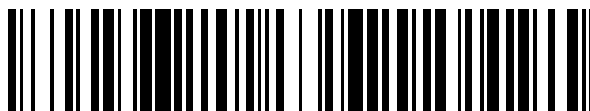


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 676**

51 Int. Cl.:

C08L 15/00 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2013 PCT/EP2013/058882**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13167411**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2013 E 13721630 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2847264**

54 Título: **Polímeros terminados en carbinol, que contienen amina**

30 Prioridad:

09.05.2012 EP 12167353

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

16.04.2018

73 Titular/es:

**ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

**STEINHAUSER, NORBERT;
GROSS, THOMAS y
ALBINO, FERNANDA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 663 676 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros terminados en carbinol, que contienen amina

- 5 La invención se refiere a polímeros de dieno con funcionalizaciones en los principios de la cadena del polímero y en los extremos de la cadena del polímero, a su preparación y a su uso.

10 En el caso de las bandas de rodadura de neumáticos se buscan, como propiedades importantes, una buena adherencia sobre una superficie seca y húmeda así como una elevada resistencia al desgaste. A este respecto es muy difícil mejorar la capacidad de antideslizamiento de un neumático sin empeorar, al mismo tiempo, la resistencia a la rodadura y la resistencia al desgaste. Una resistencia a la rodadura baja es importante para un consumo reducido de combustible y una elevada resistencia al desgaste es el factor decisivo para una elevada vida útil del neumático.

15 La capacidad de antideslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura de una banda de rodadura de neumático dependen en gran parte de las propiedades dinámico-mecánicas de los cauchos que se usan durante la preparación de la mezcla. Para la reducción de la resistencia a la rodadura se emplean para la banda de rodadura de neumático cauchos con una elevada elasticidad de rebote a mayores temperaturas (de 60 °C a 100 °C). Por otro lado, para la mejora de la capacidad de antideslizamiento en húmedo son ventajosos cauchos con un elevado factor de amortiguación a bajas temperaturas (de 0 a 23 °C) o una baja elasticidad de rebote en el intervalo de 0 °C a 23 °C. Para cumplir con este complejo perfil de requisitos se emplean en la banda de rodadura mezclas de distintos cauchos. Habitualmente se usan mezclas de uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente alta, tales como caucho de estireno-butadieno, y uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente baja, tales como polibutadieno con un elevado contenido de 1,4-cis o un caucho de estireno-butadieno con un bajo contenido de estireno y reducido en vinilo o un polibutadieno preparado en solución con un contenido medio de 1,4-cis y bajo en vinilo.

20 Los cauchos de solución polimerizados de forma aniónica que contienen dobles enlaces, tales como polibutadieno de solución y cauchos de estireno-butadieno de solución, poseen ventajas con respecto a los cauchos de emulsión correspondientes durante la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos de baja resistencia a la rodadura. Las ventajas radican, entre otras cosas, en la capacidad de control del contenido de vinilo y la temperatura de transición vítrea asociada a ello y de la ramificación de la molécula. A partir de esto resultan en la aplicación práctica ventajas particulares en la relación de la capacidad de antideslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura del neumático. Se obtienen aportaciones esenciales a la disipación de la energía y, por tanto, la resistencia a la rodadura en bandas de rodadura de neumáticos a partir de extremos de cadena de polímero libres y a partir de la generación y degradación reversible de la red de carga que configura la carga empleada en la mezcla de la banda de rodadura de neumático (la mayoría de las veces ácido silícico y/o negro de humo).

30 La incorporación de grupos funcionales en los comienzos de la cadena del polímero y/o los extremos de la cadena del polímero posibilita una unión física o química de los principios de la cadena y/o de los extremos de la cadena a la superficie de la carga. Por ello se limita su movilidad y se reduce por tanto la disipación de energía con sollicitación dinámica de la banda de rodadura del neumático. Al mismo tiempo, estos grupos funcionales pueden mejorar la dispersión de la carga en la banda de rodadura del neumático, lo que puede conducir a un debilitamiento de la red de carga y, con ello, a una disminución adicional de la resistencia a la rodadura.

35 Están descritos métodos para la incorporación de grupos funcionales en los principios de la cadena del polímero mediante iniciadores de la polimerización aniónicos funcionales por ejemplo en el documento EP 0 513 217 B1 y EP 0 675 140 B1 (iniciadores con grupo hidroxilo protegido), el documento US 2008/0308204 A1 (iniciadores que contienen tioéter) así como en el documento US 5.792.820 y EP 0 590 490 B1 (amidas de metal alcalino de aminas secundarias como iniciadores de la polimerización).

40 El documento US-A-5 290 901 describe la preparación de polisiloxanos que presentan un grupo carbinol que contiene silano en el extremo de la cadena. La modificación de polímeros de dieno, la preparación y el uso de mezclas de caucho vulcanizables que contienen estos polímeros de dieno, no obstante, no están descritos.

45 En particular, el documento EP 0 594 107 B1 describe el uso *in situ* de aminas secundarias como iniciadores de la polimerización funcionales, no quedando descrita la funcionalización de extremo de la cadena de los polímeros.

50 Además se han desarrollado numerosos métodos para la incorporación de grupos funcionales en los extremos de la cadena del polímero. Por ejemplo se describe en el documento EP 0 180 141 A1 el uso de 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona o N-metilcaprolactama como reactivos de funcionalización. El uso de óxido de etileno y N-vinilpirrolidona se conoce por el documento EP 0 864 606 A1. Una serie de otros posibles reactivos de funcionalización está descrita en el documento US 4.417.029. El documento WO2010/043664 describe la preparación de polímeros de dieno modificados que contienen grupos terminales hidroxilo. No están descritos polímeros funcionalizados que presentan en el extremo de la cadena un grupo carbinol que contiene silano.

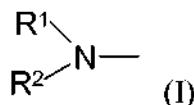
55 En particular son adecuados los silanos con, en la suma, al menos dos sustituyentes halógeno y/o alquiloxi y/o

ariloxi en el silicio para la funcionalización en los extremos de la cadena del polímero de cauchos de dieno, ya que uno de los sustituyentes mencionados en el átomo de Si se puede sustituir fácilmente por un extremo de cadena de polímero de dieno aniónico y el o los demás sustituyentes que se han mencionado anteriormente en Si quedan disponibles como grupo funcional que, dado el caso después de la hidrólisis, puede interaccionar con la carga de la mezcla de banda de rodadura de neumático. Se encuentran ejemplos de tales silanos en los documentos US 3.244.664, US 4.185.042, EP 0 890 580 A1. Muchos de los reactivos mencionados para la funcionalización en los extremos de la cadena del polímero, sin embargo, presentan desventajas, tales como por ejemplo mala solubilidad en el disolvente del proceso, elevada toxicidad o elevada volatilidad, lo que puede conducir a la contaminación del disolvente devuelto. Además, muchos de estos reactivos de funcionalización pueden reaccionar con más de un extremo de cadena de polímero aniónico, lo que conduce a reacciones de acoplamiento con frecuencia molestas y difíciles de controlar. Esto se aplica entre otras cosas a los silanos mencionados. Estos además tienen la desventaja adicional de que con la reacción de estos silanos con el extremo de la cadena de polímero aniónico se escinden componentes tales como halogenuros o grupos alcoxi, haciéndose reaccionar estos últimos fácilmente hasta dar alcoholes. Los halogenuros favorecen la corrosión; los alcoholes pueden conducir a la contaminación del disolvente del proceso. Otra desventaja en el caso del uso de silanos como reactivos de funcionalización consiste en que los polímeros terminados con siloxano obtenidos a partir de esto después de la funcionalización a través de los grupos Si-OR se pueden acoplar en los extremos de la cadena del polímero (o a través de los grupos Si-OH después de la hidrólisis de los grupos Si-OR) con configuración de enlaces Si-O-Si, lo que conduce a un aumento indeseado de la viscosidad de los cauchos durante la preparación y el almacenamiento. Se han descrito muchos métodos para la reducción de este aumento de la viscosidad en el caso de polímeros terminados con siloxano, tales como por ejemplo la adición de reactivos estabilizantes a base de ácido y halogenuros de ácido (documento EP 0 801 078 A1), adición de siloxano (documento EP 1 198 506 B1), adición de alcoholes de cadena larga (documento EP 1 237 934 B1) o adición de reactivos para el control del valor de pH (documento EP 1 726 598).

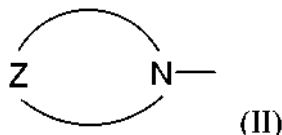
El documento EP 0 778 311 B1 describe entre otras cosas ciclosiloxanos como reactivos de funcionalización para la incorporación de grupos Si-OH en los extremos de la cadena del polímero. Estos ciclosiloxanos tienen la ventaja con respecto a los silanos que se han mencionado anteriormente de que puede reaccionar en cada caso solo un extremo de cadena de polímero aniónico por molécula de ciclosiloxano. Por tanto, durante la reacción de funcionalización no tienen lugar acoplamientos por adición de más de una cadena de polímero por reactivo de funcionalización. Sin embargo, los grupos terminales de Si-OH formados después de la incorporación del reactivo de funcionalización se pueden acoplar, tal como se ha explicado anteriormente y está descrito también en el documento US 4.618.650, con configuración de enlaces Si-O-Si. Por tanto, también en este caso existe el problema del aumento indeseado de la viscosidad durante el tratamiento y el almacenamiento.

Por tanto, existía el objetivo de facilitar polímeros funcionalizados que no presentasen las desventajas del estado de la técnica y que posibilitasen en particular aprovechar la buena reactividad de los silanos con extremos de cadena de polímero aniónicos sin tener sus desventajas, tales como por ejemplo reacción de varios extremos de cadena de polímero aniónicos por molécula de silano, escisión de componentes molestos y acoplamiento con configuración de enlaces de Si-O-Si durante el tratamiento y el almacenamiento.

Para conseguir este objetivo se proponen polímeros de dieno funcionalizados que presentan en los principios de la cadena del polímero grupos amino terciarios de la fórmula (I) o (II)



o



en la que

R^1, R^2 son iguales o distintos y representan restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

Z representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si

así como grupos carbinol que contienen silano en los extremos de la cadena del polímero de la fórmula (III)

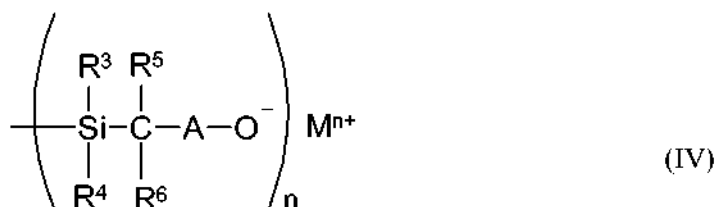


o sus sales de metal o sus semisales de metal, en la que

5 $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

A representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si.

10 Preferentemente, los grupos carbinol que contienen silano de la fórmula (III) en los extremos de la cadena del polímero de los polímeros de dieno funcionalizados de acuerdo con la invención pueden estar presentes como sales de metal de la fórmula (IV):



en la que

20 $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ son iguales o distintos y representan H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

A representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

25 n es un número entero de 1 a 4,

M es un metal o semimetal con la valencia 1 a 4, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si y/o Sn.

30 Son polímeros preferentes para la preparación de los polímeros de dieno funcionalizados de acuerdo con la invención los polímeros de dieno y los copolímeros de dieno que se pueden obtener mediante la copolimerización de dienos con monómeros aromáticos de vinilo.

35 Como dienos se prefieren 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y/o 1,3-hexadieno. Se emplean de forma particularmente preferente 1,3-butadieno y/o isopreno.

40 Como comonómeros aromáticos de vinilo se pueden usar por ejemplo estireno, o-, m- y/o p-metilestireno, p-*terc*-butilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno, trivinilbenceno y/o divinilnaftaleno. De forma particularmente preferente se emplea estireno.

La preparación de estos polímeros se realiza preferentemente mediante polimerización en solución aniónica.

45 Los iniciadores para la polimerización en solución aniónica son amidas de metal alcalino de aminas orgánicas secundarias, tales como por ejemplo pirrolidida de litio, piperidida de litio, hexametenimida de litio, 1-metilimidazolidida de litio, 1-metil-piperazida de litio, morfolidida de litio, difenilamida de litio, dibencilamida de litio, dicitlohexilamida de litio, dihexilamida de litio, dioctilamida de litio. Además se pueden emplear también amidas de metal alcalino difuncionales, tales como por ejemplo piperazida de dilitio.

50 La preparación de estas amidas de metal alcalino se realiza preferentemente mediante la reacción de las correspondientes aminas secundarias con compuestos orgánicos de metal alcalino. Son compuestos orgánicos de metal alcalino preferentes para esto *n*-butillitio y *sec*-butillitio. Las amidas de metal alcalino se preparan preferentemente *in situ* en el reactor de polimerización mediante reacción de un compuesto orgánico de metal alcalino con aminas secundarias. Son aminas secundarias preferentes pirrolidinas, piperidinas, hexametenimininas, 1-alquilimidazolidinas, 1-alquilpiperazinas, morfolininas, N,N-difenilaminas, N,N-dibencilaminas, N,N-dicitlohexilamina,

N,N-dihexilamina, N,N-dioctilamina.

Adicionalmente se pueden usar los conocidos agentes de aleatorización y agentes de control para la microestructura del polímero, tales como por ejemplo éter de dietilo, éter de di-*n*-propilo, éter de diisopropilo, éter de di-*n*-butilo, dimetiléter de etilenglicol, dietiléter de etilenglicol, di-*n*-butiléter de etilenglicol, éter de di-*terc*-butilo de etilenglicol, éter de dimetilo de dietilenglicol, éter de dietilo de dietilenglicol, éter de di-*n*-butilo de dietilenglicol, éter di-*terc*-butilo de dietilenglicol, 2-(2-etoxietoxi)-2-metil-propano, éter de dimetilo de trietilenglicol, tetrahidrofurano, tetrahidrofurfuriléter de etilo, tetrahidrofurfuriléter de hexilo, 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano, dioxano, trimetilamina, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,2-dipiperidinoetano, 1,2-dipirrolidinoetano, 1,2-dimorfolinoetano así como sales de potasio y de sodio de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos.

Tales polimerizaciones de solución son conocidas y se describen por ejemplo en I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, páginas 113 - 131, en Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, tomo XIV/1 páginas 645 bis 673 o en el tomo E 20 (1987), páginas 114 hasta 134 y páginas 134 a 153 así como en *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3, Parte I (Pergamon Press Ltd., Oxford 1989), páginas 365-386.

La preparación de los polímeros de dieno preferentes tiene lugar preferentemente en un disolvente. Como disolventes para la polimerización se emplean preferentemente disolventes apróticos inertes, tales como por ejemplo hidrocarburos parafínicos, tales como butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, decanos isoméricos, ciclohexano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano o 1,4-dimetilciclohexano o hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno o propilbenceno. Estos disolventes se pueden usar en solitario o en combinación. Son preferentes ciclohexano y *n*-hexano. Así mismo es posible la mezcla con disolventes polares.

La cantidad de disolvente asciende en el procedimiento de acuerdo con la invención habitualmente a de 100 a 1000 g, preferentemente de 200 a 700 g, con respecto a 100 g de la totalidad de la cantidad de monómero empleado. Sin embargo, también es posible polimerizar los monómeros empleados en ausencia de disolventes.

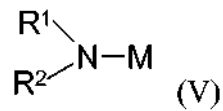
La polimerización se puede llevar a cabo de tal manera que se disponen en primer lugar los monómeros, dado el caso agentes de control para el ajuste de la microestructura y el disolvente y después se comienza con la polimerización mediante la adición del iniciador. También es posible polimerizar en un procedimiento de alimentación en el que el reactor de polimerización mediante adición se carga con monómeros, dado el caso agentes de control para el ajuste de la microestructura y disolventes, disponiéndose el iniciador o con monómeros, añadiéndose dado el caso agentes de control para el ajuste de la microestructura y el disolvente. Son posibles variaciones tales como la disposición del disolvente en el reactor, adición del iniciador y después adición de los monómeros así como dado el caso agentes de control para el ajuste de la microestructura. Además se puede hacer funcionar la polimerización en una forma de proceder continua. En todos los casos es posible la adición adicional de monómeros, agentes de control y disolvente durante o al final de la polimerización.

En una forma de realización preferente se disponen los monómeros, dado el caso agentes de control para el ajuste de la microestructura, el disolvente así como una amina secundaria y se comienza con la polimerización mediante la adición de un compuesto orgánico de metal alcalino, tal como BuLi, configurándose el iniciador amídico de metal alcalino *in situ* por la reacción del compuesto orgánico de metal alcalino con la amina secundaria.

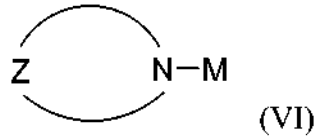
El tiempo de la polimerización puede oscilar dentro de amplios intervalos desde algunos minutos hasta algunas horas. Habitualmente se lleva a cabo la polimerización dentro de un intervalo de tiempo de aproximadamente 10 minutos hasta 8 horas, preferentemente de 20 minutos hasta 4 horas. Se puede llevar a cabo tanto a presión normal como a presión aumentada (de 1 a 10 bar).

Sorprendentemente se ha constatado que gracias al uso de iniciadores de la polimerización amídicos de metal alcalino para la incorporación de grupos amino terciarios en los principios de la cadena del polímero en combinación con el uso de uno o varios 1-oxa-2-silacicloalcanos como reactivos de funcionalización para la incorporación de grupos funcionales en los extremos de la cadena del polímero se pueden preparar polímeros de dieno que presentan propiedades mejoradas de la banda de rodadura del neumático y que no presentan las desventajas del estado de la técnica. Por ejemplo, no se pueden producir acoplamientos por reacciones múltiples en el reactivo de funcionalización, escisión de componentes molestos así como acoplamientos mediante configuración de enlaces Si-O-Si durante el tratamiento y el almacenamiento.

En el caso de los iniciadores de la polimerización amídicos de metal alcalino se trata de compuestos de la fórmula general (V) o (VI)



o



5

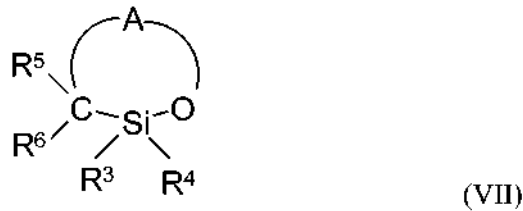
en la que

10 R^1, R^2 son iguales o distintos y representan restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

Z representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si

15 M representa Li, Na o K.

En el caso de los 1-oxa-2-silacicloalcanos se trata de compuestos de la fórmula general (VII)



20

en la que

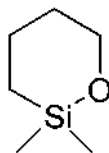
25 R^3, R^4, R^5, R^6 son iguales o distintos y representan H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si.

A representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si.

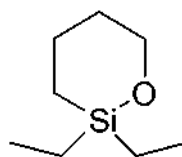
30 El átomo de Si de la fórmula (VII) a este respecto es monofuncional, habiéndose de entender por monofuncional que el átomo de Si presenta tres enlaces Si-C y un enlace Si-O.

Son ejemplos de compuestos de la fórmula (VII):

35 2,2- dimetil-1-oxa-2-silaciclohexano

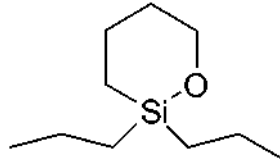


2,2-dietil-1-oxa-2-silaciclohexano

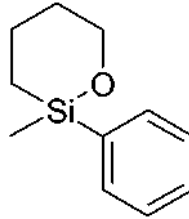


40

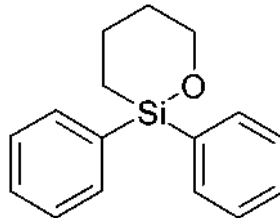
2,2-dipropil-1-oxa-2-silaciclohexano



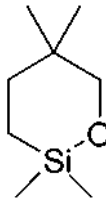
5 2-metil-2-fenil-1-oxa-2-silaciclohexano



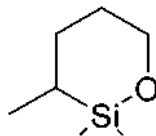
10 2,2-difenil-1-oxa-2-silaciclohexano



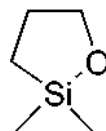
2,2,5,5-tetrametil-1-oxa-2-silaciclohexano



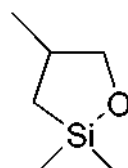
15 2,2,3-trimetil-1-oxa-2-silaciclohexano



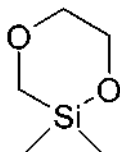
20 2,2-dimetil-1-oxa-2-silaciclopentano



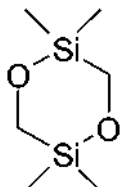
25 2,2,4-trimetil-1-oxa-2-silaciclopentano



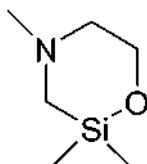
2,2-dimetil-1,4-dioxa-2-silaciclohexano



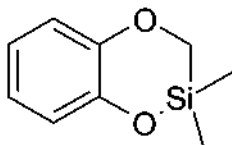
5 2,2,5,5-tetrametil-1,4-dioxa-2,5-disilaciclohexano



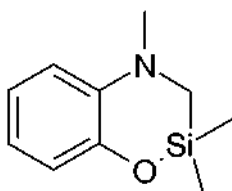
10 2,2,4-trimetil-[1,4,2]oxazasilinano



Benzo-2,2-dimetil-1,4-dioxa-2-silaciclohexano



15 Benzo-2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexano



20 Se ha encontrado que los polímeros de dieno funcionalizados de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante reacción de extremos de cadena del polímero reactivos con 1-oxa-2-silacicloalcanos y dado el caso posterior protonación del grupo terminal alcoholato hasta dar el alcohol.

25 Por tanto, es objetivo de la invención también el uso de 1-oxa-2-silacicloalcanos como reactivos de funcionalización para la preparación de los polímeros de dieno funcionalizados de acuerdo con la invención con grupos terminales de la fórmula (III) o (IV).

30 Los polímeros de dieno funcionalizados de acuerdo con la invención presentan preferentemente pesos molares medios (media en número) de 10.000 a 2.000.000 g/mol, preferentemente de 100.000 a 1.000.000 g/mol y temperaturas de transición vítrea de -110 °C a +20 °C, preferentemente de -110 °C a 0 °C, así como viscosidades Mooney ML 1+4 (100 °C) de 10 a 200, preferentemente de 30 a 150 unidades Mooney.

35 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de los polímeros de dieno funcionalizados de acuerdo con la invención, según el cual se emplean amidas de metal alcalino de aminas orgánicas secundarias como iniciadores de la polimerización y se usan uno o varios compuestos de la fórmula (VII) como sustancia pura, solución o suspensión para la reacción con los extremos de la cadena del polímero reactivos. La adición de los compuestos de la fórmula (VII) se realiza preferentemente después de la finalización de la polimerización; pero se puede realizar también antes de la reacción completa del monómero. La reacción de compuestos de la fórmula (VII) con los extremos de la cadena del polímero reactivos se realiza a las temperaturas usadas habitualmente para la polimerización. Los tiempos de reacción para la conversión de compuestos según la fórmula (VII) con los extremos

de la cadena del polímero reactivos pueden encontrarse entre algunos minutos y varias horas.

Preferentemente, las amidas de metal alcalino empleadas están en solución. A este respecto se emplea preferentemente el mismo disolvente que se usa también para la polimerización. Pero se pueden usar también disolventes o mezclas de disolventes con elevada polaridad para evitar la precipitación de las amidas de metal alcalino.

Se prefiere un procedimiento para la preparación de los polímeros de dieno funcionalizados de acuerdo con la invención en el que se obtienen los iniciadores de la polimerización mediante la reacción de amina secundaria con compuestos orgánicos de metal alcalino en una etapa independiente de preformación o *in situ* directamente en el reactor de polimerización para la formación de amidas de metal alcalino y se usan uno o varios compuestos de la fórmula (VII) como sustancia pura, solución o suspensión para la reacción con los extremos de la cadena del polímero reactivos. La adición de los compuestos de la fórmula (VII) se realiza preferentemente después de la finalización de la polimerización; sin embargo, se puede realizar también antes de la reacción completa de los monómeros. La reacción de los compuestos de la fórmula (VII) con los extremos de la cadena del polímero reactivos se realiza a las temperaturas usadas habitualmente para la polimerización. Los tiempos de reacción para la conversión de compuestos según la fórmula (VII) con los extremos de la cadena del polímero reactivos se pueden encontrar entre algunos minutos y varias horas.

Preferentemente, la cantidad de aminas secundarias es igual o menor que la cantidad de los compuestos orgánicos de metal alcalino, se prefiere en particular una relación de cantidades de sustancias entre aminas secundarias y compuestos orgánicos de metal alcalino de 0,05 - 2,00 : 0,05 - 2,00.

Ha resultado que con esta relación de cantidades se funcionalizan los extremos de la cadena del polímero con grupos carbinol que contienen silano, de tal manera que se forman polímeros con funcionalización en ambos extremos que presentan propiedades mejoradas de la banda de rodadura del neumático, evitándose acoplamiento mediante reacciones múltiples en el reactivo de funcionalización, escisión de componentes molestos así como acoplamiento por configuración de enlaces Si-O-Si en el tratamiento y el almacenamiento de los polímeros.

Se puede seleccionar la cantidad de los 1-oxa-2-silacicloalcanos de la fórmula (VII) de tal manera que todos los extremos de la cadena de polímero reactivos reaccionen con compuestos de la fórmula (VII) o se puede emplear un defecto de estos compuestos. Las cantidades empleadas de los compuestos de la fórmula (VII) pueden abarcar un amplio intervalo. Las cantidades preferentes se encuentran entre el 0,005-2 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,01-1 % en peso con respecto a la cantidad de polímero.

Adicionalmente a los compuestos según la fórmula (VII) se pueden emplear también los reactivos de acoplamiento típicos para la polimerización de dieno aniónicos para la reacción con los extremos de cadena de polímero reactivos. Son ejemplos de tales reactivos de acoplamiento tetracloruro de silicio, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, tetracloruro de estaño, dicloruro de dibutilestaño, tetraalcoxisilanos, éter de diglicidilo de etilenglicol, 1,2,4-tris(clorometil)benceno. Tales reactivos de acoplamiento se pueden añadir antes de los compuestos de la fórmula (VII), junto con los mismos o después de los mismos.

Después de realizarse la adición de los compuestos de la fórmula (VII) y dado el caso de reactivos de acoplamiento, se añaden antes o durante el tratamiento de los polímeros funcionalizados de acuerdo con la invención preferentemente los agentes de protección frente al envejecimiento habituales, tales como fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, fosfitos, tioéter. Además se pueden añadir los aceites de dilución habituales usados para los cauchos de dieno, tales como DAE (extracto aromático destilado, *Distillate Aromatic Extract*), TDAE (extracto aromático destilado tratado, *Treated Distillate Aromatic Extract*), MES (solvatos de extracción suave, *Mild Extraction Solvates*), RAE (extracto aromático residual, *Residual Aromatic Extract*), TRAE (extracto aromático residual tratado, *Treated Residual Aromatic Extract*), aceites nafténicos y nafténicos pesados. También es posible la adición de cargas, tales como negro de humo y ácido silícico, cauchos y coadyuvantes de caucho.

La retirada del disolvente del proceso de la polimerización se puede realizar según los procedimientos habituales, tales como destilación, separación con vapor de agua o aplicación de un vacío, dado el caso a mayor temperatura.

Otro objetivo de la invención es el uso de los polímeros funcionalizados de acuerdo con la invención para la preparación de composiciones de caucho vulcanizables.

Preferentemente, estas composiciones de caucho vulcanizables presentan otros cauchos, cargas, agentes químicos de caucho, coadyuvantes de procesamiento y aceites de dilución.

Son cauchos adicionales por ejemplo caucho natural así como cauchos sintéticos. Siempre que están presentes, su cantidad se encuentra habitualmente en el intervalo del 0,5 a 95, preferentemente del 10 al 80 % en peso con respecto a la totalidad de la cantidad de polímero en la mezcla. La cantidad de los cauchos añadidos de forma adicional se rige de nuevo según el respectivo fin de uso de las mezclas de acuerdo con la invención.

ES 2 663 676 T3

En este punto se indican a modo de ejemplo cauchos sintéticos conocidos por la bibliografía. Comprenden entre otros

- BR - polibutadieno
- ABR - copolímeros de butadieno/éster de alquilo C₁-C₄ de ácido acrílico
- IR - poliisopreno
- E-SBR - copolímeros de estireno-butadieno con contenidos de estireno del 1-60, preferentemente del 20-50 % en peso, preparados mediante polimerización en emulsión
- S-SBR - copolímeros de estireno-butadieno con contenidos de estireno del 1-60, preferentemente del 15-45 % en peso, preparados mediante polimerización en solución
- IIR - copolímeros de isobutileno-isopreno
- NBR - copolímeros de butadieno-acrilonitrilo con contenidos de acrilonitrilo del 5-60, preferentemente del 10-40% en peso
- HNBR - caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado
- EPDM - terpolímeros de etileno-propileno-dieno

5 así como mezclas de estos cauchos. Para la preparación de neumáticos de automóviles son de interés particular caucho natural, E-SBR así como S-SBR con una temperatura de transición vítrea por encima de -60 °C, caucho de polibutadieno con un elevado contenido de cis (>90 %) que se ha preparado con catalizadores a base de Ni, Co, Ti o Nd así como caucho de polibutadieno con un contenido de vinilo de hasta el 80 % así como sus mezclas.

10 Como cargas se consideran para las composiciones de caucho de acuerdo con la invención todas las cargas usadas en la industria del caucho conocidas. Estas comprenden cargas tanto activas como inactivas.

Cabe mencionar por ejemplo:

- 15 - ácidos silícicos altamente dispersos, preparados por ejemplo mediante precipitación de soluciones de silicatos o hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio con superficies específicas de 5-1000, preferentemente 20-400 m²/g (superficie BET) y con tamaños de partícula primaria de 10-400 nm. Los ácidos silícicos pueden estar presentes dado el caso también como óxidos mixtos con otros óxidos de metal, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti;
- 20 - silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicato de metal alcalinotérreo tal como silicato de magnesio o silicato de calcio con superficies BET de 20-400 m²/g y diámetros de partícula primaria de 10-400 nm;
- silicatos naturales, tales como caolín y otros ácidos silícicos de origen natural;
- 25 - fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, barras) o microbolas de vidrio;
- óxidos de metal, tales como óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio;
- 30 - carbonatos de metal, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de zinc;
- hidróxidos de metal, tales como por ejemplo hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio;
- sulfatos de metal, tales como sulfato de calcio, sulfato de bario;
- 35 - negro de humo: los negros de humo que se van a usar en este caso son negros de humo preparados según el procedimiento de negro de lámpara, negro de canal, negro de horno, negro de gas, negro de humo térmico, negro de humo de acetileno o de arco voltaico y poseen superficies BET de 9-200 m²/g, por ejemplo negros de humo de SAF, ISAF-LS, ISAF-HM, ISAF-LM, ISAF-HS, CF, SCF, HAF-LS, HAF, HAF-HS, FF-HS, SPF, XCF, FEF-LS, FEF, FEF-HS, GPF-HS, GPF, APF, SRF-LS, SRF-LM, SRF-HS, SRF-HM y MT o negros de humo
- 40 según ASTM N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 y N990.
- geles de caucho, en particular aquellos a base de BR, E-SBR y/o policloropreno con tamaños de partícula de 5 a
- 45 1000 nm.

Preferentemente se emplean como cargas ácidos silícicos altamente dispersos y/o negros de humo.

Las cargas mencionadas se pueden emplear en solitario o en mezcla. En una forma de realización particularmente preferente, las composiciones de caucho contienen como cargas una mezcla de cargas claras, tales como ácidos silícicos altamente dispersos, y negros de humo, encontrándose la relación de mezcla de cargas claras a negros de humo en de 0,01:1 a 50:1, preferentemente de 0,05:1 a 20:1.

En este caso, las cargas se emplean en cantidades en el intervalo de 10 a 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho. Preferentemente se emplean de 20 a 200 partes en peso.

En otra forma de realización de la invención, las composiciones de caucho contienen también coadyuvantes de caucho que mejoran por ejemplo las propiedades de procesamiento de las composiciones de caucho, que sirven para la reticulación de las composiciones de caucho, que mejoran las propiedades físicas de los vulcanizados preparados a partir de las composiciones de caucho de acuerdo con la invención para su fin especial de uso, que mejoran la interacción entre el caucho y la carga o que sirven para la unión del caucho a la carga.

Los coadyuvantes de caucho son, por ejemplo, reactivos reticulantes, tales como por ejemplo azufre o compuestos que proporcionan azufre, así como aceleradores de la reacción, agentes de protección frente al envejecimiento, termoeestabilizantes, fotoprotectores, agentes de protección frente a ozono, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes de pegajosidad, agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, diluyentes, ácidos orgánicos, silanos, retardantes, óxidos de metal, aceites de dilución, tales como por ejemplo DAE (extracto aromático destilado), TDAE (extracto aromático destilado tratado), MES (solvatos de extracción suave), RAE (extracto aromático residual), TRAE (extracto aromático residual tratado), aceites nafténicos y nafténicos pesados así como activadores.

La totalidad de la cantidad de coadyuvantes de caucho se encuentra en el intervalo de 1 a 300 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho total. Preferentemente se emplean de 5 a 150 partes en peso de coadyuvantes de caucho.

La preparación de las composiciones de caucho vulcanizables se puede realizar en un procedimiento de un paso o de varios pasos, prefiriéndose de 2 a 3 pasos de mezcla. Así se puede realizar por ejemplo la adición de azufre y acelerador en un paso de mezcla independiente, por ejemplo en un cilindro, prefiriéndose temperaturas en el intervalo de 30 °C a 90 °C. Preferentemente se realiza la adición de azufre y acelerador en el último paso de mezcla.

Los grupos adecuados para la preparación de las composiciones de caucho vulcanizables son, por ejemplo, cilindros, amasadoras, mezcladoras internas o extrusoras de mezcla.

De este modo, otro objeto de la invención son composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros de dieno funcionalizados con grupos amino terciarios de la fórmula (I) o (II) en los principios de la cadena del polímero y grupos funcionales de la fórmula (III) o (IV) en los extremos de la cadena del polímero.

Las composiciones de caucho pueden contener también polímeros de dieno funcionalizados con grupos amino terciarios de la fórmula (I) o (II) en los principios de la cadena del polímero y grupos funcionales de la fórmula (III) y (IV) en los extremos de la cadena del polímero.

Otro objetivo de la invención es el uso de las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con la invención para la preparación de vulcanizados de caucho, en particular para la fabricación de neumáticos, en particular de bandas de rodadura de neumáticos, que presentan una resistencia a la rodadura particularmente reducida con una elevada capacidad de antideslizamiento en húmedo y resistencia al desgaste.

Las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con la invención son también adecuadas para la fabricación de cuerpos conformados, por ejemplo para la fabricación de cubiertas de cables, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de cilindros, suelas de zapatos, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención sin tener, a este respecto, un efecto limitante.

Ejemplos

Ejemplo 1a: síntesis de copolímero de estireno-butadieno, no funcionalizado (ejemplo comparativo)

Un reactor de 20 l inertizado se cargó con 8,5 kg de hexano, 1,185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 8 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano así como 10,3 mmoles de *n*-butillitio y se calentó el contenido a 65 °C. Se polimerizó con agitación durante 25 min a 65 °C. A continuación se añadieron 10,3 mmoles de alcohol cetílico, se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante la adición de 3 g de Irganox® 1520 (2,4-bis(octiltiometil)-6-metilfenol) y se retiró el disolvente mediante separación con vapor de agua. Los gránulos de caucho se secaron a

65 °C al vacío.

5 Contenido de vinilo (espectroscopía de IR): 50,2 % en peso; contenido de estireno (espectroscopía de IR): 20,9 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -25,6 °C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 258 kg/mol; M_w/M_n : 1,15; viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 52 ME

Ejemplo 1b: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con grupo amino terciario en el principio de la cadena (ejemplo comparativo)

10 Un reactor de 20 l inertizado se cargó con 8,5 kg de hexano, 1,185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 11,3 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano, 14,1 mmoles de pirrolidina así como 14,1 mmoles de *n*-butillitio y se calentó el contenido a 65 °C. Se polimerizó con agitación durante 25 min a 65 °C. A continuación se añadieron 14,1 mmoles de alcohol cetílico, se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante la adición de 3 g de Irganox® 1520 y se retiró el disolvente mediante separación con vapor de agua. Los gránulos de caucho se secaron a 65 °C al vacío.

15 Contenido de vinilo (espectroscopía de IR): 50,0 % en peso; contenido de estireno (espectroscopía de IR): 20,8 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -25,9 °C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 210 kg/mol; M_w/M_n : 1,19; viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 41 ME

20 Ejemplo 1c: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con funcionalización en el extremo de la cadena mediante reacción con reactivo de funcionalización de la fórmula (VII) (ejemplo comparativo)

25 Un reactor de 20 l inertizado se cargó con 8,5 kg de hexano, 1,185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 8,2 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano así como 10,55 mmoles de *n*-butillitio y se calentó el contenido a 65 °C. Se polimerizó con agitación durante 25 min a 65 °C. A continuación se añadieron 10,55 mmoles (1,69 ml) de 2,2,4-trimetil-[1,4,2]oxazasilinano y se calentó el contenido del reactor a 65 °C durante otros 20 min. A continuación se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante la adición de 3 g de Irganox® 1520 y se retiró el disolvente mediante separación con vapor de agua. Los gránulos de caucho se secaron a 65 °C al vacío.

30 Contenido de vinilo (espectroscopía de IR): 50,3 % en peso; contenido de estireno (espectroscopía de IR): 20,9 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -25,7 °C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 216 kg/mol; M_w/M_n : 1,18; viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 44 ME

35 Ejemplo 1d: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con grupo amino terciario en el principio de la cadena y funcionalización en el extremo de la cadena mediante reacción con reactivo de funcionalización de la fórmula (VII) (de acuerdo con la invención)

40 Un reactor de 20 l inertizado se cargó con 8,5 kg de hexano, 1,185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 11,3 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano, 14,1 mmoles de pirrolidina así como 14,1 mmoles de *n*-butillitio y se calentó el contenido a 65 °C. Se polimerizó con agitación durante 25 min a 65 °C. A continuación se añadieron 14,1 mmoles (2,26 ml) de 2,2,4-trimetil-[1,4,2]oxazasilinano y se calentó el contenido del reactor a 65 °C durante otros 20 min. A continuación se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante la adición de 3 g de Irganox® 1520 y se retiró el disolvente mediante separación con vapor de agua. Los gránulos de caucho se secaron a 65 °C al vacío.

45 Contenido de vinilo (espectroscopía de IR): 49,3 % en peso; contenido de estireno (espectroscopía de IR): 20,3 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -26,3 °C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 170 kg/mol; M_w/M_n : 1,29; viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 43 ME

50 Ejemplos 2 a-d: composiciones de caucho

Se prepararon composiciones de caucho para bandas de rodadura de neumático, usándose los copolímeros de estireno-butadieno de los Ejemplos 1a-1d

55 En la Tabla 1 están enumerados los constituyentes. Las composiciones de caucho (sin azufre y acelerador) se prepararon en una amasadora de 1,5 l. A continuación se añadieron mediante mezcla el azufre y el acelerador en un cilindro a 40 °C.

60 Ejemplos 3 a-d: propiedades de vulcanizado

Para la determinación de las propiedades del vulcanizado se vulcanizaron las composiciones de caucho de los Ejemplos 2a-d durante 20 minutos a 160 °C. En la Tabla 2 están indicadas las propiedades de los correspondientes vulcanizados como Ejemplos 3a-d.

65

ES 2 663 676 T3

En los vulcanizados se determinaron las siguientes propiedades:

- elasticidad de rebote a 60 °C (de acuerdo con la norma DIN 53512)
- 5 - desgaste (de acuerdo con la norma DIN 53516)
- ΔG^* : diferencia de los módulos G^* viscoelásticos dependientes de la frecuencia con el 0,5 % de alargamiento y el 15 % de alargamiento a 60 °C/1 Hz (barrido de amplitud de MTS)
- 10 - máximo de $\tan\delta$: máximo de la amortiguación dinámica durante la medición del módulo viscoelástico dependiente de la frecuencia a 60 °C/1 Hz con $\tan\delta = G''/G'$ (barrido de amplitud de MTS)
- $\tan\delta$ a 0 °C, 60 °C: a partir de la medición de la amortiguación dinámica dependiente de la temperatura según la norma DIN 53513 (10 Hz, velocidad de calentamiento $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) con $\tan\delta = E''/E'$
- 15 - alargamiento a la rotura, tensión de rotura (de acuerdo con la norma DIN 53504)

20 La elasticidad de rebote a 60 °C, ΔG^* , máximo de $\tan\delta$ (MTS) y $\tan\delta$ a 60 °C son indicadores de la pérdida de histéresis durante la rodadura del neumático (resistencia a la rodadura). Cuanto mayor es la elasticidad de rebote a 60 °C y cuanto menor es ΔG^* , máximo de $\tan\delta$ (MTS) y $\tan\delta$ a 60 °C, menor es la resistencia a la rodadura del neumático. $\tan\delta$ a 0 °C es una medida de la capacidad de antideslizamiento en húmedo del neumático. Cuanto mayor es $\tan\delta$ a 0 °C, mayor es la capacidad de antideslizamiento en húmedo esperable del neumático.

Tabla 1: constituyentes de las composiciones de caucho (indicaciones en phr: partes en peso por 100 partes en peso de caucho)

	Ejemplo comparativo 2a	Ejemplo comparativo 2b	Ejemplo comparativo 2c	Ejemplo de acuerdo con la invención 2d
Copolimero de estireno-butadieno de acuerdo con el ejemplo 1a	70	0	0	0
Copolimero de estireno-butadieno de acuerdo con el ejemplo 1b	0	70	0	0
Copolimero de estireno-butadieno de acuerdo con el ejemplo 1c	0	0	70	0
Copolimero de estireno-butadieno de acuerdo con el ejemplo 1d	0	0	0	70
Poli(butadieno de alto contenido en cis (BUNA™ CB 24 de Lanxess Deutschland GmbH)	30	30	30	30
Acido silícico (Ultrasil® 7000)	90	90	90	90
Negro de humo (Vulcan® J/N 375)	7	7	7	7
Aceite de TDAE (Mvatec 500)	36,3	36,3	36,3	36,3
Coadyuvante de procesamiento (Aflux 37 de RheinChemie Rheinau GmbH)	3	3	3	3
Ácido esteárico (Edenor C 18 98-100)	1	1	1	1
Agente de protección frente al envejecimiento (Vulkanox® 4020/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2
Agente de protección frente al envejecimiento (Vulkanox® HS/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2
Óxido de zinc (blanco de zinc Rotsiegel)	3	3	3	3
Cera (Antilux 654)	2	2	2	2
Silano (Si 69® de Evonik)	7,2	7,2	7,2	7,2
Difenilguanidina (Rhenogran DPG 80)	2,75	2,75	2,75	2,75
Sulfenamida (Vulkacit® NZ/EGC de Lanxess Deutschland GmbH)	1,6	1,6	1,6	1,6
Azufre (azufre de molienda 90/95 Chancel)	1,6	1,6	1,6	1,6
Sulfonamida (Vulkalent® E/C)	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabla 2: propiedades de vulcanizado

	Ejemplo comparativo 3a	Ejemplo comparativo 3b	Ejemplo comparativo 3c	Ejemplo de acuerdo con la invención 3d
Ejemplo comparativo 2a	X			
Ejemplo comparativo 2b		X		
Ejemplo comparativo 2c			X	
Ejemplo comparativo 2d				X
Propiedades de vulcanizado:				
Elasticidad de rebote a 60 °C [%]	56,2	57,2	58,7	59,2
ΔG^* (G*a 0,5 % - G*a 15 %) [MPa]	1,37	1,37	1,08	0,78
Máximo de tanδ (barrido de amplitud de MTS a 1 Hz, 60 °C)	0,173	0,161	0,156	0,141
tanδ a 0 °C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	0,269	0,263	0,279	0,294
tanδ a 60 °C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	0,103	0,093	0,085	0,077
Alargamiento a la rotura (probeta S2) [%]	457	414	449	422
Tensión de rotura (probeta S2) [MPa]	19,4	18,6	20,8	20,4
Desgaste (norma DIN 53516) [mm ³]	69	70	74	73

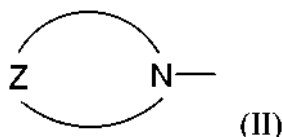
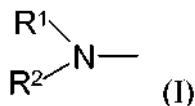
ES 2 663 676 T3

5 Para aplicaciones en neumáticos se necesita una baja resistencia a la rodadura, que se da cuando en el vulcanizado se mide un alto valor para la elasticidad de rebote a 60 °C así como un bajo valor de $\tan\delta$ en la amortiguación dinámica a alta temperatura (60 °C) y un bajo máximo de $\tan\delta$ en el barrido de amplitud de MTS. Como se puede observar a partir de la Tabla 2, el vulcanizado del ejemplo 3d de acuerdo con la invención se caracteriza por una elevada elasticidad de rebote a 60 °C, un bajo valor de $\tan\delta$ en la amortiguación dinámica a 60 °C así como un bajo máximo de $\tan\delta$ en el barrido de amplitud de MTS.

10 Para aplicaciones en neumáticos se necesita además una elevada capacidad de antideslizamiento en húmedo que se da cuando el vulcanizado presenta un elevado valor de $\tan\delta$ en la amortiguación dinámica a baja temperatura (0 °C). Como se puede ver a partir de la Tabla 2, el vulcanizado del ejemplo 3d de acuerdo con la invención se caracteriza por un elevado valor de $\tan\delta$ en la amortiguación dinámica a 0 °C.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros de dieno, **caracterizados por que** los polímeros de dieno presentan en los principios de la cadena del polímero grupos amino terciarios de las fórmulas (I) o (II)



en las que

R^1 , R^2 son iguales o distintos y representan restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

Z representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si

así como grupos carbinol que contienen silano en los extremos de la cadena del polímero de la fórmula (III)

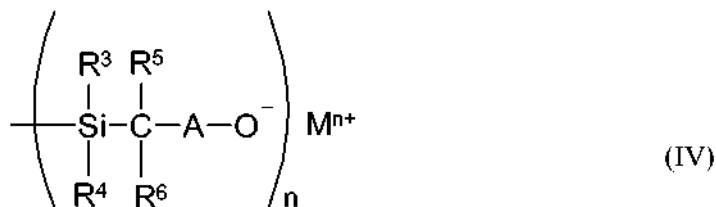


o sus sales de metal o sus semisales de metal, en las que

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

A representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si.

2. Polímeros de dieno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** los grupos carbinol que contienen silano de la fórmula (III) están presentes en los extremos de la cadena del polímero de los polímeros de dieno como sales de metal de la fórmula (IV):



en la que

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

A representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

n es un número entero de 1 a 4,

M es un metal o un semimetal con la valencia 1 a 4, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si y/o Sn.

3. Polímeros de dieno de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** el polímero de dieno es un polibutadieno, un poliisopreno, un copolímero de butadieno-isopreno, un copolímero de butadieno-estireno, un

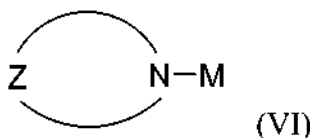
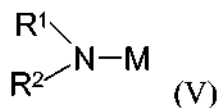
copolímero de isopreno-estireno o un terpolímero de butadieno-isopreno-estireno.

4. Polímeros de dieno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** los polímeros de dieno presentan pesos molares medios (media en número, GPC, patrón de PS) de 10000 a 200000 g/mol, preferentemente de 100000 a 1000000 g/mol.

5. Polímeros de dieno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** los polímeros de dieno presentan temperaturas de transición vítrea (DSC) de -110 °C a +20 °C, preferentemente de -110 °C a 0 °C.

6. Polímeros de dieno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** los polímeros de dieno presentan viscosidades Mooney [ML1+4 (100 °C)] de 10 a 200, preferentemente de 30 a 150 unidades Mooney.

7. Procedimiento para la preparación de polímeros de dieno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** como reactivo de funcionalización para la incorporación de grupos funcionales en los extremos de la cadena del polímero se emplean uno o varios 1-oxa-2-silacicloalcanos y para la incorporación de grupos amino terciarios en los principios de la cadena del polímero amidas de metal alcalino de aminas orgánicas secundarias de la fórmula general (V) o (VI)



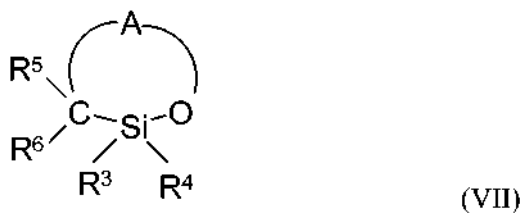
en la que

R¹, R² son iguales o distintos y representan restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

Z representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si

M representa Li, Na o K.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** en el caso de los 1-oxa-2-silacicloalcanos se trata de compuestos de la fórmula general (VII)



en la que

R³, R⁴, R⁵, R⁶ son iguales o distintos y representan H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S y/o Si,

A representa un resto orgánico divalente que puede contener, aparte de C y H, heteroátomos tales como O, N, S y/o Si.

9. Procedimiento para la preparación de polímeros de dieno de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** se obtienen amidas de metal alcalino mediante reacción de aminas orgánicas secundarias con compuestos orgánicos de metal alcalino *in situ* o en una etapa independiente de preformación y se emplean uno o varios 1-oxa-2-silacicloalcanos para la reacción con los extremos reactivos de la cadena del polímero.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la adición de los 1-oxa-2-silacicloalcanos se realiza después de la finalización de la polimerización.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** se emplean las amidas de metal alcalino como iniciadores de la polimerización aniónicos.
- 5 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** se emplean como amins orgánicas secundarias pirrolidina o hexametenimina y como compuesto orgánico de metal alcalino, butillitio.
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la cantidad de sustancia de amins secundarias es igual o menor que la cantidad de sustancia de compuestos orgánicos de metal alcalino, de forma particularmente preferente la relación de cantidades de sustancia asciende a de 0,05 - 2,00 : 0,05 - 2,00.
- 15 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la cantidad de 1-oxa-2-silacicloalcanos se encuentra entre el 0,005-2 % en peso, preferentemente entre el 0,01-1 % en peso con respecto a la cantidad de polímero con extremos reactivos de la cadena de polímeros.
- 20 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** se emplean reactivos de acoplamiento para la reacción.
- 25 16. Uso de polímeros de dieno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-6 para la preparación de composiciones de caucho vulcanizables.
- 30 17. Composiciones de caucho vulcanizables, que contienen polímeros de dieno de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2.
- 35 18. Composiciones de caucho vulcanizables, que contienen polímeros de dieno funcionalizados, con grupos amino terciarios de las fórmulas (I) o (II) en los principios de la cadena del polímero y grupos funcionales de la fórmula (III) en los extremos de la cadena del polímero de acuerdo con la reivindicación 1.
19. Composiciones de caucho vulcanizables, que contienen polímeros de dieno funcionalizados, con grupos amino terciarios de las fórmulas (I) o (II) en los principios de la cadena del polímero de acuerdo con la reivindicación 1 y grupos funcionales de la fórmula (IV) en los extremos de la cadena del polímero de acuerdo con la reivindicación 2.
20. Composiciones de caucho vulcanizables, que contienen polímeros de dieno funcionalizados, con grupos amino terciarios de las fórmulas (I) o (II) en los principios de la cadena del polímero de acuerdo con la reivindicación 1 y grupos funcionales de las fórmulas (III) y (IV) en los extremos de la cadena del polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2.
- 40 21. Uso de las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 a 20 para la fabricación de neumáticos, en particular de bandas de rodadura de neumáticos.
- 45 22. Uso de las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 a 20 para la fabricación de cuerpos conformados, particularmente de cubiertas de cables, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de cilindros, suelas de zapatos, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación.
23. Neumático que se puede obtener mediante la vulcanización de mezclas de caucho de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 a 20.
24. Cuerpo conformado que se puede obtener mediante la vulcanización de mezclas de caucho de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 a 20.