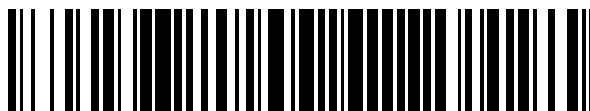


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 917**

51 Int. Cl.:

C07F 7/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2015** **E 15190827 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018** **EP 3159346**

54 Título: **Dienos funcionalizados con aminosilano para el uso en la funcionalización de polímeros elastoméricos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PARK, NATJA;
RÖSSLE, MICHAEL;
THIELE, SVEN;
HEIDENREICH, DANIEL y
GUTSCHANK, BENJAMIN

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 685 917 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

Dienos funcionalizados con aminosilano para el uso en la funcionalización de polímeros elastoméricos

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a nuevos compuestos diénicos que son útiles como monómeros modificadores en la polimerización de monómeros diénicos conjugados, opcionalmente junto con monómeros vinilaromáticos, para producir polímeros, específicamente polímeros elastoméricos, que se puedan usar ventajosamente en artículos de caucho tales como neumáticos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La subida de los precios del petróleo y la legislación nacional que exige la reducción de las emisiones de dióxido de carbono por los automóviles obligan a los fabricantes de neumáticos y de caucho a producir neumáticos "eficaces" en cuanto al consumo de combustible y que, por tanto, ahorren combustible. Una estrategia para obtener neumáticos eficaces en cuanto al consumo de combustible reside en la elaboración de formulaciones para neumáticos con una pérdida reducida de histéresis. La pérdida de histéresis de una composición de polímeros elastoméricos reticulados está relacionada con su valor de $\tan \delta$ a 60°C (véase ISO 4664-1:2005; Rubber, Vulcanized or thermoplastic; Determination of dynamic properties – part 1: General guidance).

Generalmente se prefieren las composiciones de polímeros elastoméricos vulcanizadas que poseen valores de $\tan \delta$ a 60°C relativamente bajos por presentar una menor pérdida de histéresis. En el neumático producto final esto se traduce en una menor resistencia a la rodadura y una mejor economía de combustible. Por el contrario, un valor más bajo de $\tan \delta$ a 0°C equivale a una peor adherencia en superficie mojada del neumático producto. Así pues, se acepta generalmente la fabricación de un neumático con una menor resistencia a la rodadura a costa de empeorar las propiedades de adherencia en superficie mojada. Si, por ejemplo, en un caucho de estireno-butadieno aleatorio en solución (SSBR aleatorio) se reduce la concentración de unidades de poliestireno con respecto a la concentración total de unidades de polibutadieno, la temperatura de transición vítrea del SSBR disminuye y, en consecuencia, se reducen tanto $\tan \delta$ a 60°C como $\tan \delta$ a 0°C, lo que por lo general equivale a mejorar la resistencia a la rodadura y empeorar las características de adherencia en superficie mojada del neumático. Por consiguiente, para evaluar el vulcanizado del caucho correctamente se deberán controlar tanto $\tan \delta$ a 60°C como $\tan \delta$ a 0°C junto con la acumulación de calor en el neumático.

El documento WO 2012/091753 (Bridgestone Corp.) se refiere a polímeros funcionalizados con silano y a vulcanizados de caucho preparados a partir de los mismos. Los autores describen el uso de alquilenaminosilanos determinados para el uso en la iniciación de polimerizaciones aniónicas.

El documento US 2010/0056712 (Sumitomo Chemical Co.) se refiere a un polímero diénico conjugado obtenido por polimerización de un monómero diénico conjugado y un vinilaminosilano en presencia de un catalizador de metal alcalino.

El documento WO 2011/028523 (Bridgestone Corp.) se refiere a un procedimiento para la preparación de un polidieno, comprendiendo el procedimiento la polimerización de un monómero diénico conjugado con un sistema catalítico basado en lantano en presencia de un vinilsilano, un alilsilano o un alilvinilsilano.

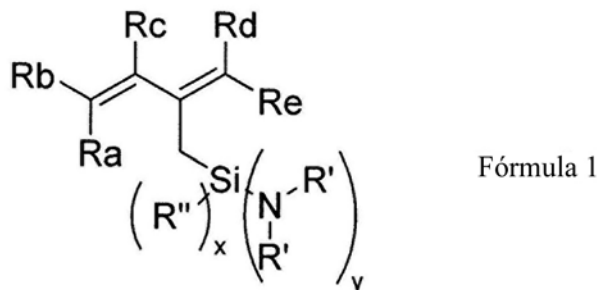
El documento WO 2015/055252 (Trinseo Europe GmbH) se refiere a compuestos de vinilsilano que son útiles como monómeros modificadores en la polimerización de monómeros diénicos conjugados, tales como 1,3-butadieno, opcionalmente junto con un monómero vinilaromático tal como estireno.

La presente invención se propone el objetivo de proporcionar composiciones (de caucho) de polímeros elastoméricos curadas y medios para proporcionar tales composiciones, donde las composiciones muestran valores de $\tan \delta$ mejorados, equivalentes a un mejor equilibrio entre la resistencia a la rodadura y las características de adherencia en superficie mojada.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se basa, entre otras cosas, en el hallazgo de que los objetivos anteriores se pueden alcanzar llevando a cabo la polimerización de monómeros diénicos conjugados, tales como 1,3-butadieno ("butadieno") e isopreno, en presencia de un compuesto diénico específico funcionalizado con aminosilano.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un compuesto diénico con la fórmula 1 siguiente:



5

donde

cada R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈, trí(alquil C₁-C₆, aril C₆-C₁₂ o alquilaril C₇-C₁₈)sililo y alilo, donde dos grupos R' pueden conectarse para formar un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de un átomo de oxígeno, un átomo de

10 nitrógeno, un grupo >N(alquilo C₁-C₆ o alquilarilo C₇-C₁₈) y un átomo de azufre;

cada R'' se selecciona independientemente de hidrocarbilo C₁-C₆;

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

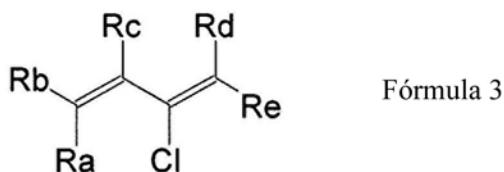
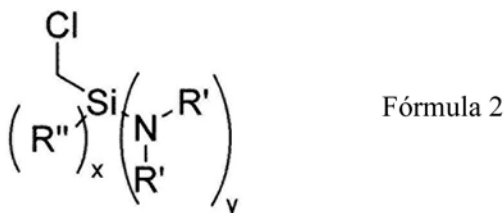
x es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2, y es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3 y x + y =

3.

15

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación del compuesto diénico de fórmula 1 del primer aspecto de la invención, comprendiendo dicho procedimiento la reacción de un compuesto de fórmula 2 y un compuesto de fórmula 3 en presencia de (i) un metal seleccionado del grupo que incluye magnesio, cinc, aluminio y boro y (ii) un catalizador de metal de transición en un disolvente:

20



donde

25 R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R', R'', x e y son, de forma general y en cualquier realización de los mismos, como se han definido en el primer aspecto de la invención.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un polímero elastomérico, comprendiendo dicho procedimiento el paso de la polimerización de al menos un monómero diénico conjugado, un compuesto diénico de fórmula 1 como se ha definido en el primer aspecto de la invención y, opcionalmente, uno o

30 más monómeros vinilaromáticos en presencia de un compuesto iniciador o un catalizador para formar un polímero elastomérico vivo.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un polímero elastomérico que se puede obtener por

polimerización de al menos un monómero diénico conjugado, un compuesto diénico de fórmula 1 como se ha definido en el primer aspecto de la invención y, opcionalmente, uno o más monómeros vinilaromáticos en presencia de un compuesto iniciador o un catalizador.

- 5 En un quinto aspecto, la presente invención proporciona una composición de polímeros no curada que comprende el polímero elastomérico como se ha definido en el cuarto aspecto de la invención y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden o se forman como resultado del procedimiento de polimerización usado para la preparación de dicho polímero, (ii) componentes que quedan después de eliminar el disolvente del procedimiento de polimerización y (iii) componentes que se añaden al polímero tras completar el
10 procedimiento de producción del polímero e incluyen componentes que se añaden al polímero "libre de disolvente" usando (sin limitación) un mezclador mecánico.

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

- En un séptimo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de polímeros vulcanizada que comprende el paso de vulcanización de una composición de polímeros no curada de la invención que comprende uno o más agentes de vulcanización.
20

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

- Se ha descubierto que se puede lograr una mejora significativa de la resistencia a la rodadura y de la adherencia en
25 superficie mojada usando el compuesto diénico funcionalizado con aminosilano de la invención como modificador de la estructura básica para preparar un polímero elastomérico, en particular SSBR, PBR, PIR, SSIR y SSIBR, especialmente SSBR y PBR, que incluye BR alto cis y bajo cis tal como un BR alto cis producido mediante el uso de un catalizador de Nd. Por ejemplo, un SSBR curado (vulcanizado) de la invención muestra un equilibrio excelente o mejorado entre $\tan \delta$ a 0°C y $\tan \delta$ a 60°C, reflejando un mejor equilibrio entre una baja resistencia a la rodadura y
30 una alta adherencia en superficie mojada en comparación con un SSBR no basado en el compuesto diénico de la invención. Además, el caucho curado, especialmente el SSBR curado, muestra propiedades de procesamiento aceptables o incluso mejoradas, como una viscosidad de Mooney (CML1-4) aceptable.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 35 Compuesto diénico funcionalizado con aminosilano de fórmula 1

El compuesto diénico de fórmula 1 del primer aspecto de la invención se caracteriza por estar sustituido en la posición 2 de la estructura diénica con un grupo aminosililo unido a través de un grupo metileno (-CH₂-).
40

En el compuesto diénico de fórmula 1, cada R' se selecciona con preferencia independientemente de entre metilo, etilo, n-butilo, n-hexilo, n-octilo, ciclohexilo y bencilo.

- En una realización, los dos grupos R' están conectados para formar, junto con el átomo de nitrógeno unido a Si, un
45 anillo de 5 a 12 miembros, tal como un grupo ciclohexilamino, un grupo cicloheptilamino, un grupo ciclooctilamino, un grupo ciclododecilamino o un grupo ciclopentilamino, preferentemente un anillo de 5 a 8 miembros. En otra realización, y es 1 y el grupo -(NR'R')_y viene representado por piperazina sustituida opcionalmente en el átomo de nitrógeno en la posición 4 con alquilo C₁-C₆ o alquilarilo C₇-C₁₈, piperidina o morfolina. En otra realización, los dos grupos R' son cada uno un grupo etilo, los cuales están conectados de nuevo a través de un átomo de oxígeno,
50 formando de este modo un anillo de morfolina con el átomo de nitrógeno unido a Si.

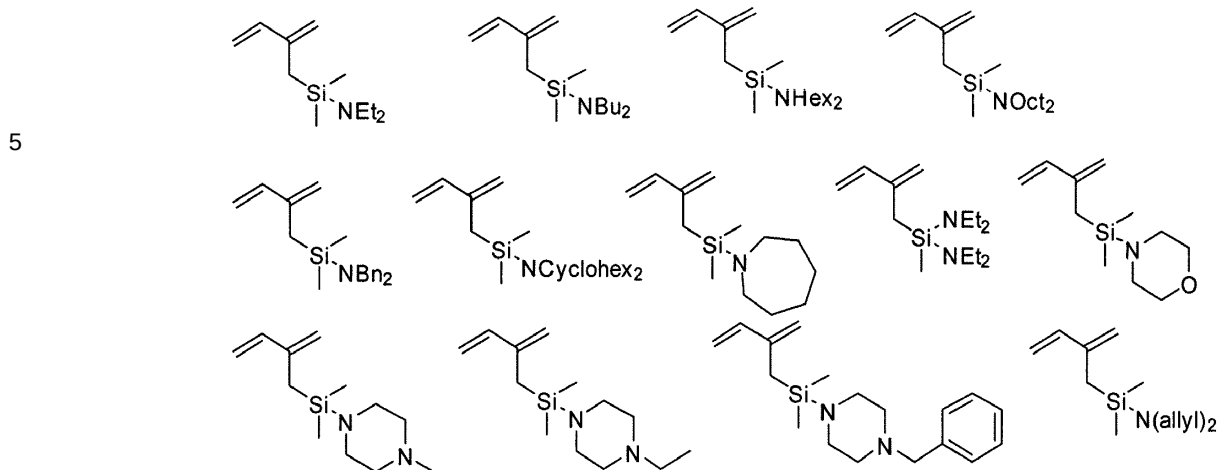
El grupo hidrocarbilo C₁-C₆ para R'' incluye alquilo C₁-C₆ y fenilo. Preferentemente es metilo.

- En una realización preferida, x e y son cada uno 1.
55

R_a, R_b, R_c, R_d y R_e son preferentemente idénticos y con más preferencia son cada uno hidrógeno.

- En una realización, R_a, R_b, R_c, R_d y R_e son cada uno hidrógeno y x e y son independientemente números enteros seleccionados de entre 1 y 2 (y todos los demás sustituyentes de la fórmula 1 son como se han definido
60 anteriormente o en otras realizaciones definidas en la presente memoria).

En realizaciones específicas, el compuesto diénico de fórmula 1 viene representado por los compuestos siguientes:



Preparación del compuesto diénico funcionalizado con aminosilano de fórmula 1

10

De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, el compuesto diénico de fórmula 1 se puede preparar por reacción de un compuesto de fórmula 2 y un compuesto de fórmula 3 en presencia de (i) un metal seleccionado del grupo formado por magnesio, cinc, aluminio y boro y (ii) un catalizador de metal de transición en un disolvente.

15 En el compuesto de fórmula 2, R', R'', x e y tienen el mismo significado que en el compuesto de fórmula 1, incluida cualquier realización del mismo, como se ha definido anteriormente. Se cree que los compuestos de fórmula 2 donde R'' es metilo, y es 1 y el grupo -(NR'R')_y viene representado por piperazina sustituida opcionalmente en el átomo de nitrógeno en la posición 4 con alquilo C₁-C₆ o alquilarilo C₇-C₁₈, piperidina o morfolina son compuestos nuevos. Se pueden preparar por reacción de un (clorometil)silano con una amina HNR'₂ correspondiente.

20

El compuesto de fórmula 3 es cloropreno o un derivado de cloropreno y es preferentemente cloropreno.

En una realización, el catalizador de metal de transición está basado en níquel, paladio, platino, hierro u otros metales del grupo VIII con ligandos. En una realización preferida, la fórmula general para un catalizador que contiene níquel es ML₂X₂, donde M es níquel, L es un ligando que contiene fosfina y X es un halógeno. Los catalizadores de metal de transición preferidos son catalizadores de níquel con ligandos tales como dicloruro de bis(difenilfosfina)propano-níquel (II), dicloruro de bis(difenilfosfina)etano-níquel (II), cloruro acetilacetato de 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno-dicloro-níquel (II) o catalizadores de paladio con ligandos tales como tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) o bis(dibencilidenacetona)paladio (0). Preferentemente se usan dicloruro de bis(difenilfosfina)propano-níquel (II), dicloruro de bis(difenilfosfina)etano-níquel (II) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0). Con especial preferencia se usa dicloruro de bis(difenilfosfina)propano-níquel (II). El catalizador se puede usar en una cantidad de 0,01 a 20 % en moles, preferentemente de 0,1 a 10 % en moles y con más preferencia de 0,2 a 5 % en moles, respecto a la cantidad del compuesto de fórmula 3.

35 En una realización, el metal usado en el procedimiento es magnesio, cinc, boro o aluminio, preferentemente magnesio o cinc, y con especial preferencia magnesio, para formar un reactivo de Grignard. Para catalizar la reacción de Grignard se puede añadir a la reacción una cantidad catalítica de, por ejemplo, dibromoetano, cloruro de cinc (ZnCl₂), yodo (I₂) o cloruro de bencilo. Cuando el metal usado en el procedimiento del segundo aspecto es magnesio, la reacción es generalmente una reacción de Grignard de un (clorometil)dimetilaminosilano de fórmula 2 con cloropreno o un derivado de cloropreno de fórmula 3 en presencia de un sistema catalítico. La preparación de (clorometil)dimetilaminosilano se describe, por ejemplo, en el documento WO 2014/040640. En una realización, el procedimiento del segundo aspecto de la invención comprende los pasos de (i) reacción del compuesto de fórmula 2 con magnesio en un disolvente para formar un reactivo de Grignard y (ii) reacción de dicho reactivo de Grignard con el compuesto de fórmula 3 en presencia de un catalizador de níquel. Preferentemente, la relación molar entre el reactivo de Grignard y el cloropreno es de 0,95 a 3 equivalentes, preferentemente de 1,0 a 2 equivalentes y con más preferencia de 1,01 a 1,5 equivalentes. La reacción se puede llevar a cabo en condiciones obvias para el experto en la técnica.

45

En una realización, la relación molar entre el metal y el compuesto de fórmula 2 es de 0,95 a 3 equivalentes, preferentemente de 1,0 a 2 equivalentes y con más preferencia de 1,01 a 1,5 equivalentes.

- 5 En otra realización, el disolvente es un éter o tioéter seleccionado, por ejemplo, de entre tetrahidrofurano (THF), éter dietílico, 2-metiltetrahidrofurano, éter terc.-butil-metílico, dioxano, éter ciclopentil-metílico y una mezcla de dos o más de los mismos, preferentemente tetrahidrofurano. La concentración total de los reactantes en el disolvente se encuentra habitualmente en el intervalo de 0,1 a 2,0 M.
- 10 La preparación de los (2-metilen-but-3-enil)silanos se describe de forma general en el documento US 2013/196019 (correspondiente al documento WO 2011/116223), cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia. Los compuestos diénicos de fórmula 1 de la presente invención difieren de los silanos preparados en el documento US 2013/196019 en que el grupo sililo lleva adicionalmente un sustituyente amino, pero generalmente se podrán preparar de manera correspondiente.

15 Polimerización

- El procedimiento para la preparación del polímero elastomérico de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención comprende el paso de la polimerización de al menos un monómero diénico conjugado, un compuesto
- 20 diénico de fórmula 1 como se ha definido en el primer aspecto de la invención o en cualquier realización de la misma y, opcionalmente, uno o más monómeros vinilaromáticos en presencia de un compuesto iniciador o un catalizador para formar un polímero elastomérico vivo. El polímero elastomérico se puede preparar generalmente por polimerización aniónica, radicalaria o catalizada por metales de transición. En una realización preferida, el polímero elastomérico se prepara por polimerización aniónica. En otra realización preferida, el polímero elastomérico se
- 25 prepara por polimerización catalizada por metales de transición. El polímero elastomérico se puede preparar en un procedimiento de polimerización discontinuo, continuo o semidiscontinuo. Se pueden usar dos o más compuestos diénicos de fórmula 1 en combinación. La polimerización se puede efectuar en un disolvente y se puede llevar a cabo con uno o más agentes modificadores de los extremos de cadena, agentes de acoplamiento, incluidos los agentes de acoplamiento modificados, compuestos de aleatorización y compuestos aceleradores de la
- 30 polimerización.

En una realización, la cantidad del compuesto diénico de fórmula 1 se halla entre 0,01 y 50 % en peso, preferentemente entre 0,02 y 20 % en peso, con más preferencia entre 0,04 y 10 % en peso, con más preferencia aún entre 0,05 y 5 % en peso, respecto a la cantidad total de monómeros polimerizables.

- 35 Además de la descripción específica siguiente, el documento US 2011/082253 (correspondiente al documento WO 2009/148932) contiene información sobre la aplicación general de las tecnologías de polimerización, incluyendo compuestos iniciadores de la polimerización, compuestos de coordinación polares y aceleradores (para incrementar/modificar la reactividad del iniciador con el fin de disponer los monómeros vinilaromáticos de forma
- 40 aleatoria y/o disponer y/o modificar de forma aleatoria 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/los monómero(s); y las condiciones adecuadas para el procedimiento, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia.

45 Monómeros diénicos conjugados

- El al menos un monómero diénico conjugado usado en el procedimiento del tercer aspecto de la invención es un monómero que difiere del compuesto diénico de fórmula 1 y que no se encuentra dentro del alcance de éste. Ejemplos de monómeros diénicos conjugados útiles en la presente invención incluyen 1,3-butadieno, 2-(alquil C₁-
- 50 C₅)-1,3-butadieno tal como isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno y 1,3-ciclooctadieno, y 2-(alquénil C₂-C₈)-1,3-butadieno como, por ejemplo, mirceno o farneseno. Se puede usar una mezcla de dos o más dienos conjugados. Los dienos conjugados preferidos incluyen 1,3-butadieno e isopreno. En una realización, el dieno conjugado es 1,3-butadieno.

55 Monómeros vinilaromáticos

- Los monómeros vinilaromáticos opcionales incluyen compuestos monovinilaromáticos, es decir compuestos que presentan solo un grupo vinilo unido a un grupo aromático, y compuestos di- o polivinilaromáticos que presentan dos
- 60 o más grupos vinilo unidos a un grupo aromático. Ejemplos de monómeros vinilaromáticos usados opcionalmente

junto con el al menos un dieno conjugado incluyen estireno, estireno sustituido con alquilo C_{1-4} tal como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno, 2,4-diisopropilestireno y 4-terc.-butilestireno, estilbeno, vinilbencildimetilamina, éter (4-vinilbencil)dimetil-aminoetilico, N,N-dimetilaminoetilestireno, terc.-butoxiestireno, vinilpiridina y compuestos divinilaromáticos tales como 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Se pueden usar dos o más monómeros vinilaromáticos en combinación. Un monómero vinilaromático preferido es un compuesto monovinilaromático, con más preferencia estireno. El/los compuesto(s) vinilaromático(s) se pueden usar, dependiendo de la aplicación, en cantidades totales del 40-70 % en peso o del 15-40 % en peso o del 2-15 % en peso, respecto al peso total de los monómeros usados en la reacción de polimerización. Los compuestos di- o polivinilaromáticos tales como divinilbenceno, que incluye 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, se pueden usar en una cantidad total del 1 % en peso o menos (respecto al peso molar total de los monómeros usados para preparar el polímero). En una realización preferida se usa 1,2-divinilbenceno en combinación con uno o más compuestos seleccionados de entre estireno, butadieno e isopreno, formando de este modo, por ejemplo, SBR (caucho de estireno-butadieno), BR (caucho de butadieno), IR (caucho de isopreno), ISBR (caucho de isopreno-estireno-butadieno) o SIR (caucho de estireno-isopreno).

Otros monómeros

Otros comonómeros distintos del compuesto diénico de fórmula 1, del monómero diénico conjugado y del monómero vinilaromático que se pueden usar en la preparación del polímero elastomérico de la invención incluyen monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo, acrilatos, por ejemplo ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo y acrilato de butilo, y metacrilatos, por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo y metacrilato de butilo.

25 Compuestos iniciadores

En una realización del tercer aspecto de la invención se usa un compuesto iniciador en la polimerización. Se pueden usar dos o más compuestos iniciadores en combinación. El compuesto iniciador puede ser un compuesto iniciador monovalente o polivalente (divalente, trivalente, etc.). Los compuestos iniciadores adecuados incluyen metales alcalinos, compuestos orgánicos de metales alcalinos, un complejo entre un metal alcalino y un compuesto polar, un oligómero que contiene un metal alcalino y complejos de ácido-base de Lewis. Ejemplos de metales alcalinos incluyen litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Ejemplos de compuestos orgánicos de metales alcalinos incluyen etil-litio, n-butil-litio, s-butil-litio, t-octil-litio, isopropil-litio, fenil-litio, ciclohexil-litio, 2-butil-litio, 4-fenilbutil-litio, t-butildimetilsililoxipropil-litio, dialquilaminopropil-litio, N-morfolinopropil-litio, diisopropilamida de litio, piperidida de litio, pirrolidida de litio, compuestos de difeniletileno dilitiado, compuestos de trivinilbenceno polilitiados, bifenilida de sodio, naftalenida de sodio y naftalenida de potasio. Ejemplos de complejos entre un metal alcalino y un compuesto polar incluyen un complejo de litio-tetrametiletilendiamina, un complejo de litio-tetrahidrofurano, un complejo de litio-ditetrahidrofuranopropano y los análogos de sodio y potasio de los mismos. Con más preferencia, el compuesto iniciador es un compuesto de alquil-, alquilaril- o aril-mono- o dilitio. Otros iniciadores útiles incluyen los iniciadores de la polimerización de aminosilano descritos en el documento WO 2014/040640 y los iniciadores de la polimerización descritos en el documento WO 2015/010710, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia. La cantidad total del/de los iniciador(es), en particular del/de los iniciador(es) de organolitio, se ajustará en función del monómero y del peso molecular objetivo. La cantidad total se encuentra típicamente entre 0,05 y 5 mmoles, preferentemente entre 0,2 y 3 mmoles por 100 gramos de monómeros polimerizables.

En general, los iniciadores de organolitio se pueden usar para la producción de SSBR o BR bajo cis.

Catalizador

En otra realización del tercer aspecto de la invención se usa un catalizador en la polimerización. Se pueden usar dos o más catalizadores en combinación. En general, el catalizador contiene uno o más elementos seleccionados de entre níquel, cobalto, titanio y tierras raras con un número atómico de 57 a 71 en la tabla periódica. El catalizador contiene preferentemente uno o más elementos de tierras raras con un número atómico de 57 a 71 en la tabla periódica. El elemento de tierras raras se selecciona con más preferencia de entre La, Pr, Nd, Gd y Dy y es con especial preferencia Nd.

El catalizador normalmente se halla en forma de una composición catalítica que se prepara mezclando y, opcionalmente, haciendo reaccionar al menos un compuesto de elemento de tierras raras y al menos un compuesto activador. Preferentemente, el compuesto de elemento de tierras raras es un compuesto carboxilato, alcoholato,

amida o hidrocarbilo de un elemento de tierras raras, en particular un carboxilato de neodimio, seleccionado con más preferencia de entre versatato de neodimio, neodecanoato de neodimio y una combinación de los mismos. El compuesto activador puede ser un ácido de Lewis, que incluye compuestos de boro halogenados, compuestos de aluminio halogenados, haluros de alquilaluminio y alumoxanos como, por ejemplo, metilalumoxano.

5

Los catalizadores útiles para el tercer aspecto de la presente invención, incluidos los compuestos de elementos de tierras raras y los activadores, se describen en el documento US 2005/090383 (correspondiente al documento WO 2003/033545), cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia.

10 En general, los catalizadores de elementos de tierras raras se pueden usar para la producción de BR alto cis.

En una realización, el procedimiento de polimerización se puede efectuar en un disolvente en forma de polimerización en suspensión o en solución. En otra realización, el procedimiento de polimerización se puede efectuar en forma de polimerización en masa en fase gaseosa o esencialmente exenta de disolvente.

15

Disolvente

La polimerización se realiza normalmente en forma de polimerización en solución, donde el polímero formado es sustancialmente soluble en la mezcla de reacción, o en forma de polimerización en suspensión, donde el polímero formado es sustancialmente insoluble en el medio de reacción. Con más preferencia, el polímero se obtiene por polimerización en solución. Como disolvente para la polimerización se usa convencionalmente un hidrocarburo que no desactive el iniciador, el catalizador o la cadena polimérica activa. El disolvente para la polimerización puede ser una combinación de dos o más disolventes. Ejemplos de disolventes hidrocarbonados incluyen disolventes alifáticos y aromáticos. Ejemplos específicos incluyen (incluyendo todos los isómeros constitucionales concebibles): propano, butano, pentano, hexano, heptano, buteno, ciclohexano, propeno, penteno, hexano, octano, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno.

25

Agentes modificadores de los extremos de cadena

30 En la reacción de polimerización de la presente invención se pueden usar uno o más agentes modificadores de los extremos de cadena para controlar adicionalmente las propiedades del polímero por reacción con los extremos terminales de las cadenas poliméricas en el polímero de la invención. En general, se pueden usar con este fin agentes modificadores de los extremos de cadena de silano-sulfuro omega, como se describen en los documentos WO 2007/047943, WO 2009/148932, US 6,229,036 y US 2013/0131263, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia. Otros agentes modificadores de los extremos de cadena adecuados para el uso en la presente invención son los descritos en los documentos WO 2014/040640 y WO 2015/010710 y los modificadores de silano-sulfuro descritos en el documento WO 2014/040639.

35

Los agentes modificadores de los extremos de cadena se pueden añadir de forma intermitente (a intervalos regulares o irregulares) o continua durante la polimerización, pero preferentemente se añaden cuando la tasa de conversión de la polimerización es superior al 80 por ciento y con más preferencia cuando la tasa de conversión es superior al 90 por ciento. Preferentemente hay una cantidad sustancial de extremos de la cadena polimérica sin terminar antes de la reacción con el agente modificador de extremos de cadena; es decir, existen extremos de la cadena polimérica viva capaces de reaccionar con el agente modificador.

45

Agentes de acoplamiento

Para controlar adicionalmente el peso molecular del polímero y las propiedades del polímero se puede usar un agente de acoplamiento ("ligante") como componente opcional en el procedimiento de la invención. Un agente de acoplamiento reduce la pérdida de histéresis reduciendo el número de extremos de cadena libres del polímero elastomérico y/o reduce la viscosidad de la solución de polímeros en comparación con las macromoléculas poliméricas de idéntico peso molecular esencialmente lineales y no acopladas. Los agentes de acoplamiento, tales como el tetracloruro de estaño, pueden funcionalizar el extremo de la cadena polimérica y reaccionar con componentes de una composición elastomérica, por ejemplo con una carga o con partes insaturadas de un polímero. Ejemplos de agentes de acoplamiento se describen en los documentos U.S. 3,281,383, U.S. 3,244,664 y U.S. 3,692,874 (por ejemplo tetraclorosilano); U.S. 3,978,103, U.S. 4,048,206, 4,474,908 y U.S. 6,777,569 (mercaptosilanos bloqueados); U.S. 3,078,254 (hidrocarburos sustituidos con múltiples halógenos, como 1,3,5-tri(bromometil)benceno); U.S. 4,616,069 (compuestos de estaño y compuestos aminoorgánicos o amínicos); y U.S. 2005/0124740. En una realización, los agentes de acoplamiento preferidos son tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño y tetrametoxisilano. En general, el agente modificador de los extremos de cadena se añade antes, durante o

55

60

después de la adición del agente de acoplamiento, y la reacción de modificación se lleva a cabo preferentemente después de la adición del agente de acoplamiento. La cantidad total de agentes de acoplamiento usados influye en la viscosidad de Mooney del polímero acoplado y se encuentra típicamente en el intervalo de 0,001 a 4,5 miliequivalentes por 100 gramos del polímero elastomérico, por ejemplo de 0,01 a aproximadamente 1,5 miliequivalentes por 100 gramos de polímero.

Compuestos de aleatorización

Para ajustar la microestructura (es decir, el contenido de enlaces vinílicos) de la parte de dieno conjugado del polímero o para ajustar la composición/distribución de cualquier monómero vinilaromático y de los enlaces vinílicos en la cadena polimérica se pueden añadir a la mezcla de monómeros o a la reacción de polimerización opcionalmente compuestos de aleatorización conocidos convencionalmente en la técnica (conocidos también como compuestos de coordinación polares). Se puede usar una combinación de dos o más compuestos de aleatorización. Son ejemplos generales de los compuestos de aleatorización útiles en la invención los compuestos de bases de Lewis. Las bases de Lewis adecuadas para el 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, éteres (alquil 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'-tetrametiletildiamina, dipiperidinoetano, éter metílico de N,N-dietiletanolamina, éter etílico de N,N-dietiletanolamina, N,N-dietiletanolamina y dimetil-N,N-tetrahidrofurfurilamina. Ejemplos de compuestos de aleatorización preferidos se indican en el documento WO 2009/148832, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia. El compuesto de aleatorización se añade típicamente en una relación molar entre el compuesto de aleatorización y el compuesto iniciador de 0,012:1 a 10:1, preferentemente de 0,1:1 a 8:1 y con más preferencia de 0,25:1 a aproximadamente 6:1.

Compuestos aceleradores

La polimerización puede incluir opcionalmente aceleradores para incrementar la reactividad del iniciador (y, por tanto, para incrementar la tasa de polimerización), para disponer de forma aleatoria los monómeros vinilaromáticos introducidos en el polímero o para proporcionar una cadena única de monómeros vinilaromáticos, influyendo de este modo en la distribución de los monómeros vinilaromáticos en un copolímero elastomérico aniónico vivo. Ejemplos de aceleradores incluyen alcóxidos de sodio o fenóxidos de sodio y alcóxidos de potasio o fenóxidos de potasio, preferentemente alcóxidos de potasio o fenóxidos de potasio, tales como isopropóxido de potasio, t-butoxido de potasio, t-amilóxido de potasio, n-heptilóxido de potasio, bencilóxido de potasio, fenóxido de potasio; sales potásicas de ácidos carboxílicos tales como ácido isovalérico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido ftálico y ácido 2-etilhexanoico; sales potásicas de ácidos organosulfónicos tales como ácido dodecibencenosulfónico, ácido tetradecibencenosulfónico, ácido hexadecibencenosulfónico y ácido octadecibencenosulfónico; y sales potásicas de ácidos organofosforosos tales como fosfito de dietilo, fosfito de diisopropilo, fosfito de difenilo, fosfito de dibutilo y fosfito de dilaurilo. Estos compuestos aceleradores se pueden añadir en una cantidad total de 0,005 a 0,5 mol por 1,0 átomo-gramo equivalente de iniciador de litio. Si se añade menos de 0,005 mol, normalmente no se logra un efecto suficiente. Por otra parte, si la cantidad de compuesto acelerador es superior a aproximadamente 0,5 mol, la productividad y eficiencia de la reacción de modificación de los extremos de cadena pueden verse reducidas significativamente.

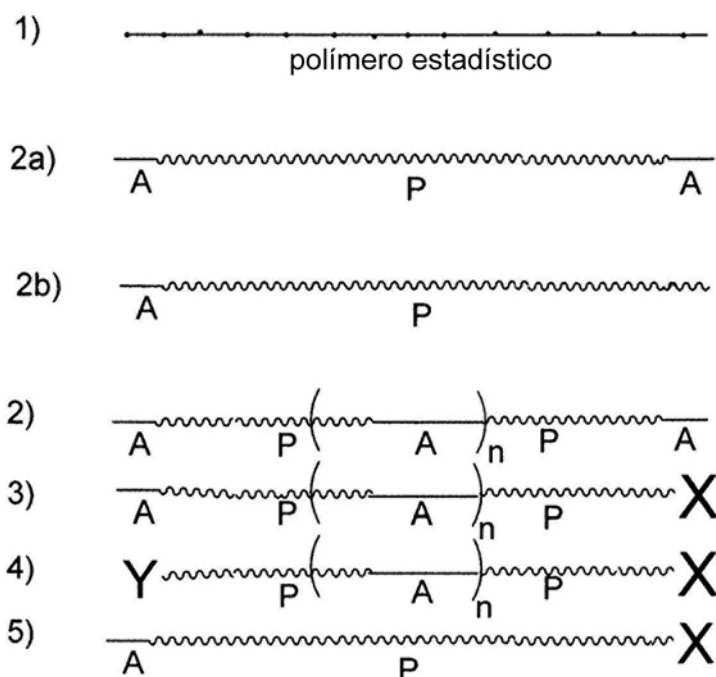
Dosificación

El compuesto diénico de fórmula 1 se puede usar en una cantidad de 0,1 equivalentes, preferentemente de 0,4 equivalentes por equivalente de compuesto(s) iniciador(es), hasta 50 % en peso respecto a la cantidad total del polímero elastomérico resultante. Cuando el polímero de la invención se usa en aplicaciones de neumáticos, por ejemplo en un compuesto de caucho para una banda de rodadura o un costado del neumático, es preferible usar el compuesto diénico de fórmula 1 en una cantidad de 0,1 equivalentes, preferentemente de 0,4 equivalentes por equivalente de compuesto(s) iniciador(es), hasta 20 % en peso, más preferentemente hasta 10 % en peso, con especial preferencia hasta 5 % en peso respecto al polímero elastomérico. El resto del polímero elastomérico proviene del monómero diénico conjugado y del monómero vinilaromático opcional, así como de otros componentes opcionales tales como agentes modificadores de los extremos de cadena, agentes de acoplamiento y compuestos de aleatorización.

En un procedimiento de polimerización catalítico se puede usar cualquier cantidad del compuesto diénico de fórmula 1 comprendida entre una cantidad del 0,00005 % en peso, preferentemente del 0,0001 % en peso, al 50 % en peso, respecto a la cantidad total del polímero elastomérico resultante. Cuando el polímero de la invención se usa en aplicaciones de neumáticos, por ejemplo en un compuesto de caucho para una banda de rodadura o un costado del neumático, es preferible usar el compuesto diénico de fórmula 1 en una cantidad del 0,0001 al 20 % en peso, más preferentemente hasta el 10 % en peso, con especial preferencia hasta el 5 % en peso respecto al polímero elastomérico.

- 10 El modo de adición ("dosificación") del compuesto diénico de fórmula 1 en el procedimiento de polimerización en relación con el monómero diénico conjugado y el monómero vinilaromático opcional, el compuesto iniciador y otros componentes afectará a la estructura del polímero resultante. El compuesto diénico de fórmula 1 se puede añadir a la mezcla de polimerización en cualquier momento, por ejemplo antes de comenzar el procedimiento de polimerización, durante el procedimiento de polimerización o después de completar el procedimiento de polimerización pero antes de la terminación de los extremos de cadena. De esta forma se pueden preparar copolímeros estadísticos y copolímeros de bloques con bloques del polímero del compuesto diénico y bloques de otros monómeros en las proporciones y secuencias deseadas. Se podrían contemplar, por ejemplo, las siguientes estructuras poliméricas para ajustar las propiedades del polímero (sin pretender limitar las opciones de dosificación disponibles universalmente):

20



A: bloque del polímero del compuesto diénico de fórmula 1 o elemento estructural ahusado o una sola unidad monomérica

25 P: polímero del monómero diénico conjugado, opcionalmente con otros monómeros (excepto el compuesto diénico de fórmula 1)

X: grupo polar obtenido por reacción de la cadena polimérica viva con una molécula polar

Y: mono- o diiniciador incorporado en la cadena polimérica

30 Las estructuras poliméricas anteriores se pueden obtener de la siguiente manera:

(1) La adición del compuesto diénico de fórmula 1 a una mezcla que comprende el monómero diénico conjugado, opcionalmente el monómero vinilaromático y el compuesto iniciador genera, a medida que la polimerización avanza, un copolímero estadístico.

35 (1.1) En una realización preferida, la adición del compuesto diénico de fórmula 1 es una adición continua (durante el

procedimiento de polimerización) o una adición gradual (varios pasos de dosificación durante el procedimiento de polimerización).

(1.2) En otra realización, todos los monómeros, incluidos los de fórmula 1, se añaden antes del comienzo del procedimiento de polimerización.

- 5 (2a) Dosificación del compuesto diénico de fórmula 1 antes de la adición de la cantidad principal del iniciador a) junto con las cantidades principales de los comonómeros (estructura ahusada) o b) sin otros comonómeros, los cuales se pueden añadir después de la conversión del compuesto diénico para generar una estructura de bloques. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de los monómeros se puede efectuar una segunda adición del compuesto diénico para generar una estructura de bloques en el extremo del polímero. Si A es una sola unidad
- 10 monomérica, la estructura resultante es un polímero modificado en alfa-omega.
- (2b) Dosificación del compuesto diénico de fórmula 1 antes de la adición de la cantidad principal del iniciador a) junto con las cantidades principales de los comonómeros (estructura ahusada) o b) sin otros comonómeros, los cuales se pueden añadir después de la conversión del compuesto diénico para generar una estructura de bloques. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de los monómeros se añade un agente de terminación de los extremos
- 15 de cadena, como, por ejemplo, un alcohol o agua. Si A es una sola unidad monomérica, la estructura resultante es un polímero modificado en alfa.
- (2), (3) Dosificación del compuesto diénico de fórmula 1 antes de la adición de la cantidad principal del iniciador a) junto con las cantidades principales de los comonómeros (estructura ahusada) o b) sin otros comonómeros, los cuales se pueden añadir después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa del compuesto diénico para
- 20 generar una estructura de bloques. Adicionalmente se pueden efectuar varios (n) pasos de dosificación del compuesto diénico de fórmula 1 en proporciones variables y grados de conversión definidos de los monómeros totales para generar n elementos estructurales ahusados o en bloques dentro de la cadena polimérica. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de los monómeros se puede efectuar una adición final del compuesto diénico (2) o de un agente modificador de los extremos de cadena (como se ha definido anteriormente) o de un
- 25 agente de acoplamiento (como se ha definido anteriormente) (3) para generar una estructura de bloques u otra funcionalización o acoplamiento en el extremo del polímero.

- (4) Se pueden efectuar varios (n) pasos de dosificación del compuesto diénico de fórmula 1 en proporciones variables y grados de conversión definidos de los monómeros totales para generar n elementos estructurales
- 30 (ahusados o en bloques) dentro de la cadena polimérica. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de los monómeros se puede efectuar una adición final del compuesto diénico (2) o de un agente modificador de los extremos de cadena (como se ha definido anteriormente) o de un agente de acoplamiento (como se ha definido anteriormente) (3) para generar una estructura de bloques u otra funcionalización o acoplamiento en el extremo del polímero.

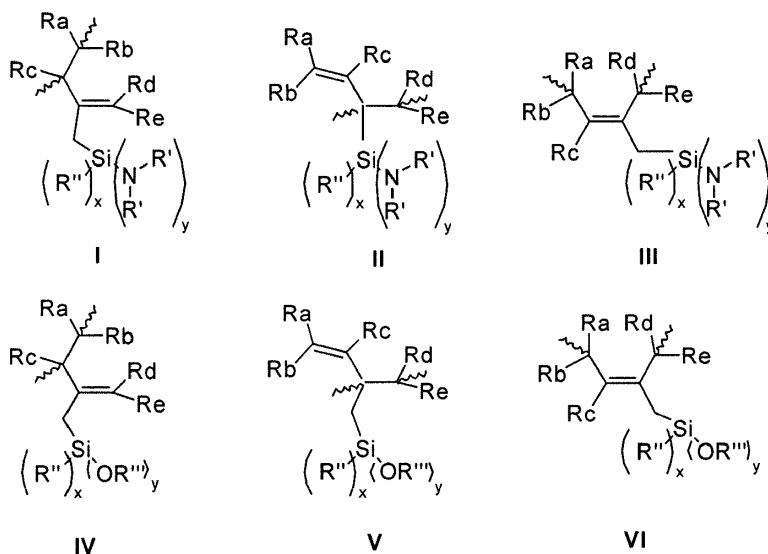
- 35 (5) Dosificación del compuesto diénico de fórmula 1 antes de la adición de la cantidad principal del iniciador a) junto con las cantidades principales de los comonómeros (estructura ahusada) o b) sin otros comonómeros, los cuales se pueden añadir después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa del compuesto diénico para generar una estructura de bloques. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de los monómeros se puede añadir
- 40 un agente modificador de los extremos de cadena (como se ha definido anteriormente) o un agente de acoplamiento (como se ha definido anteriormente) para funcionalizar o acoplar las cadenas poliméricas.

Polímero

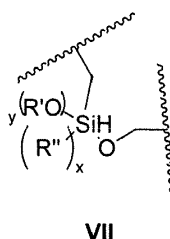
- 45 El polímero elastomérico de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención se puede obtener mediante el procedimiento de la presente invención, a saber, por polimerización de al menos un monómero diénico conjugado, un compuesto diénico de fórmula 1 y, opcionalmente, uno o más monómeros vinilaromáticos en presencia de un compuesto iniciador o un catalizador. El polímero de la invención puede ser un copolímero estadístico, de bloques o ahusado, o un polímero modificado en alfa o en alfa-omega en el que el compuesto diénico de fórmula 1 se
- 50 incorpora en la cadena polimérica por medio de una de sus funciones vinilo. El polímero puede ser lineal o ramificado.

Específicamente, el compuesto diénico de fórmula 1 se puede incorporar en la cadena polimérica a través de una o más de las estructuras I, II, III, IV, V y VI siguientes:

55



5 donde R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R' , R'' , x e y son como se han definido para el compuesto diénico de fórmula 1 o en cualquiera de sus realizaciones, R''' es H o [Si] y $\sim$ es la estructura básica del polímero, donde [Si] representa la estructura química de una de las fórmulas IV, V y VI de forma que el átomo de Si es compartido por ambas estructuras. Las estructuras IV, V, VI y la estructura VII siguiente, donde R' , R'' , x , y y $\sim$ son como se han definido anteriormente, son ejemplos de los productos obtenidos después de la protonólisis (parcial) acuosa, por ejemplo
 10 después de poner el polímero en contacto con vapor:



En las realizaciones preferidas, el polímero de la invención es un SSBR (caucho de estireno-butadieno en solución)
 15 con un contenido preferido de vinilo del 15-85 %, con más preferencia del 30-75 %, con especial preferencia del 40-70 % (dependiendo de la aplicación específica), y un contenido de estireno (dependiendo de la aplicación específica) del 40-70 % en peso o del 15-40 % en peso o del 2-15 % en peso; un PBR (caucho de polibutadieno) con un contenido de vinilo <15 %; o del 15-40 % o del 40-85 %; un PIR (caucho de poliisopreno); un SSIR (caucho de estireno-isopreno en solución); o un SSIBR (caucho de estireno-isopreno-butadieno en solución); con más
 20 preferencia un SSBR o PBR; con especial preferencia un SSBR, estando modificado cada uno por la incorporación del compuesto diénico de fórmula 1. En el caso de un SSBR, el polímero elastomérico se caracteriza por una temperatura de transición vítrea (T_g , determinada por DSC) de preferentemente -90 a 0°C, con más preferencia de -80 a -5°C, con especial preferencia de -70 a -10°C. La T_g más preferida para aplicaciones en neumáticos de camiones es de -70 a -40°C, y la T_g más preferida para aplicaciones en neumáticos de turismos es de -40 a -10°C.
 25 En otras realizaciones preferidas, el polímero de la invención es un BR (caucho de butadieno) con un contenido preferido de vinilo <10 %, con más preferencia <5 %, y un contenido de cis >80 %, preferentemente >90 %. En el caso de un BR, el polímero elastomérico se caracteriza por una temperatura de transición vítrea variable (T_g , determinada por DSC) que depende de la concentración del compuesto representado por la fórmula 1 en el
 30 polímero. Un intervalo de T_g preferido para BR alto cis es <-100°C.

Composición de polímeros no curada

La composición de polímeros no curada del quinto aspecto de la presente invención comprende el polímero
 35 elastomérico de la invención y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se

añaden o se forman como resultado del procedimiento de polimerización usado para la preparación de dicho polímero y (ii) componentes que quedan después de eliminar el disolvente del procedimiento de polimerización. En particular, estos componentes (i) y (ii) pueden ser uno o más componentes seleccionados de entre aceites (aceites diluyentes), cargas, estabilizadores y otros polímeros adicionales (que no son los polímeros de la invención). En una realización, la composición de polímeros comprende adicionalmente uno o más agentes de vulcanización.

En una realización, la composición de polímeros no curada (no reticulada o no vulcanizada) se obtiene mediante el procesamiento convencional de la mezcla de reacción obtenida en el procedimiento de polimerización. Procesamiento significa la eliminación del disolvente usando técnicas de separación por vapor o de evaporación al vacío.

En otra realización, la composición de polímeros no curada de la invención se obtiene como resultado de un procedimiento de mezclado mecánico adicional que implica la mezcla de reacción procesada (incluido el polímero de la invención), preferentemente en forma de fardo de caucho (es decir, el producto de un proceso de mezcla convencional en un mezclador interno y/o por medio de un molino de dos cilindros), y al menos una carga. Más detalles se describen en F. Röthemeyer, F. Sommer, Kautschuk Technologie: Werkstoffe – Verarbeitung – Produkte, 3ª ed., (Hanser Verlag, 2013) y en las referencias allí citadas.

Habitualmente se añaden los siguientes componentes a las composiciones no curadas usadas en neumáticos: aceites diluyentes, estabilizadores, cargas, otros polímeros.

Aceites (diluyentes)

En una realización, la composición de polímeros de la presente invención comprende el polímero elastomérico de la invención en combinación con uno o más aceites, especialmente aceites minerales. En cuanto a ejemplos representativos y la clasificación de aceites, véanse los documentos WO 2009/148932 y US 2005/0159513, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia. Tales aceites incluyen, por ejemplo, aceites diluyentes conocidos convencionales, tales como aceites diluyentes aromáticos, nafténicos y parafínicos, por ejemplo MES (solvente de extracción suave), TDAE (extracto aromático destilado y tratado), aceites de caucho a líquido (RTL), aceites de biomasa a líquido (BTL), facticios, resinas diluyentes o polímeros líquidos (tales como BR) con un peso molecular medio (determinado por CPG de acuerdo con BS ISO 11344:2004) de 500 a 20 000 g/mol. Cuando se usa un aceite mineral como aceite diluyente se prefieren uno o más de ellos seleccionados de entre DAE (extractos aromáticos destilados), RAE (extracto aromático residual), TDAE, MES y aceites nafténicos. Los aceites antes mencionados comprenden diferentes concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos y presentan diferentes temperaturas de transición vítrea. Los tipos de aceite antes mencionados han sido caracterizados en "Kautschuk. Gummi Kunststoffe", vol. 52, páginas 799-805. En algunas realizaciones, MES, RAE y TDAE son los aceites diluyentes preferidos para caucho.

El uno o más aceites se pueden añadir al polímero antes o después de terminar el procedimiento de polimerización. Cuando el aceite diluyente se añade a la solución de polímeros, la adición se deberá realizar preferentemente después de la modificación del polímero o la terminación de la polimerización, por ejemplo después de la adición del agente modificador o del agente de terminación de la polimerización. Después de la adición del aceite diluyente, la composición de polímeros diluida con aceite se puede obtener separando todos los disolventes de polimerización del polímero mediante un procedimiento de secado directo o separación por vapor, secando el caucho en un secador de vacío, un secador de aire caliente, un rodillo y similares.

La composición de polímeros puede contener uno o más aceites en una cantidad total de 0 a 70 phr, preferentemente de 0,1 a 60 phr, con más preferencia de 0,1 a 50 phr. Si se usan polímeros líquidos como aceites diluyentes en la composición de polímeros de la presente invención, estos no se tienen en cuenta en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

En otra realización, el aceite se añade al polímero "libre de disolvente" en un mezclador mecánico junto con al menos una carga, preferentemente con al menos una carga y al menos otro polímero.

55 Cargas

La composición de polímeros de la invención, que comprende opcionalmente uno o más aceites diluyentes como se han definido anteriormente, puede comprender además una o más cargas. La carga se puede añadir al polímero antes o después de terminar el procedimiento de polimerización. Ejemplos de cargas adecuadas incluyen negro de humo (incluido negro de humo electroconductor), nanotubos de carbono (CNT) (incluidos CNT discretos, fibras de

carbono huecas (HCF) y CNT modificados que llevan uno o más grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo), grafito, grafeno (incluidas plaquetas de grafeno discretas), sílice, cargas bifásicas de carbono-silicio, arcillas (silicatos estratificados, incluidas las nanoarcillas y organoarcillas exfoliadas), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, dióxido de titanio, geles de caucho, lignina, cargas amorfas tales como

5 cargas basadas en partículas de vidrio, cargas basadas en almidón y combinaciones de las mismas. Más ejemplos de cargas adecuadas se describen en el documento WO 2009/148932, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia.

Se puede usar cualquier tipo de negro de humo convencional conocido para un experto en la técnica. En una

10 realización, el negro de humo presenta un índice de yodo conforme a ASTM D 1510 de 20 a 250 mg/g, preferentemente de 30 a 180 mg/g, con más preferencia de 40 a 180 mg/g y con especial preferencia de 40 a 130 mg/g, y un índice de DBP conforme a ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferentemente de 100 a 200 ml/100 g, con más preferencia de 115 a 200 ml/100 g (el índice de DBP determina el volumen de absorción específico del negro de humo o de cualquier carga brillante mediante ftalato de dibutilo).

15 Se puede usar cualquier tipo de sílice convencional conocido para el experto en la técnica y adecuado como carga para mezclas de caucho para neumáticos. Se prefiere especialmente el uso de sílice precipitada, altamente dispersa, con una superficie de nitrógeno (superficie BET; conforme a DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferentemente de 35 a 260 m²/g, con más preferencia de 100 a 260 m²/g y con especial preferencia de 130 a 235

20 m²/g, y una superficie CTAB (conforme a ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferentemente de 30 a 250 m²/g, con más preferencia de 100 a 250 m²/g y con especial preferencia de 125 a 230 m²/g. En las mezclas de caucho para bandas de rodadura por ejemplo, esta sílice confiere propiedades físicas especialmente beneficiosas a los vulcanizados. Además, permite obtener ventajas en el procesamiento de la mezcla, a saber, al reducir el tiempo requerido para el mezclado a la vez que mantiene las propiedades del producto, mejorando de este modo la

25 productividad. Las sílices útiles incluyen las del tipo Ultrasil® VN3 (marca registrada de Evonik Industries), así como tipos altamente dispersos, las denominadas sílices HD (por ejemplo Zeosil® 1165 MP de Rhodia).

Estabilizadores

30 Para evitar la degradación del polímero elastomérico por oxígeno molecular se pueden añadir al polímero opcionalmente uno o más estabilizadores ("antioxidantes") antes o después de terminar el procedimiento de polimerización. Típicamente se usan antioxidantes basados en fenoles estéricamente impedidos, tales como 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 6,6'-metilenbis(2-terc.-butil-4-metilfenol), propionato de isooctil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo), hexametenbis[3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato], propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc.-

35 butil-4-hidroxifenilo), propionato de isotridecil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)benceno, 2,2'-etilenbis-(4,6-di-terc.-butilfenol), tetrakis[metilen-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 tetrakis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritrito. Más ejemplos de estabilizadores

40 adecuados se desprenden de F. Röthemeyer, F. Sommer, Kautschuk Technologie, 2ª ed. (Hanser Verlag, 2006), páginas 340-344, y de las referencias allí citadas.

Otros polímeros

45 Además del polímero de la invención, el/los aceite(s) diluyente(s), la(s) carga(s), etc., la composición de polímeros de la invención puede contener adicionalmente otro polímero, especialmente otro polímero elastomérico. Los otros polímeros se pueden añadir en forma de solución a una solución del polímero de la invención antes del procesamiento de la mezcla de polímeros o se pueden añadir durante un proceso de mezclado mecánico, por ejemplo en un mezclador Brabender.

Agentes de vulcanización y aceleradores de la vulcanización

La composición de polímeros de la invención también puede comprender opcionalmente uno o más agentes de vulcanización. En la invención se puede usar cualquier agente de vulcanización usado convencionalmente para la

55 producción de productos de caucho.

Los agentes de vulcanización más comunes son azufre, compuestos con contenido en azufre que actúan de donadores de azufre, tales como ditioles, sistemas aceleradores de azufre y peróxidos. Ejemplos de compuestos con contenido en azufre que actúan de donadores de azufre incluyen ditiodimorfolina (DTDM), disulfuro de

60 tetrametilurama (TMTD), disulfuro de tetraetilurama (TETD) y tetrasulfuro de dipentametilenturama (DPTT).

Ejemplos de aceleradores de azufre incluyen derivados de amina, derivados de guanina, productos de condensación de aldehído-amina, tiazoles, xantogenatos, sulfuros de tiurama, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Se prefiere el uso de uno o más aceleradores de sulfonamida seleccionados de entre N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS), N,N-diciclohexil-benzotiazol-2-sulfenamida (DCBS), benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y N-terc.-butil-2-benzotiazil-sulfonamida (TBBS). Se pueden añadir a la composición de polímeros otros sistemas reticuladores, como los disponibles bajo los nombres comerciales Vulkuren® (1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)-hexano; Lanxess), Duralink® o Perkalink® (1,3-bis(citraconimidometil)benzeno; Lanxess) o los descritos en el documento WO 2010/049261. Ejemplos de peróxidos incluyen peróxidos de di-terc.-butilo, di-(terc.-butil-peroxi-trimetil-ciclohexano), di-(terc.-butil-peroxi-isopropil)-benzeno, peróxido de diclorobenzoílo, peróxidos de dicumilo, peróxido de terc.-butil-cumilo, dimetil-di(terc.-butilperoxi)hexano, dimetil-di(terc.-butilperoxi)hexino y di(terc.-butilperoxi)valerato de butilo (*Rubber Handbook*, SGF, *The Swedish Institution of Rubber Technology* 2000).

Junto con un agente de vulcanización se puede usar, según sea necesario, un acelerador de la vulcanización de tipo sulfenamida, de tipo guanidina o de tipo tiurama.

- La composición de polímeros de la invención puede contener además aditivos y coadyuvantes de vulcanización convencionales en las proporciones que se usan convencionalmente. Estos aditivos incluyen:
- inhibidores del envejecimiento, tales como N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difetil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),
 - activadores, tales como óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico),
 - ceras,
 - resinas, especialmente resinas adhesivas,
 - aditivos de masticación, tales como disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD) y
 - aditivos de procesamiento, tales como jabones de cinc y ésteres de ácidos grasos y sus derivados.

Preferentemente se usa óxido de cinc (blanco de cinc) como componente del sistema acelerador de azufre.

Un agente de vulcanización se añade a la composición de polímeros típicamente en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso o, en algunas realizaciones, de 1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total. Ejemplos de aceleradores de la vulcanización y las cantidades añadidas de los mismos con respecto al polímero total se desprenden del documento WO 2009/148932, cuyo contenido se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia.

35 Composición de polímeros vulcanizada

La composición de polímeros vulcanizada del sexto aspecto de la invención se obtiene por vulcanización de una composición de polímeros de la invención que comprende uno o más agentes de vulcanización en condiciones y equipos convencionales conocidos en la técnica.

40 Artículo que comprende la composición de polímeros vulcanizada

Puesto que las composiciones de polímeros vulcanizadas de la invención poseen una baja resistencia a la rodadura, una reducida acumulación de calor dinámica y una mayor adherencia en superficie mojada, estas son especialmente adecuadas para el uso en la fabricación de, por ejemplo, neumáticos o partes de neumáticos que incluyen, por ejemplo: bandas de rodadura, costados de neumáticos y carcassas de neumáticos, así como de otros productos industriales tales como correas, mangueras, amortiguadores de vibraciones y componentes de calzado. Así pues, el artículo del octavo aspecto de la presente invención comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímeros vulcanizada de la invención. El artículo puede ser un neumático, una banda de rodadura, un costado del neumático, una carcassa del neumático, una correa, una junta de estanqueidad, un precinto, una manguera, un amortiguador de vibraciones, una pelota de golf o un componente de calzado, como una suela de zapato.

55 Definiciones

Los grupos alquilo como se definen en la presente memoria, tanto como tales 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 arilo como se definen en la presente memoria incluyen fenilo, bifenilo y otros compuestos bencenoides. Los grupos arilo contienen preferentemente un solo anillo aromático, y con especial preferencia contienen un anillo aromático C₆.

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

10 La presente invención se explicará con más detalle mediante ejemplos, los cuales no pretenden limitar la presente invención.

EJEMPLOS

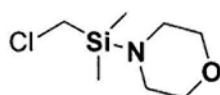
15 Preparación del compuesto diénico funcionalizado con aminosilano de fórmula 1

Los aminosilanos **S1-S7** se prepararon de acuerdo con el documento WO 2014/040640 usando (clorometil)dimetilclorosilano o bien (clorometil)metildiclorosilano y la amina necesaria.

20 Procedimiento general para la preparación de los aminosilanos S1-S7

En un matraz de fondo redondo se introdujo ciclohexano y se añadieron 1,02 equiv. de la amina correspondiente y 1,1 equiv. de trietilamina. A esta solución se añadió gota a gota y bajo agitación intensa 1 equiv. de (clorometil)dimetilclorosilano o (clorometil)metildiclorosilano. La mezcla se agitó durante la noche, se filtró para eliminar la sal amonio precipitada y se lavó dos veces con ciclohexano. Todas las sustancias volátiles se eliminaron a presión reducida para proporcionar el aminosilano producto correspondiente con un rendimiento cuantitativo. Los datos analíticos de **S1**, **S2** y **S4** figuran en el documento WO 2014/040640. **S3**, **S5**, **S6** y **S7** son compuestos nuevos y presentan las siguientes propiedades analíticas:

30 4-[(clorometil)dimetilsilil]morfolina S3

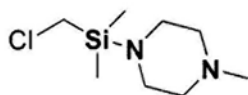


Fórmula química: C₇H₁₆ClNOSi
Peso molecular: 193,75

RMN-¹H (400 MHz, 20°C, C₆D₆): δ = -0,03 [s, 6H, Si(CH₃)₂], 2,41 (s, 2H, CH₂Cl), 2,57 [t, J = 4,8 Hz, 4H, N(CH₂)₂], 3,36 [t, J = 4,8 Hz, 4H, O(CH₂)₂] ppm.

RMN-¹³C (100 MHz, 20°C, C₆D₆): δ = -4,5 [Si(CH₃)₂], 30,2 (CH₂Cl), 45,6 [N(CH₂)₂], 68,5 [N(CH₂)₂] ppm.

1-[(clorometil)dimetilsilil]-4-metilpiperazina S5



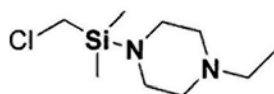
Fórmula química: C₈H₁₉ClN₂Si
Peso molecular: 206,79

40

RMN-¹H (400 MHz, 20°C, C₆D₆): δ = 0,05 [s, 6H, Si(CH₃)₂], 2,05 (s, 3H, NCH₃), 2,13 [t, J = 4,9 Hz, 4H, N(CH₂)₂], 2,48 (s, 2H, CH₂Cl), 2,77 [t, J = 4,8 Hz, 4H, N(CH₂)₂] ppm.

RMN-¹³C (100 MHz, 20°C, C₆D₆): δ = -4,2 [Si(CH₃)₂], 27,2 (CH₂Cl), 45,6 [N(CH₃)], 46,9 [N(CH₂)₂], 57,1 [N(CH₂)₂] ppm.

1-[(clorometil)dimetilsilil]-4-etilpiperazina S6

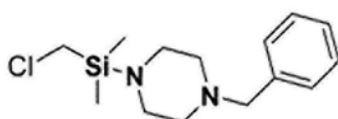


Fórmula química: $C_9H_{21}ClN_2Si$
Peso molecular: 220,82

RMN- 1H (400 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = 0,06 [s, 6H, $Si(CH_3)_2$], 0,99 (t, J = 7,1 Hz, 3, CH_2CH_3), 2,05 (sa, 4H, $N(CH_2)_2$), 2,22 [t, J = 7,1 Hz, 2H, CH_2CH_3], 2,49 (s, 2H, CH_2Cl), 2,79 [t, J = 4,8 Hz, 4H, $N(CH_2)_2$] ppm.

5 **RMN- ^{13}C** (100 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = -4,2 [$Si(CH_3)_2$], 12,3 (CH_2CH_3), 27,2 (CH_2Cl), 45,7 [$N(CH_2)_2$], 53,1 [$N(CH_2CH_3)$], 55,1 [$N(CH_2)_2$] ppm.

1-[(clorometil)dimetilsilil]-4-bencilpiperazina S7



Fórmula química: $C_{14}H_{23}ClN_2Si$
Peso molecular: 282,89

10

RMN- 1H (400 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = 0,03 [s, 6H, $Si(CH_3)_2$], 2,12 (sa, 4H, $N(CH_2)_2$), 2,47 (s, 2H, CH_2Cl), 2,75 [t, J = 4,7 Hz, 4H, $N(CH_2)_2$], 3,30 (s, 2H, CH_2Ar), 7,09-7,35 (m, 5H, Ar) ppm.

15 **RMN- ^{13}C** (100 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = -4,3 [$Si(CH_3)_2$], 30,4 (CH_2Cl), 45,7 [$N(CH_2)_2$], 55,4 [$N(CH_2)_2$], 64,0 [CH_2Ar], 127,4 (Ar), 128,5 (Ar), 129,3 (Ar), 129,2 (Ar) ppm.

El dieno **MTMS** usado en el ejemplo comparativo 3 se preparó de acuerdo con el documento WO 2011/116223, partiendo de cloropreno y (clorometil)trimetilsilano.

20 Los siguientes dienos funcionalizados con aminosilano se prepararon de acuerdo con un procedimiento modificado de Sakurai et al. Tetrahedron 1983, 39, 883-894:

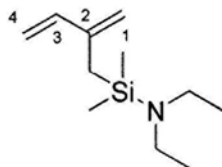
N,N-Dietil-1,1-dimetil-1-(2-metilenbut-3-en-1-il)silanamina (M1)

25 **Paso 1:** En condiciones inertes se introdujeron virutas de magnesio recién trituradas (104 mmol) y una cantidad catalítica de dibromoetano y $ZnCl_2$ con 44 ml de THF en un matraz de fondo redondo y se mantuvieron a reflujo durante 15 min. La temperatura se ajustó después a 55°C y se añadió gota a gota 1-(clorometil)-N,N-dietil-1,1-dimetilsilanamina **S1** (69 mmol) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 3 h a 55°C. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtró en condiciones de gas inerte y se usó como solución en el

30 paso 2.

Paso 2: En condiciones de gas inerte se disolvió cloropreno recién destilado (46 mmol) en 50 ml de THF y se añadió cloruro de 1,3-bis(difenilfosfino)propano-níquel(II) (5 % en moles) a ta. A continuación se añadió gota a gota la solución preparada en el paso 1 y la reacción se agitó a ta durante la noche. El disolvente se eliminó, el residuo se disolvió en ciclohexano y las sales se eliminaron por filtración. El disolvente de la solución restante se eliminó de

35 nuevo al vacío. El producto bruto **M1** se aisló por destilación (70°C, 1,5 mbar) en forma de líquido transparente con un rendimiento moderado (5,4 g, 60 %).



Fórmula química: $C_{11}H_{23}NSi$
Peso molecular: 197,40

40 Punto de ebullición: 70°C (1,5 mbar)

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 197 (M^+ , 5), 182 ($M^+ - CH_3$, 20), 155 (7), 130 ($M^+ - C_6H_{16}NSi$, 100), 97 (5), 73 (20), 59 (80).

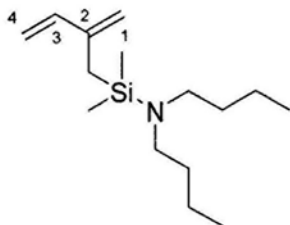
RMN- 1H (400 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = 0,11 [s, 6H, $Si(CH_3)_2$], 0,93 (t, J = 7,4 Hz, 6H, CH_2CH_3), 1,76 (s, 2H, CH_2),

2,72 (c, $J = 7,4$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 4,92 (m, 3H, 1-H, 4-H_a), 5,16 (m, 1H, 4-H_b), 6,36-6,42 (m, 1H, 3-H) ppm.
 RMN-¹³C (100 MHz, 20°C, C_6D_6): $\delta = -1,4$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 16,3 (CH_2CH_3), 40,6 (CH_2CH_3), 113,5 (1-C), 114,7 (4-C), 140,6 (3-C), 144,7 (2-C) ppm.

5 N,N-Dibutil-1,1-dimetil-1-(2-metilenbut-3-en-1-il)silanamina (M2)

Paso 1: En condiciones inertes se introdujeron virutas de magnesio recién trituradas (104 mmol) y una cantidad catalítica de dibromoetano y ZnCl_2 con 44 ml de THF en un matraz de fondo redondo y se mantuvieron a reflujo durante 15 min. La temperatura se ajustó después a 55°C y se añadió gota a gota 1-(clorometil)-N,N-dibutil-1,1-dimetilsilanamina **S2** (69 mmol) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a 55°C. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtró en condiciones de gas inerte y se usó como solución en el paso 2.

Paso 2: En condiciones de gas inerte se disolvió cloropreno recién destilado (46 mmol) en 50 ml de THF y se añadió cloruro de 1,3-bis(difenilfosfino)propano-níquel(II) (5 % en moles) a ta. A continuación se añadió gota a gota la solución preparada en el paso 1 y la reacción se agitó a ta durante la noche. El disolvente se eliminó, el residuo se disolvió en ciclohexano y las sales se eliminaron por filtración. El disolvente de la solución restante se eliminó de nuevo al vacío. El producto bruto **M2** se aisló por destilación (80°C, 0,06 mbar) en forma de líquido transparente con un rendimiento moderado (6,9 g, 52 %).



Fórmula química: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NSi}$
 Peso molecular: 253,51

20

Punto de ebullición: 80°C (0,06 mbar)

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 254 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 1), 238 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 2), 210 (7), 130 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 50), 186 ($\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{NSi}$), 100, 125 (5), 97 (5), 59 (20).

RMN-¹H (400 MHz, 20°C, C_6D_6): $\delta = 0,16$ [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0,89 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1,11-1,26 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,36-1,44 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,82 (s, 2H, CH_2), 2,70 (t, 4H, $J = 7,3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,90-5,03 (m, 3H, 1-H, 4-H_a), 5,16-5,22 (m, 1H, 4-H_b), 6,41 (dd, $J = 17,3, 7,2$ Hz, 1H, 3-H) ppm.

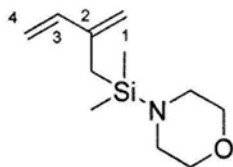
RMN-¹³C (100 MHz, 20°C, C_6D_6): $\delta = -1,4$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 14,4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20,9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32,9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 47,1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 113,6 (1-C), 114,8 (4-C), 140 (3-C), 144,7 (2-C) ppm.

30

4-[Dimetil-(2-metilenbut-3-en-1-il)silil]morfolina (M3)

Paso 1: En condiciones inertes se introdujeron virutas de magnesio recién trituradas (104 mmol) y una cantidad catalítica de dibromoetano y ZnCl_2 con 44 ml de THF en un matraz de fondo redondo y se mantuvieron a reflujo durante 15 min. La temperatura se ajustó después a 55°C y se añadió gota a gota 4-((clorometil)-dimetilsilil)morfolina **S3** (69 mmol) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a 55°C. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtró en condiciones de gas inerte y se usó como solución en el paso 2.

Paso 2: En condiciones de gas inerte se disolvió cloropreno recién destilado (46 mmol) en 50 ml de THF y se añadió cloruro de 1,3-bis(difenilfosfino)propano-níquel(II) (5 % en moles) a ta. A continuación se añadió gota a gota la solución preparada en el paso 1 y la reacción se agitó a ta durante la noche. El disolvente se eliminó, el residuo se disolvió en ciclohexano y las sales se eliminaron por filtración. El disolvente de la solución restante se eliminó de nuevo al vacío. El producto bruto **M3** se aisló por destilación (70°C, 0,06 mbar) en forma de líquido transparente con un rendimiento moderado (5,8 g, 53 %).

Fórmula química: $C_{11}H_{21}NOSi$

Peso molecular: 211,38

Punto de ebullición: 70°C (0,06 mbar)**CG-EM** (IE, 70 eV): m/z (%) = 211 (M^+ , 55), 144 (M^+ - $SiMe_2NC_4H_8O$, 100), 100 (15), 75 (15), 59 (50).

5 **RMN- 1H** (400 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = -0,01 [s, 6H, $Si(CH_3)_2$], 1,64 (s, 2H, CH_2), 2,62 [t, J = 2,62 Hz, 4H, $N(CH_2)_2$], 3,43 [t, J = 2,62 Hz, 4H, $O(CH_2)_2$], 4,83-4,99 (m, 3H, 1-H, 4- H_a), 5,08-5,13 (m, 1H, (m, 3H, 1-H), 6,37 (dd, J = 17,2, 6,4 Hz, 1H, 3-H) ppm.

RMN- ^{13}C (100 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = -2,5 [$Si(CH_3)_2$], 20,9 (CH_2Cl), 45,8 [$N(CH_2)_2$], 68,8 [$O(CH_2)_2$], 113,7 (1-C), 114,9 (4-C), 140,3 (3-C), 144,3 (2-C) ppm.

10

N,N,N',N'-tetraetil-1-metil-1-(2-etenbut-3-en-1-il)silanodiamina (M4)

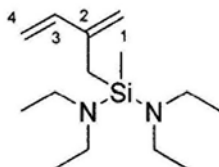
Paso 1: En condiciones inertes se introdujeron virutas de magnesio recién trituradas (104 mmol) y una cantidad catalítica de dibromoetano y $ZnCl_2$ con 44 ml de THF en un matraz de fondo redondo y se mantuvieron a reflujo durante 15 min. La temperatura se ajustó después a 55°C y se añadió gota a gota 1-(clorometil)-N,N,N',N'-tetraetil-1-metilsilanodiamina **S4** (69 mmol) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a 55°C y después durante la noche a ta. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtró en condiciones de gas inerte y se usó como solución en el paso 2.

15

Paso 2: En condiciones de gas inerte se disolvió cloropreno recién destilado (46 mmol) en 50 ml de THF y se añadió cloruro de 1,3-bis(difenilfosfino)propano-níquel(II) (5 % en moles) a ta. A continuación se añadió gota a gota la solución preparada en el paso 1 y la reacción se agitó a ta durante la noche. El disolvente se eliminó, el residuo se disolvió en ciclohexano y las sales se eliminaron por filtración. El disolvente de la solución restante se eliminó de nuevo al vacío. El producto bruto **M4** se aisló por destilación (75°C, 0,06 mbar) en forma de líquido transparente con un rendimiento moderado (5,5 g, 47 %).

20

25

Fórmula química: $C_{14}H_{30}N_2Si$

Peso molecular: 254,49

Punto de ebullición: 75°C (0,06 mbar)**CG-EM** (IE, 70 eV): m/z (%) = 255 (M^+ + H, 1), 239 (M^+ - CH_3 , 3), 187 (85), 116,1 (100), 72,1 (NEt_2^+ , 5).

30 **RMN- 1H** (400 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = 0,14 [s, 3H, $Si(CH_3)_2$], 0,97 (t, J = 6,1 Hz, 12H, CH_2CH_3), 1,86 (s, 2H, CH_2), 2,80 (c, J = 6,1 Hz, 8H, CH_2CH_3), 4,95-5,03 (m, 3H, 1-H, 4- H_a), 5,19-5,27 (m, 1H, 4- H_b), 6,43 (dd, J = 17,6, 7,7 Hz, 1H, 3-H) ppm.

RMN- ^{13}C (100 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = -2,7 [$Si(CH_3)_2$], 15,6 (CH_2CH_3), 39,5 (CH_2CH_3), 113,4 (1-C), 115,3 (4-C), 141,0 (3-C), 144,5 (2-C) ppm.

35

4-[Dimetil-(2-metilenbut-3-en-1-il)silil]-4-metilpiperazina (M5)

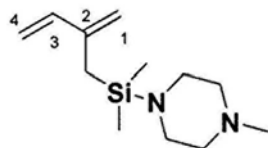
Paso 1: En condiciones inertes se introdujeron virutas de magnesio recién trituradas (104 mmol) y una cantidad catalítica de dibromoetano y $ZnCl_2$ con 44 ml de THF en un matraz de fondo redondo y se mantuvieron a reflujo durante 15 min. La temperatura se ajustó después a 55°C y se añadió gota a gota 1-((clorometil)-dimetilsilil)-4-metilpiperazina **S5** (69 mmol) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h a 55°C. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtró en condiciones de gas inerte y se usó como solución en el paso 2.

40

Paso 2: En condiciones de gas inerte se disolvió cloropreno recién destilado (46 mmol) en 50 ml de THF y se añadió cloruro de 1,3-bis(difenilfosfino)propano-níquel(II) (5 % en moles) a ta. A continuación se añadió gota a gota la solución preparada en el paso 1 y la reacción se agitó a ta durante la noche. El disolvente se eliminó, el residuo se disolvió en ciclohexano y las sales se eliminaron por filtración. El disolvente de la solución restante se eliminó de

45

nuevo al vacío. El producto bruto **M5** se aisló por destilación (52°C, 0,001 mbar) en forma de líquido transparente con un rendimiento moderado (42 %).



Fórmula química: $C_{12}H_{24}N_2Si$
Peso molecular: 224,42

5

Punto de ebullición: 52°C (0,001 mbar)

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 224,2 (M^+ , 10), 157,1 ($M^+ - C_7H_{17}N_2Si$, 100), 114,1 (15), 70,0 (30).

RMN- 1H (400 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = 0,06 [s, 6H, $Si(CH_3)_2$], 1,71 (s, 2H, CH_2), 2,13 (sa, 7H, $N(CH_2)_2$, NCH_3), 2,84 [t, J = 4,8 Hz, 4H, $N(CH_2)_2$], 4,86-5,00 (m, 3H, 1-H, 4- H_a), 5,12-5,16 (m, 1H, 4- H_b), 6,38 (dd, J = 17,2, 10,7 Hz, 1H, 3-H) ppm.

10

RMN- ^{13}C (100 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = -2,1 [$Si(CH_3)_2$], 21,4 (CH_2Cl), 45,7 [$N(CH_2)_2$], 47,0 [$N(CH_3)$], 57,2 [$N(CH_2)_2$], 113,7 (1-C), 114,9 (4-C), 140,5 (3-C), 144,4 (2-C) ppm.

4-[Dimetil-(2-metilenbut-3-en-1-il)silil]-4-etilpiperazina (**M6**)

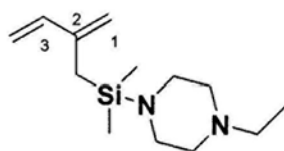
15

Paso 1: En condiciones inertes se introdujeron virutas de magnesio recién trituradas (104 mmol) y una cantidad catalítica de dibromoetano y $ZnCl_2$ con 44 ml de THF en un matraz de fondo redondo y se mantuvieron a reflujo durante 15 min. La temperatura se ajustó después a 55°C y se añadió gota a gota 1-((clorometil)-dimetilsilil)-4-etilpiperazina **S6** (69 mmol) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h a 55°C. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtró en condiciones de gas inerte y se usó como solución en el paso 2.

20

Paso 2: En condiciones de gas inerte se disolvió cloropreno recién destilado (46 mmol) en 50 ml de THF y se añadió cloruro de 1,3-bis(difenilfosfino)propano-níquel(II) (5 % en moles) a ta. A continuación se añadió gota a gota la solución preparada en el paso 1 y la reacción se agitó a ta durante la noche. El disolvente se eliminó, el residuo se disolvió en ciclohexano y las sales se eliminaron por filtración. El disolvente de la solución restante se eliminó de nuevo al vacío. El producto bruto **M6** se aisló por destilación (69°C, 0,01 mbar) en forma de líquido transparente con un rendimiento moderado (43 %).

25



Fórmula química: $C_{13}H_{26}N_2Si$
Peso molecular: 238,45

30

Punto de ebullición: 69°C (0,01 mbar)

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 238,2 (M^+ , 10), 171,1 ($M^+ - C_8H_{19}N_2Si$, 100), 142,1 (10), 114,1 (12), 84,1 (25), 59,1 (10).

RMN- 1H (400 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = 0,08 [s, 6H, $Si(CH_3)_2$], 1,01 (t, J = 7,3 Hz, 2H, CH_2CH_3), 1,73 (s, 2H, CH_2), 2,18 (sa, 4H, $N(CH_2)_2$), 2,25 (c, J = 7,3 Hz, 2H, CH_2CH_3), 2,86 [t, J = 4,8 Hz, 4H, $N(CH_2)_2$], 4,88-5,01 (m, 3H, 1-H, 4- H_a), 5,13-5,17 (m, 1H, 4- H_b), 6,39 (dd, J = 17,3, 10,8 Hz, 1H, 3-H) ppm.

35

RMN- ^{13}C (100 MHz, 20°C, C_6D_6): δ = -2,2 [$Si(CH_3)_2$], 12,3 (CH_2CH_3), 21,4 (CH_2Cl), 45,8 [$N(CH_2)_2$], 53,3 [NCH_2CH_3], 55,2 [$N(CH_2)_2$], 113,7 (1-C), 114,9 (4-C), 140,5 (3-C), 144,4 (2-C) ppm.

40 Polimerización

Procedimiento de polimerización general: Ejemplos A-D

En un reactor de 5 l sin aire se introdujeron ciclohexano (cantidad indicada en la tabla 1), butadieno (97,8 % de la cantidad indicada en la tabla 1) y estireno (cantidad indicada en la tabla 1), TMEDA (cantidad indicada en la tabla 1) y dieno funcionalizado **M** (la cantidad y el tipo de modificador se indican en la tabla 1) y la mezcla agitada se calentó a 40°C. Después se introdujo gota a gota n-butil-litio para reaccionar con las impurezas hasta que el color de la mezcla se tornó amarillento (titulación). Inmediatamente después se introdujo la cantidad de iniciador de la fórmula

45

en ciclohexano correspondiente al peso molecular objetivo del polímero para iniciar la polimerización. El momento en que se inició la introducción del iniciador se usó como el tiempo de iniciación de la polimerización. En paralelo se aumentó la temperatura por calentamiento o enfriamiento de la pared de los reactores, comenzando con la introducción del iniciador, hasta la temperatura final de polimerización de 60°C durante 80 min. A continuación se introdujo butadieno (0,5 % de la cantidad indicada en la **tabla 1**). Al cabo de 5 min se añadió el agente de acoplamiento **Si** (cantidad indicada en la tabla) y la reacción se agitó durante 20 min. Después se añadió otra carga de butadieno (1,7 % de la cantidad indicada en la tabla 1) y, tras agitar durante 5 min, se añadió el modificador de los extremos de cadena **2f** (cantidad indicada en la tabla 1). La reacción se terminó al cabo de 20 min por introducción de metanol. La solución de polímeros se estabilizó con Irganox 1520D, el polímero se recuperó mediante separación por vapor y se secó hasta obtener un contenido de sustancias volátiles residuales < 0,6 %. El conjunto de datos completo de la muestra se presenta en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

En un reactor de 5 l sin aire se introdujeron ciclohexano (2331,0 g), butadieno (321,0 g), estireno (87,1 g) y TMEDA (0,48 g) y la mezcla agitada se calentó a 40°C. Después se introdujo gota a gota n-butil-litio para reaccionar con las impurezas hasta que el color de la mezcla se tornó amarillento (titulación). Inmediatamente después se introdujo la cantidad de n-butil-litio de la fórmula (2,66 mmol) en ciclohexano correspondiente al peso molecular objetivo del polímero para iniciar la polimerización. El momento en que se inició la introducción del iniciador se usó como el tiempo de iniciación de la polimerización. En paralelo se aumentó la temperatura por calentamiento o enfriamiento de la pared de los reactores, comenzando con la introducción del iniciador, hasta la temperatura final de polimerización de 60°C durante 80 min. A continuación se introdujo butadieno (2,8 g). Al cabo de 5 min se añadió el agente de acoplamiento **Si** (0,98 g, c = 0,1467 mol/kg) y la reacción se agitó durante 20 min. Después se añadió otra carga de butadieno (6,8 g) y, tras agitar durante 5 min, se añadió el modificador de los extremos de cadena **2f** (1,08 g, c = 1,5804 mol/kg). La reacción se terminó al cabo de 20 min por introducción de metanol (0,6 g). La solución de polímeros se estabilizó con Irganox 1520D (1,06 g), el polímero se recuperó mediante separación por vapor y se secó hasta obtener un contenido de sustancias volátiles residuales < 0,6 %. El conjunto de datos completo de la muestra se presenta en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

En un reactor de 5 l sin aire se introdujeron ciclohexano (2331,0 g), butadieno (316,7 g), estireno (86,0 g), isopreno (1,13 mmol) y TMEDA (0,47 g) y la mezcla agitada se calentó a 40°C. Después se introdujo gota a gota n-butil-litio para reaccionar con las impurezas hasta que el color de la mezcla se tornó amarillento (titulación). Inmediatamente después se introdujo la cantidad de n-butil-litio de la fórmula (2,75 mmol) en ciclohexano correspondiente al peso molecular objetivo del polímero para iniciar la polimerización. El momento en que se inició la introducción del iniciador se usó como el tiempo de iniciación de la polimerización. En paralelo se aumentó la temperatura por calentamiento o enfriamiento de la pared de los reactores, comenzando con la introducción del iniciador, hasta la temperatura final de polimerización de 60°C durante 80 min. A continuación se introdujo butadieno (2,0 g). Al cabo de 5 min se añadió el agente de acoplamiento **Si** (0,96 g, c = 0,1467 mol/kg) y la reacción se agitó durante 20 min. Después se añadió otra carga de butadieno (6,8 g) y, tras agitar durante 5 min, se añadió el modificador de los extremos de cadena **2f** (1,15 g, c = 1,5804 mol/kg). La reacción se terminó al cabo de 20 min por introducción de metanol (1,0 g). La solución de polímeros se estabilizó con Irganox 1520D (1,06 g), el polímero se recuperó mediante separación por vapor y se secó hasta obtener un contenido de sustancias volátiles residuales < 0,6 %. El conjunto de datos completo de la muestra se presenta en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

En un reactor de 5 l sin aire se introdujeron ciclohexano (2348,6 g), butadieno (317,5 g), estireno (86,2 g), TMEDA (0,47 g) y dieno funcionalizado **MTMS** (2,33 g) y la mezcla agitada se calentó a 40°C. Después se introdujo gota a gota n-butil-litio para reaccionar con las impurezas hasta que el color de la mezcla se tornó amarillento (titulación). Inmediatamente después se introdujo la cantidad de n-butil-litio de la fórmula (2,68 mmol) en ciclohexano correspondiente al peso molecular objetivo del polímero para iniciar la polimerización. El momento en que se inició la introducción del iniciador se usó como el tiempo de iniciación de la polimerización. En paralelo se aumentó la temperatura por calentamiento o enfriamiento de la pared de los reactores, comenzando con la introducción del iniciador, hasta la temperatura final de polimerización de 60°C durante 80 min. A continuación se introdujo butadieno (1,9 g). Al cabo de 5 min se añadió el agente de acoplamiento **Si** (0,91 g, c = 0,1467 mol/kg) y la reacción se agitó durante 20 min. Después se añadió otra carga de butadieno (5,5 g) y, tras agitar durante 5 min, se añadió el modificador de los extremos de cadena **2f** (0,99 g, c = 1,5804 mol/kg). La reacción se terminó al cabo de 20 min por introducción de metanol (1 g). La solución de polímeros se estabilizó con Irganox 1520D (1,07 g), el polímero se

recuperó mediante separación por vapor y se secó hasta obtener un contenido de sustancias volátiles residuales < 0,6 %. El conjunto de datos completo de la muestra se presenta en la tabla 1.

Tabla 1: Polimerización: Cantidad de sustancias por lote

	A	B	C	D	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Ciclohexano [g]	2328	2327	2325	2328	2331	2331	2348
Butadieno [g]	324,6	317,8	317,9	316,8	321,0	316,7	317,5
Estireno [g]	88,00	86,1	68,0	86,00	87,1	86,00	86,2
TMEDA [mmol]	4,535	4,037	4,042	4,087	4,117	4,037	4,039
NB [mmol]	2,5766	2,6480	2,8118	2,6549	2,6643	2,7454	2,6800
Modificador [g]	M1 3,70	M2 4,21	M3 3,51	M4 4,23	-	I 1,13	MTMS 2,33
Si [mmol]	0,1590	0,1325	0,1319	0,1313	0,1441	0,1413	0,1339
Cpd 2f [mmol]	1,9402	1,8404	1,8213	1,6057	1,7693	1,3180	1,5635
Mp [kg/mol]	270	264	274	290	269	317	288
Tasa acopl. [%]	14	16	17	21	18	22	32
Contenido vinilo [%]	63,0	59,4	62,2	60,8	62,6	60,9	61,2
Contenido estireno [%]	21,3	20,9	19,7	20,6	20,4	24,7	23,4
Tg [°C]	-23	-25	-24	-23	-23	-21	-21
M _L [MU]	47	49	42	109	44	68	61

NB = nBuLi, **M** = dieno funcionalizado, **I** = isopreno, **MTMS** = trimetil(2-metilenbut-3-en-1-il)silano, **Si** = SiCl₄, **2f** = 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano

Procedimiento de polimerización general usando un catalizador de Nd

La homopolimerización de **M4** se efectuó en un recipiente de vidrio de 20 ml con tapón de rosca equipado con un agitador magnético. Se introdujeron en el recipiente 0,5 g de n-hexano y 0,2 g de **M4** en condiciones de gas inerte. La polimerización se inició a temperatura ambiente por adición de 6 g de la solución de catalizador preparada de acuerdo con la tabla 2. La polimerización se terminó al cabo de 24 h mediante la adición de 10 ml de una solución al 4 % de Jonol/etanol. El polímero **E** se obtuvo por filtración, se secó a 80°C durante 4 h y se analizó mediante CPG.

Tabla 2: Condiciones para la formación del catalizador de Nd

Ingrediente/condiciones de reacción	Cantidad
Paso 1	
n-Hexano [g]	20
Solución de DiBAH/n-hexano al 4,7384 % [g]	0,4
Solución de BD/n-hexano al 9,75 % [g]	1,6227
Envejecimiento a 20°C [h]	2
Paso 2	
Solución de NdV/n-hexano al 0,5934 % [g]	0,073
Envejecimiento a 20°C [min]	70
Paso 3	
Solución de EASC/n-hexano al 1,067 %	0,025
Envejecimiento a 20°C [min]	70

La formación del catalizador es solo un ejemplo. Se pueden usar igualmente otros sistemas catalíticos de Nd preformados.

Formulación con sílice como carga:

Tabla 3: Fórmula de mezcla

<i>1ª etapa de mezcla:</i>	<i>[phr]</i>
Polímeros de SSBR A-D	80
1,4-Polibutadieno alto cis (Buna TM cis 132-Schkopau, Trinseo Deutschland GmbH)	20
Sílice precipitada (Silica 7000 GR, Evonik Industries)	80
Silano (Si 75, bis(trietoxisililpropil)disulfano, Evonik Industries)	6,9
Ácido esteárico (Cognis GmbH)	1,0
Antiozonante (Dusantox 6 PPD [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-fenilendiamina], Duslo a.s.)	2
Óxido de cinc (Grillo-Zinkoxid GmbH)	2,5
Cera protectora contra ozono (Antilux 654, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,5
Plastificante (aceite TDAE, VivaTec500, Hansen & Rosenthal KG)	20
<i>2ª etapa de mezcla: mezclado a 130°C</i>	todos
<i>3ª etapa de mezcla</i>	
Azufre (Solvay AG)	2,1
Acelerador (TBBS, N-terc.-butil-2-benzotiazolsulfenamida, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,9
DPG (difenílguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG)	1,9

Tabla 4: Información sobre los compuestos

	A	B	C	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
ML1+4 100°C no amasado	47	49	42	44	68	61
CML1+4	116	119	102	69	80	71
CML-ML	69	60	60	25	12	10
Resistencia a la tracción /MPa	16	15	15	18	18	18
Tan δ -10°C	0,787	0,719	0,714	0,665	0,740	0,713
Tan δ 0°C	0,467	0,407	0,360	0,403	0,475	0,490
Tan δ 60°C	0,081	0,066	0,057	0,092	0,110	0,141

- 5 Tan δ a 60°C y tan δ a 0°C son predictores de la resistencia a la rodadura y la adherencia en superficie mojada, respectivamente, de un neumático. Valores más bajos de tan δ a 60°C corresponden a una resistencia a la rodadura reducida de un neumático y valores más elevados de tan δ a 0°C corresponden a propiedades de adherencia en superficie mojada mejoradas de un neumático. Los datos en la **tabla 4** muestran que la presente invención da lugar a una disminución significativa de los valores de tan δ a 60°C, con una mejora de hasta un 60 % en comparación con el ejemplo comparativo 3, lo que muestra, por tanto, que la mejora se debe al monómero de fórmula 1 de la invención, que contiene un grupo aminosilano funcionalizado, en el polímero. Al mismo tiempo, el indicador de la adherencia en superficie mojada tan δ a 0°C se puede mantener al mismo nivel o es mejor en comparación con los ejemplos comparativos. Por lo tanto, el uso de los polímeros de la invención que comprenden los monómeros de fórmula 1 de la invención proporciona una resistencia a la rodadura reducida del neumático con características de adherencia en superficie mojada similares o mejoradas.

Procedimientos de ensayo

- Los análisis de los pesos moleculares se llevaron a cabo por CEM/IR usando un equipo HEWLETT PACKARD HP 1100. El eluyente THF se desgasificó en línea. La velocidad de flujo del disolvente ascendió a 1,0 ml/min. Se inyectaron 100 μ l de la solución de polímeros por análisis. Los análisis se llevaron a cabo a 40°C. Los pesos moleculares se calcularon inicialmente con la ayuda de una calibración con poliestireno y se indican en las tablas como poliestireno. Los pesos moleculares reales (pesos moleculares de SSBR) se pueden determinar dividiendo por un factor derivado de una comparación anterior de los pesos moleculares obtenidos por CEM/IR y CEM/DLLMA. El valor del factor depende de la composición de polímeros (contenido de estireno y butadieno). Un factor de 1,52 se puede usar para SSBR con un 21 % y un 30 % de estireno. Un factor de 1,84 se puede usar para SBR con 0 % de estireno. Un factor de 1,56 se puede usar para SSBR con un 16 % de estireno. Un factor de 1,41 se puede usar para SSBR con un 45 % de estireno.
- La espectroscopia de RMN se realizó con un equipo BRUKER Avance 400 en una sonda de banda ancha (BBO) de 5 mm. Los disolventes, las frecuencias y la temperatura se indican en los datos característicos.

Se usó la espectroscopia FTIR de reflectancia total atenuada para determinar el contenido de vinilo y el contenido de estireno.

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

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

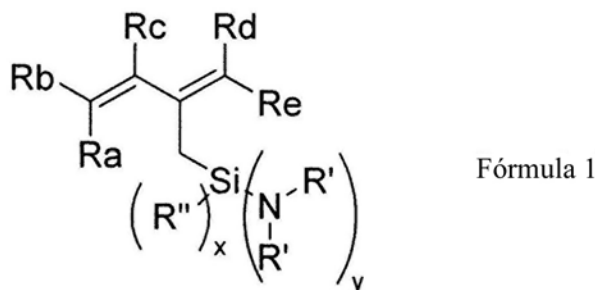
Cada muestra se midió por lo menos una vez. Las mediciones incluyen dos ciclos de calentamiento. El 2º ciclo de calentamiento se usó para determinar la temperatura de transición vítrea.

- 15 Las mediciones de las propiedades reológicas en estado no vulcanizado conforme a ASTM D 5289-95 se realizaron usando un reómetro de corte sin rotor (MDR 2000 E) para caracterizar las características de curado. Las probetas se vulcanizaron en t95 a 160°C y, especialmente para los ensayos de dureza, las probetas se vulcanizaron en T95+5 min a 160°C. Las propiedades dinámicas tales como tan δ a 0°C y a 60°C se midieron usando un espectrómetro dinámico Eplexor 150N/500N fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen (Alemania), aplicando un esfuerzo de compresión dinámico del 0,2 % a una frecuencia de 2 Hz. La generación de calor se midió conforme a ASTM D 623, método A, con un flexómetro Doli 'Goodrich'.
- 20

REALIZACIONES

- 25 La presente invención, descrita anteriormente de forma general, se refiere específicamente a las siguientes realizaciones:

1. Compuesto diénico con la fórmula 1 siguiente



30

donde

- cada R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈, tri(alquil C₁-C₆, aril C₆-C₁₂ o alquilaril C₇-C₁₈)sililo y alilo, donde dos grupos R' pueden conectarse para formar un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un grupo >N(alquilo C₁-C₆ o alquilarilo C₇-C₁₈) y un átomo de azufre;
- 35 cada R'' se selecciona independientemente de hidrocarbilo C₁-C₆;
- R_a, R_b, R_c, R_d y R_e se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo y etilo;
- x es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2, y es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3 y x + y =
- 40 3.

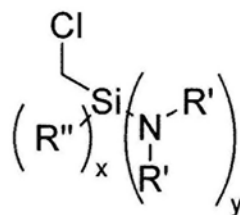
2. Compuesto diénico de acuerdo con el punto 1, donde cada uno de R_a, R_b, R_c, R_d y R_e es hidrógeno y x e y son independientemente números enteros seleccionados de entre 1 y 2.

- 45 3. Compuesto diénico de acuerdo con el punto 1 y 2, donde R'' es metilo.

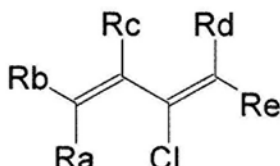
4. Compuesto diénico de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3, donde R' se selecciona de entre metilo, etilo, n-butilo, n-hexilo, n-octilo, ciclohexilo y bencilo.

5. Compuesto diénico de acuerdo con una cualquiera de los puntos 1 a 3, donde y es 1 y el grupo $(NR'R'')_y$ viene representado por piperazina sustituida opcionalmente en el átomo de nitrógeno en la posición 4 con alquilo C_1-C_6 o alquilarilo C_7-C_{18} , piperidina o morfolina.

5 6. Procedimiento para la preparación del compuesto diénico de fórmula 1 definido en cualquiera de los puntos 1 a 5, comprendiendo dicho procedimiento la reacción de un compuesto de fórmula 2 y un compuesto de fórmula 3 en presencia de (i) un metal seleccionado del grupo formado por magnesio, cinc, aluminio y boro y (ii) un catalizador de metal de transición en un disolvente:



Fórmula 2



Fórmula 3

10

donde

$R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R', R'', x$ e y son como se han definido en cualquiera de los puntos 1 a 5.

15 7. Procedimiento de acuerdo con el punto 6, donde el compuesto de fórmula 3 es cloropreno.

8. Procedimiento de acuerdo con el punto 6 o 7, donde el catalizador de metal de transición es un catalizador de níquel.

20 9. Procedimiento de acuerdo con el punto 8, donde el catalizador de níquel se selecciona de entre [1,3-bis(difenilfosfino)propano]-dicloroníquel(II) y [1,2-bis(difenilfosfino)etano]-dicloroníquel(II).

10. Procedimiento de acuerdo con el punto 8 o 9, donde el catalizador de níquel se usa en una cantidad de 0,01 a 20 % en moles, preferentemente de 0,1 a 10 % en moles y con más preferencia de 0,2 a 5 % en moles,
25 respecto a la cantidad del compuesto de fórmula 3.

11. Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 6 a 10, donde el disolvente es un disolvente de éter o de tioéter.

30 12. Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 6 a 11, donde el metal es magnesio.

13. Procedimiento de acuerdo con el punto 12, que comprende los pasos de (i) reacción del compuesto de fórmula 2 con magnesio en un disolvente para formar un reactivo de Grignard y (ii) reacción de dicho reactivo de Grignard con el compuesto de fórmula 3 en presencia de un catalizador de níquel.

35

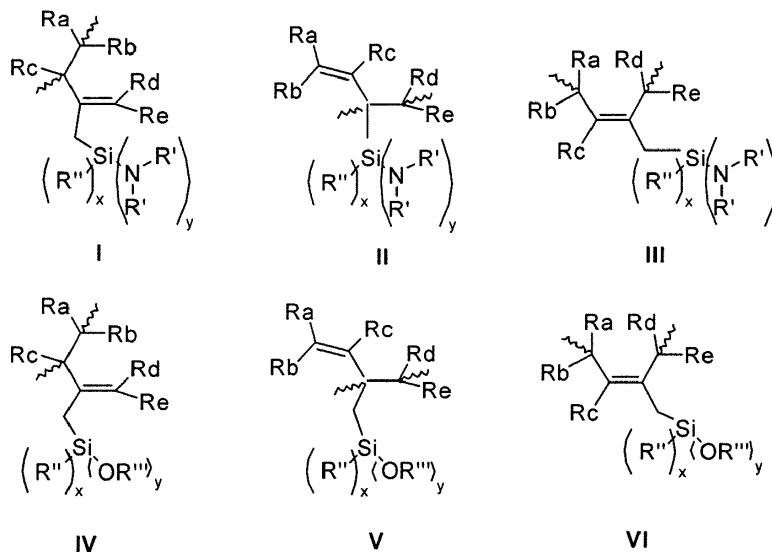
14. Procedimiento de acuerdo con el punto 13, donde la relación molar entre el reactivo de Grignard y el cloropreno es de 0,95 a 3 equivalentes, preferentemente de 1,0 a 2 equivalentes y con más preferencia de 1,01 a 1,5 equivalentes.

40 15. Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 6 a 14, donde la relación molar entre el metal y el compuesto de fórmula 2 es de 0,95 a 3 equivalentes, preferentemente de 1,0 a 2 equivalentes y con más preferencia de 1,01 a 1,5 equivalentes.

16. Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 6 a 15, donde el disolvente se selecciona

de entre tetrahidrofurano, éter dietílico, 2-metiltetrahidrofurano y una mezcla de dos o más de los mismos, preferentemente tetrahidrofurano.

17. Procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico, comprendiendo dicho procedimiento el paso de la polimerización de al menos un monómero diénico conjugado, un compuesto diénico de fórmula 1 como se ha definido en cualquiera de los puntos 1 a 5 y, opcionalmente, uno o más monómeros vinilaromáticos en presencia de un compuesto iniciador o de un catalizador para formar un polímero elastomérico vivo.
18. Procedimiento de acuerdo con el punto 17, que comprende asimismo la reacción del polímero elastomérico vivo con uno o más agentes seleccionados de entre agentes de acoplamiento y agentes modificadores de los extremos de cadena.
19. Procedimiento de acuerdo con el punto 17 o 18, donde la cantidad del compuesto diénico de fórmula 1 se halla entre 0,01 y 50 % en peso, preferentemente entre 0,02 y 20 % en peso, con más preferencia entre 0,04 y 10 % en peso, con más preferencia aún entre 0,05 y 5 % en peso, respecto a la cantidad total de monómeros polimerizables.
20. Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 17 a 20, donde el dieno conjugado se selecciona de entre butadieno, isopreno y una mezcla de los mismos.
21. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 17 a 20, donde el monómero vinilaromático es estireno.
22. Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 17 a 21, donde el compuesto iniciador es un compuesto organometálico, seleccionándose el metal del compuesto organometálico de entre litio, sodio y potasio.
23. Procedimiento de acuerdo con el punto 22, donde el compuesto iniciador es un compuesto de organolitio.
24. Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 17 a 21, donde el catalizador contiene uno o más elementos seleccionados de entre níquel, cobalto, titanio y tierras raras con un número atómico de 57 a 71 en la tabla periódica, seleccionados preferentemente de entre lantano, praseodimio, neodimio, gadolinio y disprosio, con más preferencia neodimio.
25. Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 17 a 21, donde el catalizador contiene uno o más elementos de tierras raras con un número atómico de 57 a 71 en la tabla periódica, seleccionados preferentemente de entre lantano, praseodimio, neodimio, gadolinio y disprosio, con más preferencia neodimio.
26. Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 17 a 25, donde el agente modificador de los extremos de cadena es uno o más seleccionado de entre compuestos de sulfanilsilano, compuestos de aminosilano, compuestos de epoxisilano y compuestos de siloxano, preferentemente compuestos de sulfanilsilano.
27. Polímero elastomérico que se puede obtener mediante el procedimiento definido en cualquiera de los puntos 17 a 26.
28. Polímero elastomérico de acuerdo con el punto 27, que es un caucho de polibutadieno, en particular un caucho de polibutadieno alto cis, o un caucho de estireno-butadieno.
29. Polímero elastomérico de acuerdo con el punto 27 o 28, que contiene una o más de las estructuras químicas I, II, III, IV, V y VI siguientes:



5 donde

R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R', R'', x e y son como se han definido en cualquiera de los puntos 1 a 5, R''' es H o [Si] y $\sim$ es la estructura básica del polímero, donde [Si] representa la estructura química de una de las fórmulas IV, V y VI de forma que el átomo de Si es compartido por ambas estructuras.

10 30. Composición de polímeros no curada que comprende un polímero elastomérico como se ha definido en uno cualquiera de los puntos 27 a 29 y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden o se forman como resultado del procedimiento de polimerización usado para la preparación de dicho polímero, (ii) componentes que quedan después de eliminar el disolvente del procedimiento de polimerización y (iii) componentes que se añaden al polímero tras completar el procedimiento de producción del
15 polímero.

31. Composición de polímeros de acuerdo con el punto 30, que comprende uno o más componentes seleccionados de entre aceites diluyentes, estabilizadores y otros polímeros.

20 32. Composición de polímeros de acuerdo con el punto 30 o 31, que comprende asimismo una o más cargas.

33. Composición de polímeros de acuerdo con el punto 32, donde la una o más cargas se seleccionan de entre negro de humo, nanotubos de carbono, grafito, grafeno, sílice, cargas bifásicas de carbono-sílice.

25 34. Composición de polímeros de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 30 a 33, que comprende asimismo uno o más agentes de vulcanización.

35. Composición de polímeros vulcanizada que se puede obtener por vulcanización de la composición de
30 polímeros definida en el punto 34.

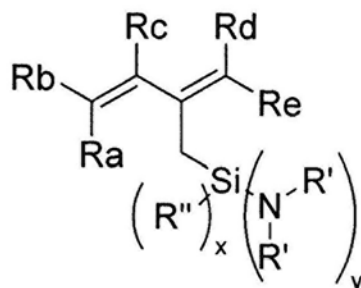
36. Procedimiento para la preparación de la composición de polímeros vulcanizada, que comprende el paso de la vulcanización de la composición de polímeros definida en el punto 34.

35 37. Artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímeros vulcanizada definida en el punto 35.

38. Artículo de acuerdo con el punto 37, que es un neumático, una banda de rodadura, un costado del neumático, una carcasa del neumático, una correa, una junta de estanqueidad, un precinto, una manguera, un
40 amortiguador de vibraciones, un componente de calzado, una pelota de golf o una manguera.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto diénico con la fórmula 1 siguiente:



Fórmula 1

5

donde

cada R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈, tri(alquil C₁-C₆, aril C₆-C₁₂ o alquilaril C₇-C₁₈)sililo y alilo, donde dos grupos R' pueden conectarse para formar un anillo y el anillo

- 10 puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un grupo >N(alquilo C₁-C₆ o alquilarilo C₇-C₁₈) y un átomo de azufre;

cada R'' se selecciona independientemente de hidrocarbilo C₁-C₆;

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

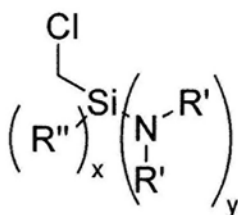
x es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2, y y es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3 y x + y =

15 3.

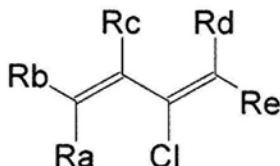
2. Compuesto diénico de acuerdo con la reivindicación 1, donde cada uno de R_a, R_b, R_c, R_d y R_e es hidrógeno y x e y son independientemente números enteros seleccionados de entre 1 y 2.

- 20 3. Compuesto diénico de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, donde R'' es metilo.

4. Procedimiento para la preparación del compuesto diénico de fórmula 1 definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo dicho procedimiento la reacción de un compuesto de fórmula 2 y un compuesto de fórmula 3 en presencia de (i) un metal seleccionado del grupo formado por magnesio, cinc, aluminio y boro y (ii) un catalizador de metal de transición en un disolvente:



Fórmula 2



Fórmula 3

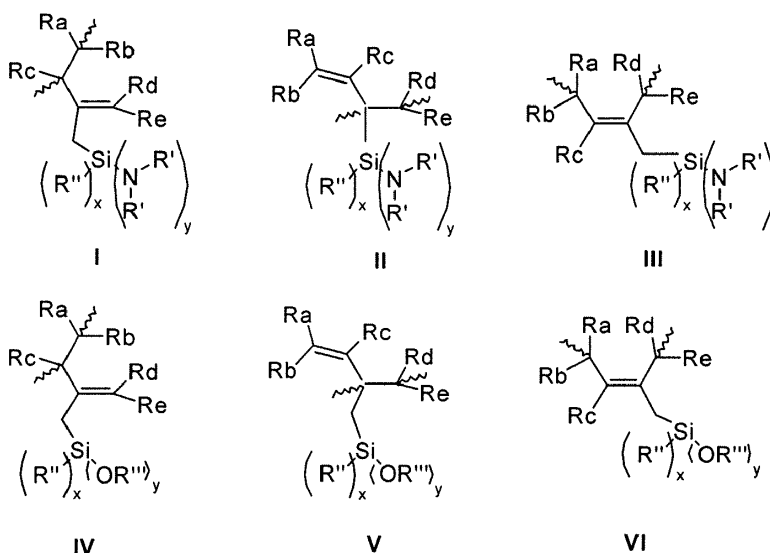
donde

- 30 R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R', R'', x e y son como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

5. Procedimiento para la preparación de un polímero elastomérico, comprendiendo dicho procedimiento

el paso de la polimerización de al menos un monómero diénico conjugado, un compuesto diénico de fórmula 1 como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y, opcionalmente, uno o más monómeros vinilaromáticos en presencia de un compuesto iniciador o de un catalizador para formar un polímero elastomérico vivo.

- 5
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende asimismo la reacción del polímero elastomérico vivo con uno o más agentes seleccionados de entre agentes de acoplamiento y agentes modificadores de los extremos de cadena.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, donde el compuesto iniciador es un compuesto organometálico, seleccionándose el metal del compuesto organometálico de entre litio, sodio y potasio.
- 10
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, donde el catalizador contiene uno o más elementos seleccionados de entre níquel, cobalto, titanio y tierras raras con un número atómico de 57 a 71 en la tabla periódica, seleccionados preferentemente de entre lantano, praseodimio, neodimio, gadolinio y disprosio, con más preferencia neodimio.
- 15
9. Polímero elastomérico que se puede obtener mediante el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.
- 20
10. Polímero elastomérico de acuerdo con la reivindicación 9, que contiene una o más de las estructuras químicas I, II, III, IV, V y VI siguientes:



- 25
donde
R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R', R'', x e y son como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, R''' es H o [Si] y es la estructura básica del polímero, donde [Si] representa la estructura química de una de las fórmulas IV, V y VI de forma que el átomo de Si es compartido por ambas estructuras.
- 30

11. Composición de polímeros no curada que comprende un polímero elastomérico como se ha definido en la reivindicación 9 o 10 y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden o se forman como resultado del procedimiento de polimerización usado para la preparación de dicho polímero, (ii) componentes que quedan después de eliminar el disolvente del procedimiento de polimerización y (iii) componentes que se añaden al polímero tras completar el procedimiento de producción del polímero.
- 35
12. Composición de polímeros de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende asimismo uno o más agentes de vulcanización.
- 40
13. Composición de polímeros vulcanizada que se puede obtener por vulcanización de la composición de polímeros definida en la reivindicación 12.

14. Procedimiento para la preparación de una composición de polímeros vulcanizada, que comprende el paso de la vulcanización de la composición de polímeros definida en la reivindicación 12.

15. Artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímeros vulcanizada definida en la reivindicación 13.