc, cuando se formula una mezcla de polímeros de la invención (SSBR 5), conduce a una disminución todavía más significativa de la viscosidad de Mooney del compuesto (véase comparación 4: 91,5 MU), según lo esperado. Se observa una resistencia a la rodadura todavía más mejorada (véase $\tan \delta$ a 60 °C = 0,1232 para comparación 4), una resistencia a la abrasión deteriorada significativamente, tal como se muestra por la
- 10 abrasión DIN de hasta 179 mm³ (comparación 3, formación de compuesto 8), y un rendimiento agarre en húmedo deteriorado significativamente, tal como se representa por un valor de $\tan \delta$ a 0 °C de 0,4361, también detectable. De forma similar, la proporción entre $\tan \delta$ a 0 °C y $\tan \delta$ a 60 °C es de 3,5408 y el índice de agarre/resistencia a la rodadura resultante es sólo del 67 %.
- 15 Así, es posible la adición de aceite de proceso libre en la formación de compuesto en una cantidad de 10 pcc o menos sin influir básicamente en el equilibrio global de los atributos de rendimiento clave.

Ejemplos 5 y 6:

- 20 Alternativamente, es posible incorporar el aceite de proceso aromático en la solución de polímero del nuevo SSBR en una cantidad de hasta 15 partes por cien de polímero de alto peso molecular (pcc), más preferentemente hasta 10 pcc, y recuperar el nuevo SSBR como mezcla de polímeros (véase ejemplo 6, formación de compuesto 10). La formación de compuesto 10 contiene SSBR 6, es decir, SSBR de alto peso molecular (polímero A), poliestireno de bajo peso molecular (polímero C) y el 10,3 % en peso de aceite de proceso TDAE convencional (véase Tabla 1
- 25 anterior). El uso de dicha mezcla de polímeros para la formación de compuesto y la reticulación de la mezcla resultante, tal como se describe anteriormente, produce una viscosidad de Mooney del compuesto reducida e iguales atributos de rendimiento clave (Tablas 1 y 5) con respecto a la mezcla de polímeros usada en la formación de compuesto 9 que comprende el 77 % de SSBR de alto peso molecular (polímero A) y el 23 % poliestireno de bajo peso molecular (polímero C). La emisión de COV se reduce aún más, debido a la menor cantidad de aceite
- 30 convencional (37,5 pcc son cantidades habituales).

Tabla 5: Atributos de rendimiento clave de las composiciones de caucho reticuladas.

Formación de compuesto		9	10
	Unidad	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Compuesto Mooney CML1+4 (100°C)	MU	141,0	103,9
Resistencia a la tracción	MPa	21,1	18,8
Abrasión DIN	mm ³	120	130
Muestra HBU RT	°C	112,1	107,1
$\tan \delta$ @ -10°C		0,841	0,935
$\tan \delta$ @ 0°C		0,698	0,734
$\tan \delta$ @ 60°C		0,138	0,128
($\tan \delta$ @ 0°C) / ($\tan \delta$ @ 60°C)		5,053	5,735
Índice de agarre / resistencia a la rodadura		100	113

Color:

35

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

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros, que consiste en

- 5 (a) del 60 al 96 % en peso de un polímero elastomérico,
 (b) del 4 al 35 % en peso de un polímero de hidrocarburos aromáticos, y opcionalmente
 (c) del 0 al 13 % en peso de uno o más aceites de proceso,

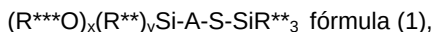
donde el polímero elastomérico puede obtenerse por (I) polimerización aniónica en presencia de un iniciador de
 10 polimerización en un disolvente orgánico de (I-1) al menos un monómero de dieno conjugado, o (I-2) al menos un
 monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefinas, y opcionalmente (II) modificación de los
 extremos de la cadena de polímeros obtenida en (I) por adición y reacción de al menos un compuesto representado
 por cualquiera de la fórmula (1) a la fórmula (3) y/o la fórmula (11) a la fórmula (15), preferentemente la fórmula (1),
 la fórmula (2) o la fórmula (11), tal como se define más adelante;

15 donde el polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 400.000 a 2.000.000 g/mol, y
 un peso molecular medio en peso (M_w) de 500.000 a 3.000.000 g/mol;

donde el polímero de hidrocarburos aromáticos (b) tiene un peso molecular medio en número (M_n) de 250 a 1.500
 g/mol, y un peso molecular medio en peso (M_w) de 350 a 2.500 g/mol, y

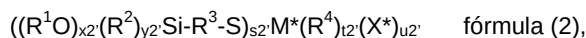
donde las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) se basan en el peso total de la mezcla de polímeros;

20



donde cada uno de R^{**} se selecciona independientemente de entre alquilo o alquilarilo C_1-C_{16} ; R^{***} se selecciona
 independientemente de entre alquilo C_1-C_4 ; A se selecciona de entre arilo C_6-C_{18} , alquilarilo C_7-C_{50} , alquilo C_1-C_{50} y
 25 dialquiléter C_2-C_{50} ; y opcionalmente R^{**} , R^{***} o A puede sustituirse independientemente por uno o más
 seleccionados de entre alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , arilo C_6-C_{12} , alquilarilo C_7-C_{16} , di(hidrocarbilo C_1-C_7)amino,
 bis(tri(alquilo C_1-C_{12})silo)amino, tris(hidrocarbilo C_1-C_7)silo y tioalquilo C_1-C_{12} ; x es un número entero seleccionado
 de entre 1, 2 y 3; y es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; siempre que $x + y = 3$;

30



donde M^* es silicio o estaño; $x2'$ es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; $y2'$ es un número entero
 seleccionado de entre 0, 1 y 2; donde $x2' + y2' = 3$; $s2'$ es un número entero seleccionado de entre 2, 3 y 4; $t2'$ es un
 número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; $u2'$ es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; donde $s2' +$

35 $t2' + u2' = 4$; R^1 se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo (C_1-C_6); R^2 se selecciona
 independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), alquilarilo (C_7-C_{16}) y arilalquilo (C_7-C_{16}); R^3 es al menos divalente y se
 selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}), alquilarilalquilo (C_8-C_{16}), arilalquilo (C_7-C_{16}) y alquilarilo (C_7-
 C_{16}), y cada grupo puede sustituirse por uno o más de los grupos siguientes: grupo amina terciaria, grupo sililo,
 grupo aralquilo (C_7-C_{18}) y grupo arilo (C_6-C_{18}); R^4 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{16}) y
 40 alquilarilo (C_7-C_{16}); X^* se selecciona independientemente de entre cloruro, bromuro y $-OR^{5*}$; donde R^{5*} se
 selecciona de entre alquilo (C_1-C_{16}) y arilalquilo (C_7-C_{16});

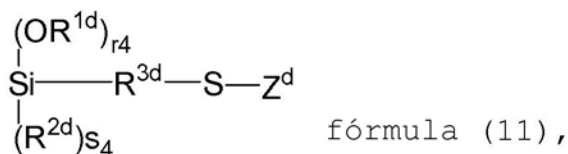


45 donde R_I y R_{II} se seleccionan independientemente de entre alquilo C_1-C_8 o alcoxi C_1-C_4 , siempre que al menos uno
 de entre R_I y R_{II} sea alcoxi C_1-C_4 ; $x1'$ es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3; $y1'$ es un número entero
 seleccionado de entre 0, 1 y 2; R_{IV} se selecciona de entre alquilo C_1-C_8 ; y E es R_V o de la fórmula (3a):



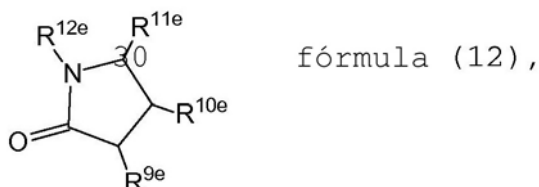
50

donde R_V es alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{12} , alquilarilo C_7-C_{16} o arilalquilo C_7-C_{16} ;



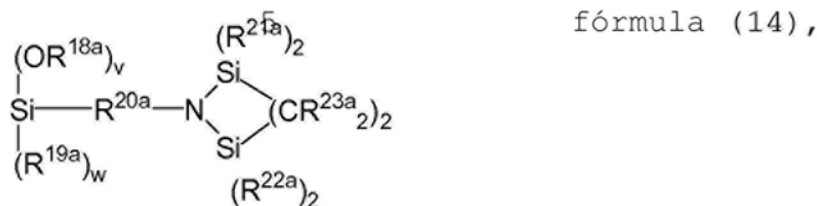
donde cada R^{1d} se selecciona independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$); cada R^{2d} se selecciona independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$) y alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$); R^{3d} se selecciona independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$) divalente, arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$) divalente, aralquilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$) divalente y $-\text{R}^{4d}\text{-O-R}^{5d}-$, donde R^{4d} y R^{5d} se seleccionan independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) divalente; y Z^d se selecciona independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$), alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$), $(\text{C}=\text{S})\text{-S-R}^{6d}$, donde R^{6d} se selecciona de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$) y alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$) y $-\text{M}^{1d}(\text{R}^{7d})_{c_4}(\text{R}^{8d})_{d_4}$, donde M^{1d} es silicio o estaño, cada R^{7d} se selecciona independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$) y alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$); cada R^{8d} se selecciona independientemente de entre $-\text{S-R}^{3d}\text{-Si}(\text{OR}^{1d})\text{R}^4(\text{R}^{2d})_{s_4}$, donde R^{1d} , R^{2d} y R^{3d} son tal como se define anteriormente, r_4 es un número entero seleccionado independientemente de entre 1, 2 y 3 y s_4 es un número entero seleccionado independientemente de entre 0, 1 y 2, con $r_4 + s_4 = 3$; c_4 es un número entero seleccionado independientemente de entre 2 y 3; d_4 es un número entero seleccionado independientemente de entre 0 y 1; y $c_4 + d_4 = 3$;

15



donde R^{9e} , R^{10e} , R^{11e} y R^{12e} se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{16}$) y alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), preferentemente N-metil-pirrolidona;

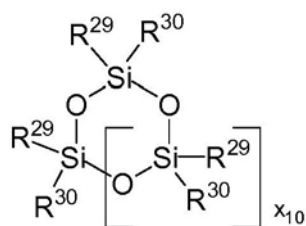
20



donde cada R^{13a} , R^{14a} , R^{18a} y R^{19a} se selecciona independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$); R^{15a} y R^{20a} se seleccionan independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$) divalente, arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$) divalente, alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$) divalente y $-\text{R}^{24a}\text{-O-R}^{25a}-$, donde R^{24a} y R^{25a} se seleccionan independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) divalente; R^{16a} y R^{17a} se seleccionan independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$) y $-\text{SiR}^{26a}\text{-R}^{27a}\text{-R}^{28a}$, donde R^{26a} , R^{27a} y R^{28a} se seleccionan independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$) y alquilarilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$); cada R^{21a} y R^{22a} se selecciona independientemente de entre alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$) y aralquilo ($\text{C}_7\text{-C}_{18}$); cada R^{23a} se selecciona independientemente de entre hidrógeno y alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$); t_1 y v son números enteros seleccionados independientemente de entre 1, 2 y 3; u_1 y w son números enteros seleccionados independientemente de entre 0, 1 y 2; $t_1 + u_1 = 3$; y $v + w = 3$;

25

30



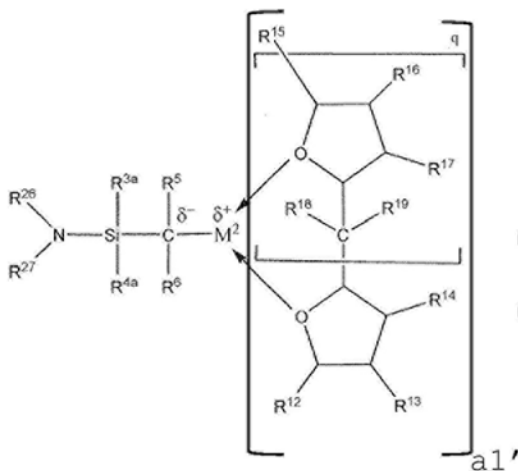
fórmula (15),

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

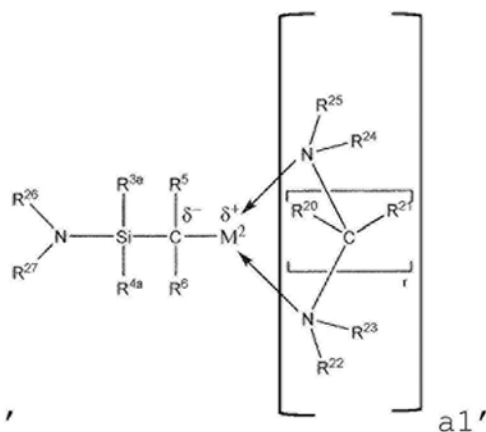
5

2. La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, donde el iniciador de polimerización se selecciona de entre el grupo que consiste en n-BuLi, sec-BuLi, terc-BuLi, un compuesto representado por las fórmulas (6) a (10) siguientes, tal como se define más adelante, o aductos de base de Lewis de los mismos y/o mezclas de los mismos.

10



fórmula (6)

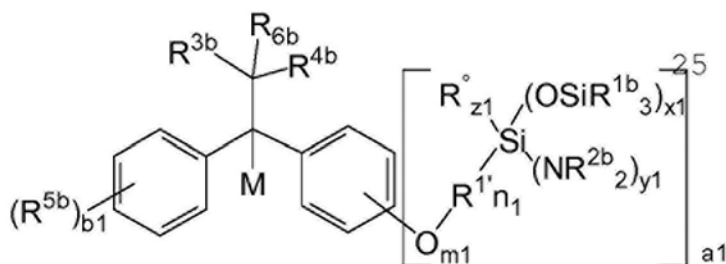


fórmula (7),

donde R^{3a} se selecciona independientemente de entre $-N(R^{28})R^{29}$, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo (C_7-C_{18}); R^{4a} se selecciona independientemente de entre $-N(R^{30a})R^{31a}$, alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y aralquilo (C_7-C_{18}); R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo C_7-C_{18} ; M^2 es litio; R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo C_7-C_{18} ; R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30a} y R^{31a} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} y aralquilo C_7-C_{18} ; q se selecciona de entre un número entero de 1, 2, 3, 4 y 5; r se selecciona de entre un número entero de 1, 2 y 3; y $a1'$ se selecciona de entre un número entero de 0 o 1;

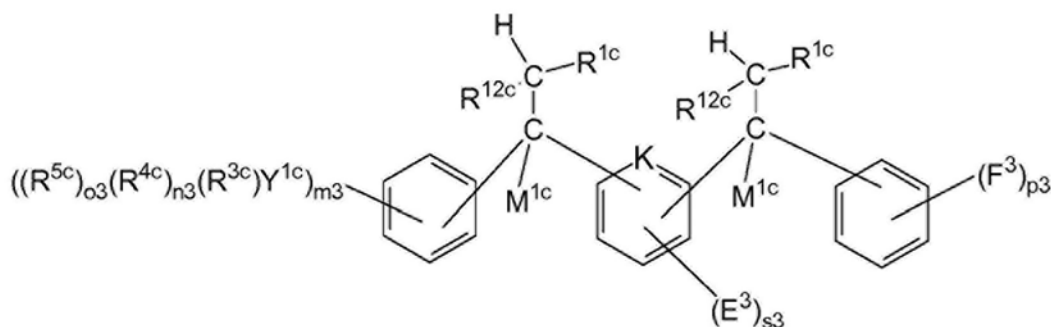
15

20



fórmula (8),

donde cada R^o se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquilarilo C_7-C_{10} y arilo C_6-C_{10} , preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_4 , alquilarilo C_7 y arilo C_6 ; R^{1a} es un grupo metileno opcionalmente sustituido; cada R^{1b} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_{10} , alquilarilo C_7-C_{10} y arilo C_6-C_{10} , preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_6 y arilo C_6-C_{10} ; cada R^{2b} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_{10} , alquilarilo C_7-C_{10} y arilo C_6-C_{10} , preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_8 y alquilarilo C_7-C_8 , donde los grupos R^{2b} pueden estar conectados entre sí para formar un anillo junto con el átomo de hidrógeno unido a Si; R^{3b} y R^{4b} se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y vinilo; cada R^{5b} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_5 , alquilo C_7-C_{12} y arilo C_6-C_{12} , preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_5 , alquilarilo C_7 y arilo C_6 , más preferentemente se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_5 ; R^{6b} se selecciona de entre alquilo C_1-C_6 , fenilo y bencilo; M es litio; $a_1 \geq 1$; $b_1 \geq 0$; $a_1 + b_1 \leq 10$; $m_1 = 0$ o 1 ; $n_1 = 0$ a 12 ; $x_1 = 0, 1$ o 2 ; $y_1 = 1, 2$ o 3 ; $z_1 = 0, 1$ o 2 ; $x_1 + y_1 + z_1 = 3$; o $x_1 + y_1 + z_1 = 2$ cuando el átomo de silicio del grupo aminosililo está unido dos veces a los anillos bencénicos por medio de grupos R^{1a} o enlaces simples; siempre que cuando $m_1 = 1$, entonces $n_1 = 1$ a 12 , y cuando $m_1 = 0$, entonces $n_1 = 0$ y $x_1 = 1$ o 2 ; donde el o los grupos aminosililo pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos bencénicos, varios grupos aminosililo pueden ser diferentes entre sí, y el o los grupos R^{5b} pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos bencénicos;

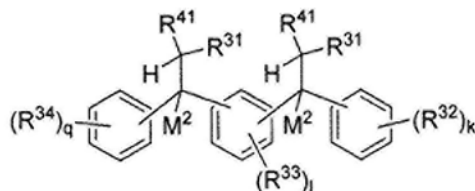


fórmula (9),

20

donde cada M^{1c} es litio; cada R^{1c} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_{100} y alqueno C_2-C_{100} , sustituidos opcionalmente por uno o más grupos arilo C_6-C_{12} y unidos opcionalmente al átomo de carbono C por hasta 25 unidades de monómeros seleccionadas de entre monómeros de dieno conjugados y compuestos de vinilo aromáticos, especialmente butadieno, isopreno y estireno; cada R^{12c} se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{10}), arilo (C_6-C_{12}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); cada Y^{1c} se selecciona independientemente de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{3c} , R^{4c} y R^{5c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), dialquilo (C_1-C_6) amina (sólo cuando Y^{1c} es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y, cuando Y^{1c} no es un átomo de silicio, $-SiR^{14c}R^{15c}R^{16c}$, donde R^{14c} , R^{15c} y R^{16c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); n_3 y o_3 son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y $n_3+o_3=1$ cuando $Y^{1c}=N$, $n_3+o_3=0$ cuando $Y^{1c}=S$, y $n_3+o_3=2$ cuando $Y^{1c}=Si$; m_3 es un número entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3; K se selecciona de entre nitrógeno y $>C-H$; cada E^3 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y $-Y^{3c}(R^{9c})_3(R^{10c})_3(R^{11c})_3$, donde Y^{3c} se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{9c} , R^{10c} y R^{11c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), dialquilo (C_1-C_6) amina (sólo cuando Y^{3c} es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}), y, cuando Y^{3c} no es un átomo de silicio, $-SiR^{20c}R^{21c}R^{22c}$, donde R^{20c} , R^{21c} y R^{22c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); t_3 y u_3 son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y $t_3+u_3=1$ cuando $Y^{3c}=N$, $t_3+u_3=0$ cuando $Y^{3c}=S$, y $t_3+u_3=2$ cuando $Y^{3c}=Si$; s_3 es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; cada F^3 se selecciona independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y $-Y^{2c}(R^{6c})_3(R^{7c})_3(R^{8c})_3$, donde Y^{2c} se selecciona de entre un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre y un átomo de silicio; R^{6c} , R^{7c} y R^{8c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), dialquilo (C_1-C_6) amina (sólo cuando Y^{2c} es un átomo de silicio), arilo (C_6-C_{18}), alquilarilo (C_7-C_{18}) y, cuando Y^{2c} no es un átomo de silicio, $-SiR^{17c}R^{18c}R^{19c}$, donde R^{17c} , R^{18c} y R^{19c} se seleccionan cada uno independientemente de entre alquilo (C_1-C_{18}), arilo (C_6-C_{18}) y alquilarilo (C_7-C_{18}); q_3 y r_3 son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y $q_3+r_3=1$ cuando

$Y^{2c}=N$, $q_3=r_3=0$ cuando $Y^{2c}=S$, y $q_3+r_3=2$ cuando $Y^{2c}=Si$; p_3 es un número entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3;

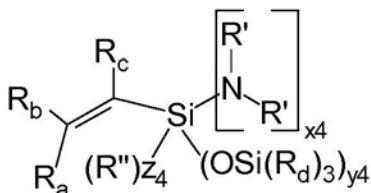


fórmula (10),

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

3. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde

15 (3.a) el monómero de dieno conjugado se selecciona de entre 1,3-butadieno, 2-alquil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno y/o 1,3-ciclooctadieno, preferentemente 1,3-butadieno y/o 2-metil-1,3-butadieno; y/o
20 (3.b) el monómero de α -olefina se selecciona de entre estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno, estilbenceno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, éter (4-vinilbencil)dimetilaminoetilico, N,N-dimetilaminoetilrestireno, N,N-bis-(trialquilsilil)aminoestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno, un compuesto de vinilsilano de las siguientes fórmula (4) o fórmula (5) y/o mezclas de los mismos, preferentemente estireno, α -metilestireno y/o
25 divinilbenceno;



fórmula (4),

30 donde R_d se selecciona independientemente de entre hidrocarbilo C_1-C_{18} ; R'' se selecciona de entre hidrocarbilo C_1-C_6 ; R_a , R_b y R_c se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo; x_4 e y_4 son independientemente números enteros seleccionados de entre 1 y 2; z_4 es un número entero seleccionado de entre 0 y 1; y $x_4+y_4+z_4=3$; R' se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_{12} , alqueno C_2-C_{12} , arilo C_6-C_{18} , alquilarilo C_7-C_{18} , y trialquilo (C_1-C_6), arilo C_6-C_{12} o (alquilarilo C_7-C_{18}) sililo, donde los dos grupos R' pueden conectarse para formar un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de hidrógeno unido a Si, uno o más
35 de entre un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un grupo $>N$ (alquilo C_1-C_6) y un átomo de azufre; y un R' puede ser $-Si(CR_c=CR_aR_b)(OSiR_3)_{y_4}(R'')_{z_4}$, donde R_a , R_b , R_c , R , R'' , y_4 y z_4 son independientemente tal como se define anteriormente e $y_4+z_4=2$;

(A^1)- B_{n1} fórmula (5),

40

donde A^1 es un grupo orgánico que tiene al menos dos grupos amino; cada B se selecciona independientemente de entre un grupo $-Si(R^{51})(R^{52})(R^{53})$, donde R^{51} , R^{52} y R^{53} se seleccionan cada uno independientemente de entre vinilo, butadienilo, metilo, etilo, propilo, butilo y fenilo, siempre que al menos uno de entre R^{51} , R^{52} y R^{53} se selecciona de

entre vinilo y butadienilo, donde cada grupo B es un sustituyente de un grupo amino de grupo A¹, al menos dos de los grupos amino de grupo A¹ están cada uno sustituido por al menos un grupo B; y n₁ es un número entero de al menos 2, preferentemente un número entero seleccionado de entre 2 a 6; y todos los grupos amino en el grupo A¹ son grupos amino terciarios; o

- 5 (3.c) el polímero elastomérico (a) obtenido en la etapa (I) es un polímero de butadieno o un polímero de estireno-butadieno.

4. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde

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

- 20 5. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero de hidrocarburos aromáticos (b) puede obtenerse por polimerización de un monómero aromático, seleccionado de entre el grupo, que consiste en 2-metilestireno, 3- metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α-metilestireno, estilbeno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, éter (4-vinilbencil)dimetilaminoetilico, N,N-dimetilaminoetilestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno y
 25 sus derivados, cumarona, indeno y/o mezclas de los mismos, preferentemente estireno, α-metilestireno, divinilbenceno o una combinación de los mismos.

6. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero de hidrocarburos aromáticos (b) es un polímero de poliestireno.

- 30 7. Una composición de polímeros, que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

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

9. La composición de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, que comprende además hasta el 10 % en peso de uno o más aceites de proceso, basándose en el peso total del polímero en la composición de polímeros.

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

- (1) suministro de la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o la composición
 45 de polímeros de acuerdo con la reivindicación 7;
 (2) adición de una o más cargas y opcionalmente uno o más agentes de copulación con silano; y formación de compuesto de dicha mezcla; y
 (3) adición de uno o más agentes de vulcanización y opcionalmente uno o más aceleradores de vulcanización a la mezcla de etapa (2); y reticulación de dicha mezcla.

- 50 11. Un polímero elastomérico reticulado que puede obtenerse de acuerdo con la reivindicación 10.

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

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

14. Uso de (I.1) la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, (I.2) la
 60 composición de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, o (I.3) el polímero elastomérico

reticulado de acuerdo con la reivindicación 11 para la producción de un neumático, una banda de rodamiento de neumático o una pared lateral de neumático.

15. Un kit de polímero, que comprende (II.1) la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las 5 reivindicaciones 1 a 6, o (II.2) la composición de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.