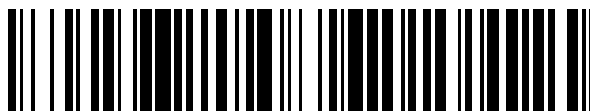


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 689**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/18** (2006.01)

**C07F 7/22** (2006.01)

**C08K 5/548** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2012 PCT/EP2012/068120**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14040639**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2012 E 12761728 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2895494**

54 Título: **Polímeros elastoméricos modificados por sulfuro de silano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**THIELE, SVEN**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 687 689 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Polímeros elastoméricos modificados por sulfuro de silano

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano que se puede obtener haciendo reaccionar un polímero elastomérico aniónico vivo y un modificador de sulfuro de silano. El compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano se puede proporcionar en forma de una composición de polímero y la composición de polímero se puede vulcanizar (reticular) mediante el uso y la reacción con al menos un agente de vulcanización, lo que produce una composición de polímero vulcanizado. Por último, la invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de (constituido por) la composición de polímero vulcanizado. La composición de polímero vulcanizado tiene pérdida de la histéresis relativamente baja y es útil en muchos artículos, incluido superficies de rodadura de neumáticos que tienen concentración de calor baja, resistencia a la rodadura baja, buena adherencia en superficies húmedas y heladas, en combinación con un buen equilibrio de otras propiedades físicas y químicas deseables, por ejemplo, resistencia a la abrasión y fuerza de tensión y excelente procesabilidad.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se acepta, en general, que el aumento de los precios del petróleo y la legislación nacional exigen la reducción de las emisiones de dióxido de carbono automotrices, por lo tanto, solicitan a los productores de neumáticos y caucho que produzcan neumáticos “de bajo consumo de combustible”. Un enfoque general para obtener neumáticos de bajo consumo de combustible es la producción de formulaciones de neumáticos que tienen pérdida de histéresis reducida. Una fuente importante de histéresis en los polímeros elastoméricos vulcanizados se atribuye a los extremos de las cadenas de polímeros libres, es decir, la sección de la cadena de polímeros elastoméricos entre la última reticulación y el extremo de la cadena de polímeros. Este extremo libre del polímero no participa en ningún proceso recuperable elásticamente eficiente, y como consecuencia, se pierde la energía transmitida a esta sección del polímero. Esta energía disipada provoca una histéresis pronunciada bajo deformación dinámica. Otra fuente de histéresis en los polímeros elastoméricos vulcanizados se atribuye a una distribución insuficiente de las partículas de relleno en la composición de polímero elastomérico vulcanizado. La pérdida de histéresis de una composición de polímero elastomérico reticulado se relaciona con su valor de  $\tan \delta$  a 60 °C (véase ISO 4664-1:2005; Rubber, Vulcanized or thermoplastic; Determination of dynamic properties – part 1: General guidance). En general, las composiciones de polímero elastomérico vulcanizado que tienen valores de  $\tan \delta$  relativamente bajos a 60 °C se prefieren porque tienen pérdida de histéresis baja. En el producto de neumático final, esto se traduce en menor resistencia a la rodadura y mayor ahorro de combustible.

Además, también hay exigencias para mantener o mejorar las propiedades de adherencia de los neumáticos, particularmente la adherencia del neumático sobre una carretera húmeda o helada. La adherencia en superficies húmedas y heladas de los neumáticos de una composición de polímero elastomérico reticulado se relaciona con sus valores de  $\tan \delta$  a 0 °C y  $\tan \delta$  a -10 °C. En general, se acepta que se puede fabricar un neumático con menor resistencia a la rodadura a expensas de menores propiedades de adherencia en superficies húmedas y viceversa. Por ejemplo, si en una solución de caucho estireno-butadieno aleatoria (SSBR aleatoria), se reduce la concentración de la unidad de poliestireno con respecto a la concentración de la unidad de polibutadieno y se mantiene constante la concentración de la unidad de 1,2-polidieno, se reducen los  $\tan \delta$  a 60 °C y  $\tan \delta$  a 0 °C, lo que, en general, corresponde a una mayor resistencia a la rodadura y una disminución del desempeño de adherencia en superficies húmedas de un neumático. De modo similar, si en una solución de caucho estireno-butadieno aleatoria (SSBR aleatoria), se reduce la concentración de la unidad de 1,2-polibutadieno con respecto a la concentración de la unidad de polibutadieno y se mantiene constante la concentración de la unidad de poliestireno, se reducen los  $\tan \delta$  a 60 °C y  $\tan \delta$  a 0 °C, lo que, en general, corresponde a una mayor resistencia a la rodadura y una disminución del desempeño de adherencia en superficies húmedas de un neumático. En consecuencia, cuando se evalúa correctamente el rendimiento del vulcanizado del caucho, se deben monitorizar la resistencia a la rodadura, o el  $\tan \delta$  a 60 °C, y la adherencia en superficies húmedas, o el  $\tan \delta$  a 0 °C.

Un enfoque aceptado generalmente para la reducción de la pérdida de histéresis es la reducción de la cantidad de extremos de cadena libres de los polímeros elastoméricos. Se describen diversas técnicas en la bibliografía pública incluido el uso de “agentes de acoplamiento”, como tetracloruro de estaño, que puede funcionalizar el extremo de la cadena de polímero y reaccionar con los componentes de una composición elastomérica, como, por ejemplo, con un relleno o con partes insaturadas de un polímero. Se describen ejemplos de dichas técnicas, junto con otros documentos de interés, en las siguientes patentes: U.S. 3.281.383; 3.244.664 y 3.692.874 (por ejemplo, tetraclorosilano); U.S. 3.978.103; U.S. 4.048.206; 4.474.908; U.S. 6.777.569 (mercaptosilanos bloqueados) y U.S. 3.078.254 (un hidrocarburo multi-halógeno-sustituido, como 1,3,5-tri(bromo metil) benceno); U.S. 4.616.069(compuesto de estaño y compuesto de amina o amino orgánico); y U.S. 2005/0124740.

El uso de “agentes de acoplamiento” como reactivos a polímeros vivos con frecuencia produce la formación de mezclas de polímeros que comprenden una fracción de polímeros lineales o no acoplados y una o más fracciones

que comprenden más de dos brazos de polímeros en el punto de acoplamiento. La referencia "Synthesis of end-functionalized polymer by means of living anionic polymerization," Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, 197, (1996), 3135-3148, describe la síntesis de polímeros vivos "que contienen poliestireno" y "que contienen poliisopreno" con tapas de extremos funcionales hidroxilo (-OH) y mercapto (-SH), obtenidos mediante la reacción de los polímeros vivos con haloalcanos que contienen funciones de éter de sililo y tioéter de sililo. El grupo terciario-butildimetilsililo (TBDMS) se prefiere como grupo protector para las funciones -OH y -SH en las reacciones de terminación, porque se sabe que los éteres y tioéteres de sililo correspondientes son estables y compatibles con los polímeros vivos aniónicos.

10 El documento WO2007/047943 describe el uso de un modificador de extremo de cadena omega de sulfuro de silano. Se hace reaccionar un compuesto de sulfuro de silano con polímeros vivos iniciados aniómicamente para producir polímeros "modificados en el extremo de la cadena", que se mezclan posteriormente con rellenos, agentes vulcanizantes, aceleradores o extensores del petróleo, para producir una composición de polímero elastomérico vulcanizado con baja pérdida de histéresis. Para controlar adicionalmente el peso molecular del polímero y las propiedades del polímero, se puede utilizar un agente de acoplamiento (o agente de enlace) como un componente opcional en el proceso de la preparación de los polímeros elastoméricos. El modificador se añade antes, después o durante el añadido de un agente de acoplamiento y la reacción de modificación se realiza, preferentemente, después del añadido del agente de acoplamiento. En algunas realizaciones, se hace reaccionar más de un tercio de los extremos de la cadena de polímeros con un agente de acoplamiento antes del añadido del modificador.

20 El documento WO 2009/148932 describe una composición de polímero elastomérico como el producto de reacción de un polímero elastomérico aniónico vivo con dos compuestos modificadores de silano (A) y (B). Se informa que el compuesto modificador de silano (A) reacciona con al menos dos cadenas de polímeros y forma macromoléculas de polímeros modificadas ramificadas, mientras que se informa que el compuesto modificador de silano (B) reacciona con una sola cadena de polímeros y forma macromoléculas de polímeros modificadas en el extremo de la cadena. Se afirma que la composición curada resultante, que comprende macromoléculas de polímeros modificadas ramificadas y modificadas en el extremo de la cadena, produce valores inferiores de "Tan  $\delta$  a 60 °C", sin afectar negativamente otras propiedades físicas, particularmente el "Tan  $\delta$  a 0 °C."

30 Los documentos WO2007/047943 y WO 2009/148932 no proporcionan información reológica sobre las composiciones de polímeros que contienen rellenos. Sin embargo, sería razonable esperar mayores viscosidades como consecuencia de las asociaciones polímero-relleno mejoradas.

Se utilizan típicamente dos rellenos, sílice y negro de carbón, en la producción de neumáticos. Las formulaciones convencionales con frecuencia comprenden ambos rellenos en proporciones variadas. Por lo tanto, sería deseable tener un polímero modificado (que comprenda macromoléculas de polímeros modificadas ramificadas y/o macromoléculas de polímeros modificadas en el extremo de la cadena) que presente viscosidad reducida en composiciones de polímero (no curadas), especialmente viscosidad de Mooney más baja y/o características de equilibrio de resistencia a la rodadura/adherencia mejoradas de las composiciones curadas.

40

#### COMPENDIO DE LA INVENCIÓN:

La presente invención proporciona un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano (también denominado un compuesto macromolecular elastomérico modificado por sulfuro de silano) que se puede obtener haciendo reaccionar

- 45 i) un polímero elastomérico aniónico vivo y  
ii) un modificador de sulfuro de silano representado por la fórmula 5 o la fórmula 6 como se define abajo.

La invención además proporciona una primera composición de polímero que comprende al menos uno de dichos compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano como se definió anteriormente y uno o más componentes diferentes seleccionados de entre polímeros elastoméricos no modificados y polímeros elastoméricos modificados con modificadores o agentes de acoplamiento ajenos a la invención como se describió anteriormente. Además, la primera composición de polímero puede comprender aditivos como agentes estabilizantes o ablandadores, incluido aceites, como se describió anteriormente. Generalmente, la primera composición de polímero es el resultado del proceso de polimerización (reacción) empleado para proporcionar el compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano de la presente invención y, por ende, comprende el compuesto macromolecular modificado y uno o más componentes diferentes seleccionados de entre componentes que (i) se añaden o se forman como consecuencia del proceso de polimerización y que (ii) permanecen después del retiro del disolvente.

60 La invención además proporciona una segunda composición de polímero que comprende al menos lo siguiente:  
(i) la primera composición de polímero como se definió anteriormente; y  
(ii) al menos un relleno.

La invención además proporciona una composición de polímero vulcanizado que comprende el producto de reacción de al menos lo siguiente:

- 65 1) al menos un agente de vulcanización; y

2) la primera o la segunda composición de polímero como se definió anteriormente.

La composición de polímero vulcanizado se puede producir haciendo reaccionar el al menos un agente de vulcanización y la primera o la segunda composición de polímero como se describe en la presente.

5 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímero vulcanizado como se definió anteriormente.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION:

10 La invención proporciona un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano que se puede obtener haciendo reaccionar:

i) un polímero elastomérico aniónico vivo y

ii) un modificador de sulfuro de silano de la fórmula 5 o la fórmula 6 como se define abajo.

En la reacción de modificación, se modifican una o más cadenas de polímeros vivas en sus extremos de la cadena

15 de polímeros por un modificador de sulfuro de silano. El compuesto macromolecular modificado resultante no necesariamente se modifica en el extremo de la cadena. Por ejemplo, la reacción de dos cadenas de polímeros con un modificador de sulfuro de silano puede producir una estructura de polímero – sulfuro de silano – polímero.

La invención además proporciona una primera composición de polímero que comprende al menos uno de dichos compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano como se definió anteriormente y uno o más componentes diferentes seleccionados de entre polímeros elastoméricos no modificados y polímeros elastoméricos modificados con modificadores o agentes de acoplamiento ajenos a la invención como se describió anteriormente.

La invención además proporciona una segunda composición de polímero que comprende al menos lo siguiente:

25 (i) la primera composición de polímero como se definió anteriormente; y

(ii) al menos un relleno.

En una realización preferida, el al menos un relleno es sílice.

En otra realización preferida, el al menos un relleno es negro de carbón.

30 En una realización, la segunda composición de polímero comprende además un aceite.

En otra realización, la segunda composición de polímero comprende un agente de vulcanización.

En una realización, la segunda composición de polímero es el resultado de un proceso de mezcla mecánica que comprende la primera composición de polímero y al menos un relleno. La segunda composición de polímero, típicamente, incluye componentes que se añaden (sin disolvente) a la primera composición de polímero y que permanecen en la composición después de la finalización del proceso de mezcla mecánica. Por lo tanto, los componentes especificados presentes en la segunda composición de polímero incluyen al menos un relleno y pueden incluir, aunque no necesariamente, y no se limitan a estabilizantes, ablandadores y polímeros modificados o no modificados alternativos (sin disolvente).

40

La invención además proporciona una composición de polímero vulcanizado que comprende el producto de reacción de al menos lo siguiente:

1) al menos un agente de vulcanización; y

2) la primera o la segunda composición de polímero como se definió anteriormente.

45 En una realización preferida de la composición de polímero vulcanizado, el componente 2) es la segunda composición de polímero como se describe en la presente.

La invención también proporciona un procedimiento para fabricar una composición de polímero vulcanizado que comprende hacer reaccionar al menos los siguientes componentes:

50 1) al menos un agente de vulcanización; y

2) la primera o la segunda composición de polímero como se definió anteriormente.

En una realización preferida del procedimiento para la fabricación de la composición de polímero vulcanizado, el componente 2) es la segunda composición de polímero como se describe en la presente.

55 La composición de polímero vulcanizado es el resultado de un proceso que forma un retículo polímero-polímero reactivo que se realiza en la primera o en la segunda composición de polímero que comprende al menos un agente de vulcanización. Por lo tanto, el proceso reactivo convierte una composición de polímero elastomérico esencialmente no reticulado en una composición de polímero elastomérico reticulado, es decir, la composición de polímero vulcanizado.

60

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímero vulcanizado como se definió anteriormente. En una realización, el artículo es un neumático o una superficie de rodadura de neumático.

65 Las siguientes realizaciones se aplican a todos los aspectos y realizaciones aplicables descritos en la presente.

En una realización, la parte de polímero del compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en copolímeros de estireno-butadieno modificados, polibutadieno modificado, copolímeros de butadieno-isopreno modificados, poliisopreno modificado y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno modificados.

5

En una realización, la primera o la segunda composición de polímero de acuerdo con la presente invención comprende además al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de estireno-butadieno, incluido, entre otros, solución de caucho estireno-butadieno (SSBR) y emulsión de caucho estireno-butadieno (ESBR); polibutadieno, incluido polibutadieno con una concentración de 1,4-cis-polibutadieno que oscila entre el 90 y el 99 por ciento, entre el 30 y el 70 por ciento o entre el 2 y el 25 por ciento, basándose en el peso; copolímeros de butadieno-isopreno; poliisopreno; terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno; y combinaciones de estos.

La invención comprende, dentro de su alcance, cualquier combinación de dos o más características específicas o preferidas según se definen en la presente, a menos que dicha combinación se excluya técnica o lógicamente.

### 15 POLIMERIZACIÓN

El polímero elastomérico aniónico vivo utilizado en la presente invención se obtiene mediante la polimerización de uno o más monómeros, como se conoce convencionalmente en la técnica. Se describe información general sobre las tecnologías de polimerización aplicables, incluidos los compuestos iniciadores de polimerización; los agentes de aleatorización (también denominados compuestos de coordinador polar) y los aceleradores, cada uno para aumentar la reactividad del iniciador, para disponer aleatoriamente compuestos de vinilo aromáticos, para disponer aleatoriamente unidades de 1,2-polibutadieno o 1,2-poliisopreno o 3,4-poliisopreno introducidas en el polímero; las cantidades de cada compuesto; monómero(s); y las condiciones de proceso adecuadas en WO 2009/148932, que se incorpora en su totalidad a la presente mediante referencia. Las polimerizaciones en solución, generalmente, se producen a presiones inferiores, preferentemente por debajo de 10 MPa, preferentemente en un intervalo de temperatura de entre 0 y 120 °C. La polimerización se realiza, generalmente, en condiciones de polimerización de lote, continua o semicontinua. El proceso de polimerización se realiza, preferentemente, como una polimerización en solución, donde el polímero formado es sustancialmente soluble en la mezcla de reacción, o como una polimerización en suspensión, donde el polímero formado es sustancialmente insoluble en el medio de reacción. Se enumeran ejemplos de agentes de aleatorización preferidos (también denominados compuestos de coordinadores polares) y de aceleradores en el documento WO 2009/148932.

### 35 COMPUESTOS INICIADORES DE POLIMERIZACIÓN

El uso de iniciadores iónicos, como iniciadores de litio, para polimerizar los monómeros aromáticos y alifáticos de monovinilo, dieno y trieno conjugados, y otros monómeros, es conocido (polimerización de solución aniónica). Dichas polimerizaciones se realizan de acuerdo con un mecanismo de polimerización aniónica, donde la reacción de los monómeros es mediante iniciación nucleofílica para formar y propagar una estructura polimérica. En estas polimerizaciones, el centro activo es, típicamente, un ion de carbono con una carga negativa parcial o total. A lo largo de la polimerización, la estructura del polímero es iónica o "viva". Por ende, la estructura del polímero tiene al menos un extremo reactivo o "vivo". Este es el contexto del término "vivo", según se emplea en la presente, para describir dichos polímeros elastoméricos no reticulados preparados mediante una tecnología de polimerización de solución aniónica. Por lo tanto, se prepara un polímero elastomérico aniónico vivo mediante una polimerización aniónica, como se planteó en la presente.

La polimerización de los monómeros, según se describe en la presente, se inicia, típicamente, en el caso de las reacciones de polimerización de tipo vivas aniónicas, con un iniciador aniónico, como, entre otros, un compuesto organometálico que tiene al menos un átomo de litio, sodio o potasio, y donde los compuestos organometálicos contienen entre 1 y aproximadamente 20 átomos de carbono. Preferentemente, el compuesto organometálico tiene al menos un átomo de litio, como etil litio, propil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio, fenil litio, hexil litio, 1,4-dilitio-n-butano, 1,3-di(2-litio-2-hexil)benceno y, preferentemente, n-butil litio y sec-butil litio. Estos iniciadores de organolitio se pueden utilizar solos o en combinación como una mezcla de dos o más tipos diferentes. La cantidad de iniciador de organolitio utilizado varía según los monómeros que se polimerizan y el peso molecular objetivo del polímero producido; sin embargo, la cantidad es, típicamente, entre 0,05 y 5 mmol, preferentemente entre 0,2 y 3 mmol por 100 gramos de monómero.

### 60 AGENTES DE ALEATORIZACIÓN

Se pueden añadir, opcionalmente, bases de Lewis a la mezcla de polimerización para ajustar la microestructura (el contenido de enlaces de vinilo) de la parte de diolefina conjugada de homo, co o terpolímero tipo diolefina, o para ajustar la distribución de la composición del compuesto de vinilo aromático en el co o terpolímero que contiene monómero de dieno conjugado y, por lo tanto, por ejemplo para actuar como un componente de aleatorización. Las bases de Lewis son, por ejemplo, entre otras, compuestos de éter, como éter dietílico, éter di-n-butílico, éter dietílico de etilenglicol, dibutiléter de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de propilenglicol, éter dietílico

de propilenglicol, dibutiléter de propilenglicol, alquiltetrahidroforiléteres, como, metiltetrahidrofuriléter, etiltetrahidrofuriléter, propiltetrahidrofuriléter, butiltetrahidrofuriléter, hexiltetrahidrofuriléter, octiltetrahidrofuriléter, tetrahidrofurano, 2,2-(bistetrahidrofurfuril)propano, bistetrahidrofurfurilformal, éter metílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, éter etílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, éter butílico de alcohol tetrahidrofurfurílico,  $\alpha$ -metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano y compuestos de amina terciaria, como éter butílico de trietilamina, piridina, N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina, dipiperidinoetano, éter metílico de N,N-dietiletanolamina, éter etílico de N,N-dietiletanolamina y N,N-dietiletanolamina.

#### AGENTES DE ACOPLAMIENTO

10

Los agentes de acoplamiento incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tetrafluoruro de estaño, tetrayoduro de estaño, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrafluoruro de silicio, tetrayoduro de silicio, trihaluros de alquil estaño y de alquil silicio o dihaluros de dialquil estaño y dialquil silicio. Los polímeros acoplados con tetrahaluros de estaño o silicio tienen un máximo de cuatro brazos, los polímeros acoplados con trihaluros de alquil estaño y de alquil silicio tienen un máximo de tres brazos y los polímeros acoplados con dihaluros de dialquil estaño y dialquil silicio tienen un máximo de dos brazos. Los hexahalo disilanos o hexahalo disiloxanos también se pueden utilizar como agentes de acoplamiento que producen polímeros con un máximo de seis brazos. Los agentes de acoplamiento de haluros de estaño y silicio útiles incluyen:  $\text{SnCl}_4$ ,  $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{R}_1\text{SnCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{R}_1\text{SiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$  y  $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$ , donde  $\text{R}_1$  es un grupo hidrocarbilo, preferentemente, un grupo alquilo. Algunos ejemplos de agentes de acoplamiento de alcóxidos de estaño y silicio incluyen además:  $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ ,  $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OEt})_4$  y  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . Los agentes de acoplamiento más preferidos son:  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OMe})_4$  y  $\text{Si}(\text{OMe})_4$ .

Los agentes de acoplamiento se pueden añadir de forma intermitente (o en intervalos regulares o irregulares) o de forma continua durante la polimerización, pero se añaden, preferentemente, a una tasa de conversión de la polimerización de más del 80 por ciento y, más preferentemente, a una tasa de conversión de más del 90 por ciento.

Por ejemplo, un agente de acoplamiento se puede añadir de forma continua durante la polimerización, en los casos en los cuales se desea un acoplamiento asimétrico. Este añadido continuo se realiza normalmente en una zona de reacción separada de la zona donde se produce la mayor parte de la polimerización. El agente de acoplamiento se puede añadir en una solución de hidrocarburos, por ejemplo, en ciclohexano, a la mezcla de polimerización, con mezcla adecuada para la distribución y la reacción. El agente de acoplamiento se añadirá, típicamente, una vez que se haya logrado un alto grado de conversión. Por ejemplo, el agente de acoplamiento se añadirá, normalmente, recién después de que se haya realizado una conversión del monómero de más de aproximadamente el 80 por ciento. Típicamente, se preferirá que la conversión del monómero alcance al menos aproximadamente el 90 por ciento antes de añadir el agente de acoplamiento. Los polímeros acoplados con agentes de acoplamiento tienen un mínimo de dos brazos de la cadena de polímeros.

En una realización, una cantidad sustancial de los extremos de la cadena de polímeros viva no termina con agentes de terminación (es decir, agua, alcoholes, ácidos inorgánicos u orgánicos, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácidos carboxílicos, preferentemente, alcoholes o agua) o no se hace reaccionar con el modificador de sulfuro de silano de la fórmula 5 o 6 antes de la reacción con el agente de acoplamiento. Es decir, los extremos de la cadena de polímeros viva están presentes y pueden reaccionar con el agente de acoplamiento en una reacción de acoplamiento de la cadena de polímeros. La reacción de acoplamiento mediada por el agente de acoplamiento se produce antes, después o durante el añadido del modificador de sulfuro de silano. Preferentemente, la reacción de acoplamiento mediada por el agente de acoplamiento se completa antes del añadido del modificador de sulfuro de silano. En una realización, como resultado de la reacción de acoplamiento, el 80 por ciento o menos de las cadenas de polímeros vivas, según lo determinado por GPC, reacciona con el agente de acoplamiento. Preferentemente, el 65 por ciento o menos de las cadenas de polímeros reacciona con el agente de acoplamiento y, más preferentemente, el 50 por ciento o menos de las cadenas de polímeros reacciona con el agente de acoplamiento.

En algunas realizaciones preferidas, entre el 10 y el 30 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva, según lo determinado por GPC, reacciona con los agentes de acoplamiento, antes del añadido del agente de modificación de sulfuro de silano. En otras realizaciones, entre el 20 y el 35 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva reacciona con los agentes de acoplamiento, antes del añadido del agente de modificación de sulfuro de silano. En algunas realizaciones preferidas, entre el 35 y el 50 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva, según lo determinado por GPC, reacciona con los agentes de acoplamiento, antes del añadido del modificador de sulfuro de silano. El agente de acoplamiento se puede añadir directamente a la solución de polímero sin diluir; sin embargo, es posible que sea beneficioso proporcionar el añadido del agente de acoplamiento en solución, como en un disolvente inerte (por ejemplo, ciclohexano). Por ejemplo, si se utilizan tipos diferentes de agentes de acoplamiento, se utilizan entre 0,01 y 2,0 mol, preferentemente, entre 0,02 y 1,5 mol y, más preferentemente, entre 0,04 y 0,6 mol, del agente de acoplamiento para cada 4,0 moles de extremos de cadena de polímeros viva y, por lo tanto, aniónica.

Se puede utilizar, opcionalmente, una combinación de un agente de acoplamiento que comprende estaño o silicio, como se describió anteriormente, para acoplar el polímero. También se puede utilizar una combinación de diferentes



En una realización de la fórmula 5, R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal (divalente), alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> cíclico (divalente), arilo C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> (divalente) y alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> (divalente).

En una realización de la fórmula 5, b y d se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0 y 5; a y c se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 2 y 3.

En una realización del agente de modificación de sulfuro de silano de fórmula 5, M es un átomo de silicio; a y c son, cada uno, un número entero seleccionado de entre 2 y 3; y b y d son, cada uno, un número entero seleccionado de entre 0 y 1.

10

Aunque no se muestra explícitamente en la fórmula 5, se entenderá que los modificadores de sulfuro de silano también abarcan sus aductos de bases de Lewis correspondientes (por ejemplo, con moléculas de disolvente de tetrahidrofurano, dietiléter, dimetoxietano coordinado con átomos de silicio).

15 Las especies preferidas específicas del agente de modificación de sulfuro de silano incluyen los siguientes compuestos y sus aductos de bases de Lewis correspondientes:

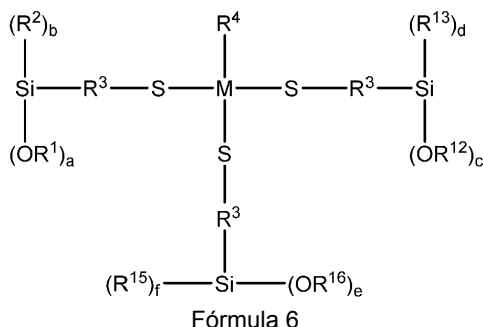
- (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 20 (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 25 (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 30 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 35 (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 40 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 45 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 50 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 55 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 60 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 65 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),



- (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
5 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
10 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
15 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
20 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
25 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
30 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
35 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
40 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Si(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
45 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
50 (PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
55 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
60 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
65 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
(PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,

- (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 5 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 10 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 15 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 20 (PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 25 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 30 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 35 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 40 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 45 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me)  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 50 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 55 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 (MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>(Me),  
 60 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (EtO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Me)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Et)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me),  
 65 (PrO)<sub>2</sub>(Me)Si-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-S-Sn(Bu)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-C(H)Me-CH<sub>2</sub>-Si(OPr)<sub>2</sub>(Me).

El agente de modificación de sulfuro de silano de fórmula 6 tiene la siguiente estructura:



5

En la fórmula 6, M es un átomo de silicio o un átomo de estaño;

R<sup>3</sup> es al menos divalente y es alquilarilalquilo (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>), arilalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>), alquilarilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>) o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>), y cada grupo se puede sustituir con uno o más de los siguientes grupos: grupo de amina terciaria, grupo sililo, grupo aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>) y grupo arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>);

10 R<sup>1</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>16</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

R<sup>2</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>15</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>), alquilarilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>) y arilalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>);

R<sup>4</sup> se selecciona de entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) y alquilarilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>); b, d y f se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0, 1 y 2; a, c y e se seleccionan cada uno, independientemente, de un

15 número entero de 1, 2 y 3; a+b=3; c+d=3; y e+f=3.

En una realización, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo divalente (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) o un grupo alilaralquilo divalente (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>).

20 En una realización, R<sup>3</sup> es alquileno. En otra realización, el alquileno se selecciona de entre -CH<sub>2</sub>- (metileno), -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- (etilideno), -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (propilideno) y -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- (butilideno).

En una realización, R<sup>3</sup> es un grupo aralquileno divalente. En otra realización, el grupo aralquileno se selecciona de entre -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- (xilideno) y -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-.

25 En una realización, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>15</sup> son cada uno, independientemente, un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>). En otra realización, el alquilo se selecciona de entre CH<sub>3</sub>- (metilo), CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>- (etilo), CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- (propilo), CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (n-butilo) y CH<sub>3</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (terc-butilo).30 En una realización de la fórmula 6, R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal (divalente), alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> cíclico (divalente), arilo C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> (divalente) y alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> (divalente).

En una realización de la fórmula 6, b, d y f se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0 y 1; a, c y e se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 2 y 3.

35 En una realización del agente de modificación de sulfuro de silano de fórmula 6, M es un átomo de silicio; a, c y e son, cada uno, un número entero seleccionado de entre 2 y 3; y b, d y f son, cada uno, un número entero seleccionado de entre 0 y 1.

40 Aunque no se muestra explícitamente en la fórmula 6, se entenderá que los modificadores de sulfuro de silano también pueden incluir sus aductos de bases de Lewis correspondientes (por ejemplo, con moléculas de disolvente de tetrahidrofurano, dietiléter, dimetoxietano coordinado con átomos de silicio).

Las especies preferidas específicas del modificador de sulfuro de silano incluyen los siguientes compuestos y sus aductos de bases de Lewis correspondientes:

45

{(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Me), {(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Et),

{(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Bu), {(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Me),

{(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Et), {(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Bu),

{(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Me), {(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Et),

50 {(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Bu), {(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Me),

{(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Et), {(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Bu),

{(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Me), {(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Et),

{(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Bu), {(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Me),

{(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Et), {(PrO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Bu),

55 {(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Me), {(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Et), {(MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Bu),

{(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Me), {(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Et), {(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Bu), {(PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S}<sub>3</sub>Si(Me), {(PrO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-



- $\{(MeO)_2(Me)Si-CH_2-S\}_3Si(Et)$ ,  $\{(MeO)_2(Me)Si-CH_2-S\}_3Si(Bu)$ ,  
 $\{(EtO)_2(Me)Si-CH_2-S\}_3Si(Me)$ ,  $\{(EtO)_2(Me)Si-CH_2-S\}_3Si(Et)$ ,  
 $\{(EtO)_2(Me)Si-CH_2-S\}_3Si(Bu)$ ,  $\{(PrO)_2(Me)Si-CH_2-S\}_3Si(Me)$ ,  
 $\{(PrO)_2(Me)Si-CH_2-S\}_3Si(Et)$ ,  $\{(PrO)_2(Me)Si-CH_2-S\}_3Si(Bu)$ ,  
5  $\{(PrO)_2(Me)_3Si-CH_2-S\}_3Si(Bu)$ ,  $\{(MeO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S\}_3Si(Me)$ ,  
 $\{(MeO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S\}_3Si(Et)$ ,  
 $\{(MeO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S\}_3Si(Bu)$ ,  
 $\{(EtO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S\}_3Si(Me)$ ,  
 $\{(EtO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S\}_3Si(Et)$ ,  
10  $\{(EtO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S\}_3Si(Bu)$ ,  
 $\{(PrO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S\}_3Si(Me)$ ,  
 $\{(PrO)_2(Me)Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S\}_3Si(Et)$ ,  
 $\{(MeO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S\}_3Si(Me)$ ,  
 $\{(MeO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S\}_3Si(Et)$ ,  
15  $\{(MeO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S\}_3Si(Bu)$ ,  
 $\{(EtO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S\}_3Si(Me)$ ,  
 $\{(EtO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S\}_3Si(Et)$ ,  
 $\{(EtO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S\}_3Si(Bu)$ ,  
 $\{(PrO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S\}_3Si(Me)$ ,  
20  $\{(PrO)_2(Me)Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S\}_3Si(Et)$ .

Los agentes de modificación de sulfuro de silano se pueden añadir de forma intermitente (o en intervalos regulares o irregulares) o de forma continua durante la polimerización, pero se añaden, preferentemente, a una tasa de conversión de la polimerización de más del 80 por ciento y, más preferentemente, a una tasa de conversión de más del 90 por ciento. Preferentemente, una cantidad sustancial de los extremos de la cadena de polímeros no finaliza antes de la reacción con el agente de modificación de sulfuro de silano; es decir, los extremos de la cadena de polímeros viva están presentes y pueden reaccionar con el agente de modificación de los extremos del sulfuro de silano. La reacción de modificación de sulfuro de silano se puede producir antes, después o durante el añadido del agente de acoplamiento (si se utiliza) o cualquier otro agente de modificación adicional (si se utiliza).

Preferentemente, en el caso de que se utilice el agente de acoplamiento opcional, la reacción de modificación de sulfuro de silano se completa después del añadido del agente de acoplamiento. Véase, por ejemplo, el documento WO 2009/148932, que se incorpora a la presente mediante referencia. Preferentemente, en el caso de que se utilice adicionalmente otro agente de modificación, que no sea un agente de modificación de sulfuro de silano de fórmula 5 o fórmula 6, la reacción con el modificador de sulfuro de silano de la fórmula 5 o 6 se completa, preferentemente, antes del añadido del otro agente de modificación. El orden de añadido preferido provoca que los agentes de modificación de sulfuro de silano reaccionen con más de una de las cadenas de polímeros vivas formando compuestos macromoleculares acoplados modificados (siempre que la relación de la cantidad de cadenas de polímeros vivas a la cantidad de agentes de modificación de sulfuro de silano sea significativamente mayor que 1, preferentemente, mayor que 2), mientras que los otros agentes de modificación forman compuestos macromoleculares modificados esencialmente lineales (siempre que la relación de la cantidad de cadenas de polímeros vivas aún disponibles después de la finalización de la reacción con el agente de modificación de sulfuro de silano de fórmula 5 o 6 a la cantidad de agentes de modificación adicionales sea relativamente cercana a 1, como inferior a 1,4 o, más preferentemente, inferior a 1,0).

En una realización, más del 20 por ciento, preferentemente, más del 35 por ciento, e incluso más preferentemente más del 50 por ciento de las cadenas de polímeros vivas, según lo determinado por GPC, formadas en el transcurso del proceso de polimerización, se enlazan con un agente de modificación de sulfuro de silano en el proceso de la modificación con sulfuro de silano del polímero.

En una realización, más del 20 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva, según lo determinado por GPC, reacciona con los agentes de acoplamiento, antes del añadido del agente de modificación de sulfuro de silano. En otras realizaciones, más del 35 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva reacciona con los agentes de acoplamiento, antes del añadido del agente de modificación de sulfuro de silano.

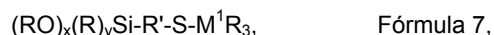
En una realización, entre el 20 y el 35 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva, según lo determinado por GPC, reacciona con los agentes de acoplamiento, antes del añadido del agente de modificación de sulfuro de silano. En otras realizaciones, entre el 35 y el 50 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva, según lo determinado por GPC, reacciona con los agentes de acoplamiento, antes del añadido del agente de modificación de sulfuro de silano. En otra realización, entre el 50 y el 80 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva reacciona con los agentes de acoplamiento, antes del añadido del agente de modificación de sulfuro de silano.

En una realización, más del 20 por ciento, preferentemente entre el 20 y el 35 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva, según lo determinado por GPC, reacciona con los agentes de modificación de sulfuro de silano de fórmula 5 o 6, antes del añadido de los otros agentes de modificación. En otras realizaciones, más del 35 por ciento, preferentemente entre el 50 y el 80 por ciento de los extremos de la cadena de polímeros viva, reacciona

con los agentes de modificación de sulfuro de silano de fórmula 5 o 6, antes del añadido de los otros agentes de modificación.

En una realización, más del 50 por ciento, preferentemente, más del 60 por ciento, y, más preferentemente, más del 75 por ciento, según lo determinado por GPC, de las macromoléculas de polímeros vivas (que permanecen después de la reacción de acoplamiento) reaccionan con un agente de modificación de sulfuro de silano. Las macromoléculas de polímeros modificados por sulfuro de silano, de acuerdo con la invención, comprenden una funcionalidad derivada del agente de modificación de sulfuro de silano.

10 La naturaleza de los agentes de modificación adicionales opcionales corresponde, preferentemente, a la siguiente fórmula 7



15 donde

$M^1$  es silicio o estaño;  $x$  es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3;  $y$  es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2;  $x + y = 3$ ;  $R$  se selecciona, independientemente, de alquilo ( $C_1-C_{16}$ ); y  $R'$  es alquilo ( $C_1-C_{16}$ ), alquilarialquilo ( $C_8-C_{16}$ ), arilalquilo ( $C_7-C_{16}$ ) o alquilarilo ( $C_7-C_{16}$ ).

20 Se enumeran ejemplos específicos de los agentes de modificación adicionales en WO 2007/047943, que se incorpora a la presente mediante referencia.

### PROCESO DE LA MODIFICACIÓN DE SULFURO DE SILANO

25 El agente de modificación del extremo de sulfuro de silano se puede añadir directamente a una solución del polímero elastomérico aniónico vivo; sin embargo, es posible que resulte beneficioso añadir el agente en forma disuelta, como en un disolvente inerte (p. ej., ciclohexano). La cantidad de agente de modificación de sulfuro de silano añadida al polímero elastomérico aniónico vivo puede variar según el tipo de especie de monómero, el tipo y la cantidad de agente de acoplamiento opcional, el tipo y la cantidad de agente de modificación adicional, las condiciones de reacción y las propiedades del extremo deseadas, pero es, generalmente, entre 0,05 y 5 mol-equivalente, preferentemente entre 0,1 y 2,0 mol-equivalente y más preferentemente entre 0,2 y 1,5 mol-equivalente, por equivalente molar de metal alcalino en el compuesto iniciador. En una realización, el agente de modificación de sulfuro de silano se utiliza para formar un compuesto macromolecular modificado ramificado y se emplea en una cantidad de entre 0,1 y 0,5 mol-equivalente por equivalente molar de metal alcalino en el compuesto iniciador. En otra realización, el agente de modificación de sulfuro de silano se utiliza para formar un compuesto macromolecular modificado lineal y se emplea en una cantidad de entre 0,6 y 1,5 mol-equivalente por equivalente molar de metal alcalino en el compuesto iniciador. La reacción de modificación de sulfuro de silano de polímeros se puede llevar adelante en un intervalo de temperatura de entre 0 °C y 150 °C, preferentemente, entre 15 °C y 120 °C e incluso más preferentemente entre 40 °C y 100 °C. No hay limitación para la duración de la reacción de modificación de sulfuro de silano. Sin embargo, con respecto a un proceso de polimerización económico, por ejemplo, en el caso de un proceso de polimerización por lotes, la reacción de modificación de sulfuro de silano se detiene, generalmente, aproximadamente 5 a 60 minutos después del añadido del modificador.

La invención también proporciona un procedimiento para fabricar el compuesto macromolecular elastomérico modificado por sulfuro de silano que comprende las siguientes etapas de A a D. Etapa A: hacer reaccionar el iniciador de polimerización, como se describe en la presente, con uno o más tipos de monómeros, y, preferentemente, monómeros seleccionados de entre butadieno, estireno, isopreno, alfa metil-estireno y combinaciones de estos, en un disolvente de polimerización para formar una mezcla de reacción A. Algunos disolventes de polimerización adecuados incluyen disolventes alifáticos no polares y aromáticos no polares, preferentemente hexano, heptano, butano, pentano, isopar, ciclohexano, tolueno y benceno. Etapa B: hacer reaccionar, opcionalmente, la mezcla de reacción A con al menos un agente de acoplamiento, preferentemente, seleccionado del grupo que consiste en  $SnCl_4$ ,  $(R^1)_3SnCl$ ,  $(R^1)_2SnCl_2$ ,  $R^1SnCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $(R^1)_3SiCl$ ,  $(R^1)_2SiCl_2$ ,  $R^1SiCl_3$ ,  $Cl_3Si-SiCl_3$ ,  $Cl_3Si-O-SiCl_3$ ,  $Cl_3Sn-SnCl_3$ ,  $Cl_3Sn-O-SnCl_3$ , donde  $R^1$  es como se definió anteriormente,  $Sn(OMe)_4$ ,  $Si(OMe)_4$ ,  $Sn(OEt)_4$  y  $Si(OEt)_4$  para formar una mezcla de reacción B. Etapa C: hacer reaccionar la mezcla de reacción A o B con al menos un agente de modificación de sulfuro de silano de fórmula 1 como se definió anteriormente, incluido la fórmula 5 y la fórmula 6, para producir un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano de la invención, generalmente, en forma de una composición del polímero C. Etapa D: hacer reaccionar, opcionalmente, el compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano o la composición de polímero C obtenida en la etapa C con otro agente de modificación, preferentemente con un compuesto de fórmula 7.

En una realización preferida, el compuesto iniciador de la polimerización reacciona primero con monómeros para formar un polímero vivo (etapa A). Algunas de estas moléculas de polímeros se hacen reaccionar, opcionalmente, con un agente de acoplamiento para formar moléculas de polímeros ramificadas (etapa opcional B). En la etapa C, algunas de las moléculas de polímeros vivas se hacen reaccionar con el agente de modificación del extremo de cadena de sulfuro de silano para formar compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano lineales.

Los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano lineales se forman cuando se modifica (o se hace reaccionar) un equivalente de las cadenas de polímeros vivas por un equivalente del agente de modificación de sulfuro de silano.

5 En otra realización preferida, el compuesto iniciador de la polimerización reacciona primero con monómeros para formar un polímero vivo (etapa A). Algunas de las moléculas de polímeros se hacen reaccionar con el agente de modificación de sulfuro de silano para formar moléculas de polímeros modificadas ramificadas (etapa C). Los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano ramificados se forman cuando se modifican (o se hace reaccionar) por dos o más equivalentes de las cadenas de polímeros vivas con un equivalente del agente de modificación de sulfuro de silano. Por ejemplo, si se modifican tres (equivalentes de) cadenas de polímeros vivas con un (equivalente de) agente de modificación de sulfuro de silano, se forma un compuesto macromolecular modificado de sulfuro de silano, que comprende tres brazos de la cadena de polímeros. En la etapa D opcional, algunas de las moléculas de polímeros vivas se hacen reaccionar con el otro agente de modificación para formar compuestos macromoleculares modificados lineales.

15 En otra realización, el agente de acoplamiento opcional se selecciona de entre los siguientes: SnCl<sub>4</sub>, Bu<sub>3</sub>SnCl, Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, BuSnCl<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>SiCl, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub>Si-SiCl<sub>3</sub>, Cl<sub>3</sub>Si-O-SiCl<sub>3</sub>, Sn(OMe)<sub>4</sub>, Si(OMe)<sub>4</sub>, Sn(OEt)<sub>4</sub>, Si(OEt)<sub>4</sub> y combinaciones de estos.

20 En una realización preferida, el agente de modificación de sulfuro de silano es el compuesto de fórmula 5. En otra realización preferida, el agente de modificación de sulfuro de silano es el compuesto de fórmula 6.

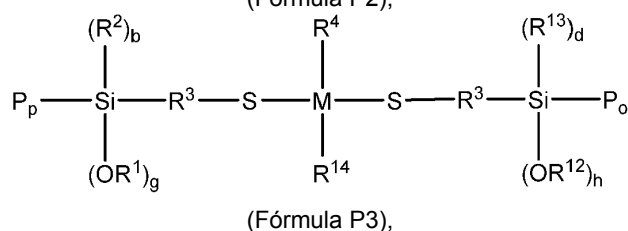
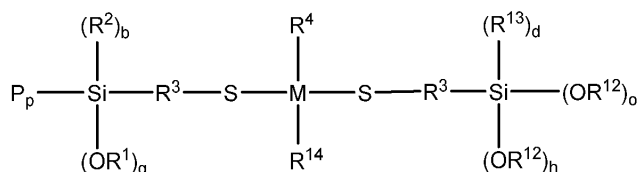
### MONÓMEROS

25 Los monómeros útiles para preparar los polímeros elastoméricos aniónicos vivos y, por lo tanto, los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano de la presente invención y las composiciones de polímeros que comprenden dichos compuestos macromoleculares incluyen olefinas conjugadas y olefinas seleccionadas de entre α-olefinas, olefinas internas, olefinas cíclicas, olefinas polares y diolefinas no conjugadas. Los monómeros insaturados conjugados adecuados son, preferentemente, dienos conjugados, como 1,3-butadieno, 2-alkuil-1,3-butadieno, preferentemente, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclooctadieno. Las olefinas preferidas son las α-olefinas C<sub>2-20</sub>, incluido, entre otras, α-olefinas macromoleculares de cadena larga, más especialmente un compuesto de vinilo aromático. Los compuestos de vinilo aromático preferidos son estireno, incluido estireno sustituido por alquilo C<sub>1-4</sub>, como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α-metilestireno y estilbena, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinil bencil dimetilamina, éter de (4-vinilbencil)dimetil aminoetilo, N,N-dimetilaminoetil estireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina y mezclas de estos. Las olefinas polares adecuadas incluyen acrilonitrilo, metacrilatos y metilmetacrilato. Las olefinas no conjugadas adecuadas incluyen diolefinas C<sub>4-20</sub>, especialmente norbornadieno, etilidenenorborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno, divinilbenceno que incluyen 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno y mezclas de estos. Los dienos conjugados preferidos incluyen butadieno, isopreno y ciclopentadieno y las α-olefinas aromáticas preferidas incluyen: estireno y 4-metilestireno.

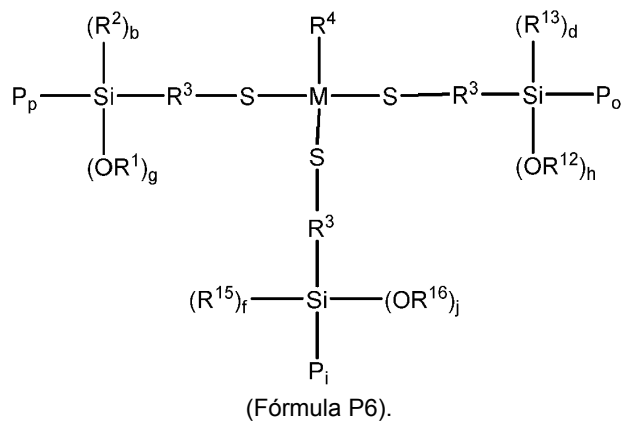
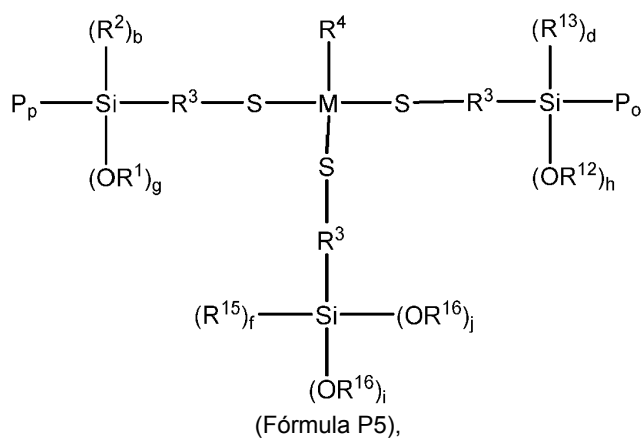
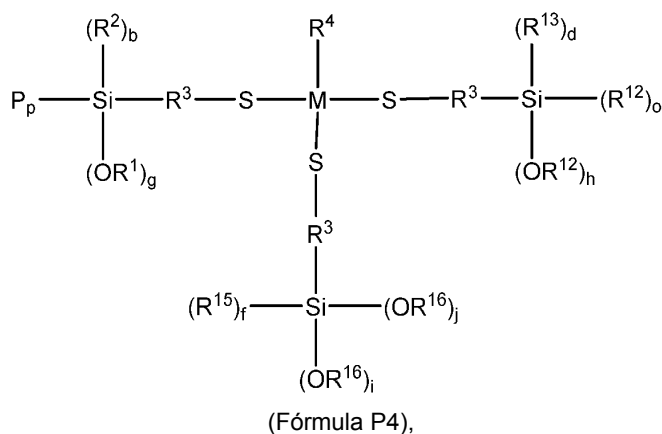
### MACROMOLÉCULAS DE POLÍMERO MODIFICADO POR SULFURO DE SILANO

45 El término "compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano" significa el producto de reacción de una o más cadenas de polímeros vivas con los agentes de modificación de sulfuro de silano de fórmula 5 o 6. Los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano se pueden ejemplificar por las siguientes fórmulas de P2 a P6:

50



55



- 10 En las fórmulas anteriores, P es una cadena de polímeros que comprende unidades de monómero derivadas de al menos uno de los siguientes grupos de monómeros: butadieno, isopreno, estireno y alfa-metilestireno, la cantidad de unidades de monómero por macromolécula de polímero oscila entre 10 y 50 000, preferentemente entre 20 y 40 000; R<sup>3</sup> es al menos divalente y es alquilarilalquilo (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>), arilalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>), alquilarilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>) o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) y cada grupo se puede sustituir por uno o más de los siguientes grupos: grupo de amina terciaria, grupo sililo, grupo aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>) y grupo arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>);

M es un átomo de silicio o un átomo de estaño;

R<sup>1</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>16</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

R<sup>4</sup> se selecciona de entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) y alquilarilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>);

- 20 R<sup>2</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>15</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>), alquilarilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>) y arilalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>);

p, o e i se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 1, 2 y 3; g, h y j se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0, 1 y 2; b, d y f se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0, 1 y 2; y

- 25 p + b + g = 3, o + d + h = 3 y i + f + j = 3.



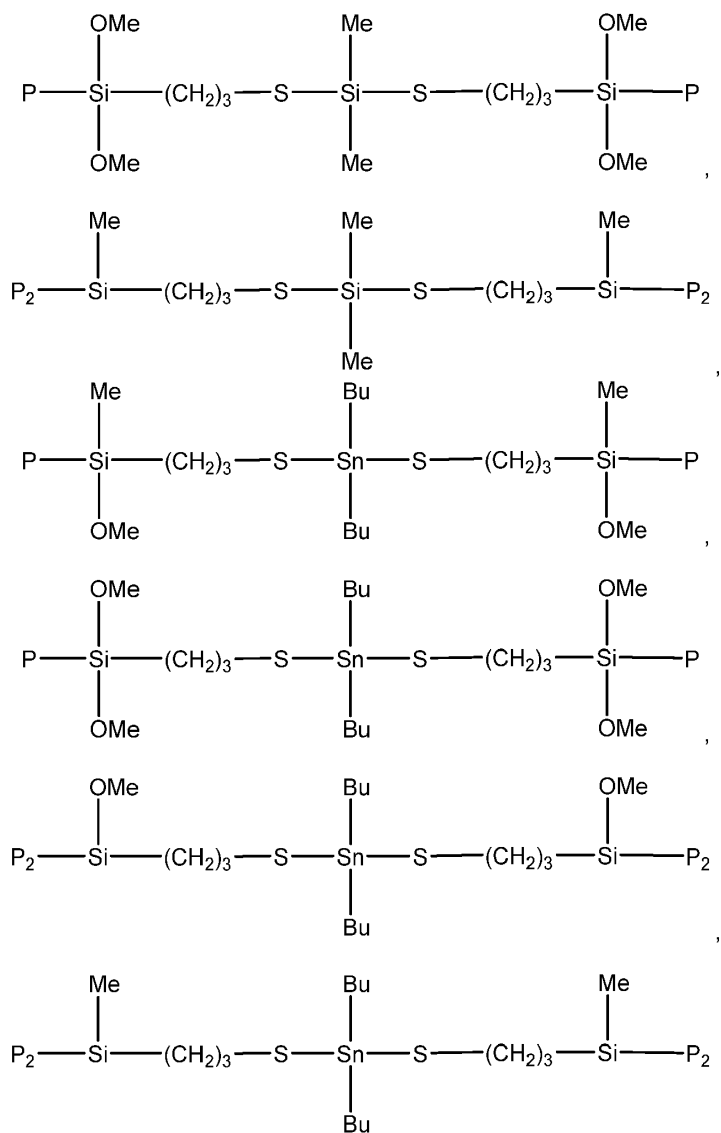
En una realización en la fórmula P2 y P3, R<sup>3</sup> es divalente y es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>); y R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>); y R<sup>1</sup> y R<sup>12</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); y p y o se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 1 y 2; g y h se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 1 y 2; b y d se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0 y 1.

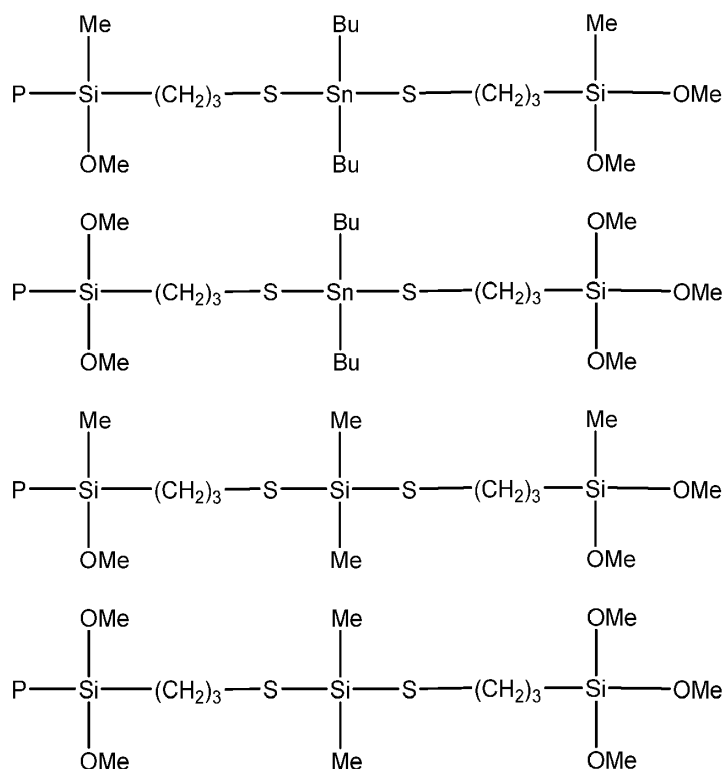
En una realización en la fórmula P4, P5 y P6, R<sup>3</sup> es divalente y es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>); y R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>15</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>); y R<sup>1</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>16</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); y p, o e i se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 1 y 2; g, h y j se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 1 y 2; b, d y f se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0 y 1.

Aunque no se muestra explícitamente en la fórmula de P2 a la fórmula P6, se entenderá que los compuestos incluyen sus aductos de bases de Lewis correspondientes.

De las fórmulas de P2 a P6 enumeradas anteriormente, se prefiere la fórmula P2.

Los compuestos macromoleculares modificados preferidos específicos incluyen los siguientes polímeros (y sus aductos de bases de Lewis correspondientes):

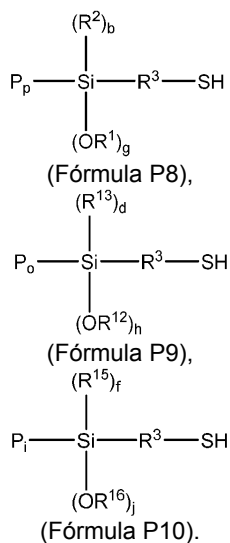




5

Sin pretender limitarse por la teoría, se cree que los grupos dihidrocarbilsilendiilo, incluido dialquilsilendiilo, 10 diaralquilsilendiilo y diarilsilendiilo; dihidrocarbilestanendiilo, incluido dialquilestanendiilo, diaralquilestanendiilo y diarilestanendiilo y los grupos hidrocarbilsilentriilo, incluido alquilsilentriilo, aralquilsilentriilo y arilsilentriilo; hidrocarbilestanentriilo, incluido alquilestanentriilo, aralquilestanentriilo y arilestanentriilo de fórmulas P2, P3, P4, P5 y P6 funcionan como un grupo protector, que evita una reacción posterior no deseada. Estos grupos "protectores", (-SiR<sup>4</sup>R<sup>8</sup>-), (-SnR<sup>4</sup>R<sup>8</sup>-), (-SiR<sup>4</sup>=) y (-SnR<sup>4</sup>=), se pueden retirar mediante exposición a un compuesto que contiene 15 grupos -OH, como agua, alcoholes, ácidos aniónicos o ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácidos carboxílicos), formando así un grupo tiol "no protegido" (-SH). Dichas condiciones están presentes, típicamente, durante la vulcanización. Según las condiciones de "procesamiento" del polímero, se puede obtener uno o ambos de los compuestos macromoleculares modificados protegidos y no protegidos. Por ejemplo, la eliminación de vapor de una solución de polímero que contiene los compuestos macromoleculares modificados de 20 fórmula P2, P3, P4, P5 y P6 retirará determinado porcentaje de los grupos trihidrocarbilo protectores, incluido los grupos trialquilo, triaralquilo o triarilsililo, lo que produce el grupo tiol no protegido (-SH) y forma un determinado porcentaje de compuestos de fórmula P8, fórmula P9 o fórmula P10.

25



30

donde:

P es una cadena de polímeros que comprende unidades de monómero derivadas de al menos uno de los siguientes grupos de monómero: butadieno, isopreno, estireno y alfa-metilestireno, con la cantidad de unidades de monómero por macromolécula que oscila entre 10 y 50 000 g/mol, preferentemente entre 20 y 40 000 g/mol; O es un átomo de oxígeno; Si es un átomo de silicio; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; R<sup>3</sup> es al menos divalente y es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), que se puede sustituir por uno o más de los siguientes grupos: grupo de amina terciaria, grupo de sililo, grupo aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>) y grupo arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>); R<sup>1</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>16</sup> se seleccionan, independientemente, de entre un átomo de hidrógeno y alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); R<sup>2</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>15</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), g, h y j se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0, 1 y 2; b, d y f se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0, 1 y 2; y donde la suma de las letras p, b y g es 3 (p+b+g=3), la suma de las letras o, d y h es 3 (o+d+h=3) y la suma de las letras i, f y j es 3 (i+f+j=3).

15 En una realización preferida, R<sup>3</sup> es divalente y es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>); R<sup>1</sup>, R<sup>6</sup> o R<sup>10</sup> se seleccionan, independientemente, de entre hidrógeno y alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>); p, o o i se seleccionan de un número entero de 1 y 2; g, h o j se seleccionan de un número entero de 1 y 2; b, d o f se seleccionan de un número entero de 0 y 1.

Aunque no se muestra explícitamente en la fórmula de P2 a P6, se entenderá que los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano de la presente invención incluyen sus aductos de bases de Lewis correspondientes.

La proporción de compuestos macromoleculares de fórmula P8, fórmula P9 y fórmula P10 que contienen un grupo tiol obtenido en el proceso puede variar considerablemente, según la estructura del grupo R en los restos  $(-R^2)_ySi-$ ,  $(-SiR^4R^8-)$ ,  $(-SnR^4R^8-)$ ,  $(-SiR^4=)$  y  $(-SnR^4=)$  del compuesto macromolecular de fórmula P2, fórmula P3, fórmula P4, fórmula P5 y fórmula P6. Alternativamente, se puede utilizar un procedimiento de procesamiento sin agua para la preparación de los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano de fórmula P2, fórmula P3, fórmula P4, fórmula P5 y fórmula P6.

30 Se cree que el grupo hidrocarbiloisililo (-SiOR) del compuesto macromolecular modificado reacciona con la presencia de rellenos, como sílice y/o negro de carbón, preferentemente sílice. Se piensa que esta interacción produce la formación de enlaces con rellenos, o en el caso de algunos rellenos, interacciones electrostáticas, que producen distribuciones más homogéneas de rellenos dentro de las composiciones de polímeros.

35 El producto de reacción, es decir, la composición de polímeros que comprende compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano de la presente invención comprende, típicamente, uno o más compuestos que contienen grupos alcóxido o silanol como lo representa la fórmula P8, la fórmula P9 y la fórmula P10, típicamente en una cantidad total de entre 0,0001 y 1,50 mmol/gramo de polímero, preferentemente entre 0,0005 y 0,9 mmol/gramo y, más preferentemente, entre 0,0010 y 0,5 mmol/gramo e incluso más preferentemente entre 0,0020 y 0,1 mmol/gramo de polímero.

La composición de polímero que comprende compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano de la invención comprende, preferentemente, compuestos que contienen grupos sulfuro y los grupos sulfuro, en forma de grupos protectores hidrocarbiloisililo o hidrocarbiloestanoilo y/o grupos tiol (grupos sulfuro y tiol), que se presentan, típicamente, en una cantidad total de entre 0,0001 y 0,50 mmol/gramo de polímero, preferentemente entre 0,0005 y 0,30 mmol/gramo y, más preferentemente, entre 0,0010 y 0,20 mmol/gramo e incluso más preferentemente entre 0,0020 y 0,10 mmol/gramo de polímero. En otra realización, los grupos sulfuro se presentan en una cantidad en el intervalo de 0,0001 a 0,50 mmol/gramo de polímero, preferentemente en el intervalo de 0,0005 a 0,30 mmol/gramo y, más preferentemente, en el intervalo de 0,0010 a 0,20 mmol/gramo e incluso más preferentemente en el intervalo de 0,0020 a 0,10 mmol/gramo de polímero. En otra realización, los grupos tiol se presentan en una cantidad en el intervalo de 0,0001 a 0,50 mmol/gramo de polímero, preferentemente en el intervalo de 0,0005 a 0,30 mmol/gramo y, más preferentemente, en el intervalo de 0,0010 a 0,20 mmol/gramo e incluso más preferentemente en el intervalo de 0,0020 a 0,10 mmol/gramo de polímero.

55 Para la mayoría de las aplicaciones, el compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano es, preferentemente, un homopolímero derivado de una diolefina conjugada, un copolímero derivado de un monómero de diolefina conjugada con un monómero de vinilo aromático y/o un terpolímero de uno o dos tipos de diolefinas conjugadas con uno o dos tipos de compuestos de vinilo aromáticos.

60 Aunque no hay limitaciones específicas con respecto al contenido de 1,2-enlaces y/o 3,4-enlaces (denominados en los sucesivos "enlaces de vinilo") de la parte de diolefina conjugada en la composición de polímeros que comprende los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano de la invención, para la mayoría de las aplicaciones el contenido de enlaces de vinilo es, preferentemente, entre el 10 y el 90 % en peso y, preferentemente, en particular entre el 15 y el 80 % en peso (basándose en el peso total del polímero). Si el contenido de enlaces de vinilo en una composición de polímero es inferior al 10 % en peso, el producto resultante puede tener una resistencia al deslizamiento en superficies húmedas inferior. Si el contenido de vinilo en el polímero elastomérico supera el 90 %

en peso, el producto puede presentar una fuerza de tensión comprometida y resistencia a la abrasión y pérdida de histéresis relativamente grande.

Aunque no hay limitaciones específicas con respecto a la cantidad de monómero de vinilo aromático utilizado en la preparación de los compuestos macromoleculares modificados de la presente invención, en la mayoría de las aplicaciones los monómeros de vinilo aromáticos constituyen entre el 5 y el 60 % en peso del contenido de monómeros total y, más preferentemente, entre el 10 y el 50 % en peso (basándose en el peso total del polímero). Los valores inferiores al 5 % en peso pueden producir propiedades de deslizamiento en superficies húmedas, resistencia a la abrasión y fuerza de tensión reducidas; mientras que los valores superiores al 60 % en peso pueden producir una mayor pérdida de histéresis. El compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano puede ser un copolímero de bloque o aleatorio y, preferentemente, el 40 % en peso o más de las unidades del compuesto de vinilo aromático están unidas individualmente y el 10 % en peso o menos son "bloques" donde ocho o más compuestos de vinilo aromático están unidos de forma sucesiva. Los copolímeros que caen fuera de este intervalo suelen presentar mayor histéresis. La longitud de las unidades de vinilo aromáticas unidas de forma sucesiva se puede medir a través de un procedimiento de cromatografía de permeación de ozonólisis-gel desarrollado por Tanaka y col. (Polymer, Vol. 22, páginas 1721-1723 (1981)).

Según el polímero específico y la aplicación de uso final deseada, la primera composición de polímero que comprende al menos un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano de la presente invención, como el producto de polímeros obtenido en el procedimiento para fabricar dicho compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano, preferentemente tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C, según lo medido de acuerdo con ASTM D 1646 (2004), en el intervalo de 0 a 150, preferentemente, de 0 a 100 y, más preferentemente, en el intervalo de 20 a 100, según lo determinado utilizando un instrumento Monsanto MV2000. Si la viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C) del polímero es mayor que 150 MU, es posible que la procesabilidad (la incorporación del relleno y la concentración de calor en el mezclador interno, la producción de bandas en el molino de rodillos, la velocidad de extrusión, la dilatación de la matriz de la masa, la uniformidad, etc.) se vea afectada negativamente debido a que la maquinaria de composición empleada por los fabricantes de neumáticos no está diseñada para manejar dichos grados de caucho de Mooney elevados y aumenta el costo del procesamiento. En algunos casos, una viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C) menor que 20, puede no ser preferida debido al aumento en la adhesión y flujo en frío del polímero elastomérico no reticulado, que produce dificultad de manipulación, una resistencia en verde inferior y una estabilidad dimensional inferior durante el almacenamiento. En otros casos, cuando se utilizan las primeras composiciones de polímero que comprenden al menos un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano como ablandador, compatibilizante o auxiliar de procesamiento en las formulaciones de polímero, se puede preferir una viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C) inferior a 20.

La distribución de peso molecular preferida del polímero total presente en la primera composición de polímero que comprende al menos un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano, representada por la relación del peso molecular promedio en peso a la cantidad de peso molecular promedio ( $M_w/M_n$ ), oscila entre 1,0 y 10,0, preferentemente, entre 1,1 y 8,0 y, más preferentemente, entre 1,2 y 4,5.

#### FORMACIÓN DE COMPUESTOS REACTIVOS

En una realización preferida, se combina la primera composición de polímero, que comprende al menos un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano, y se hace reaccionar con rellenos seleccionados de entre sílice, relleno de fase doble carbono-sílice, negro de carbón, relleno de nano-tubos de carbono, lignina, relleno de vidrio, silicatos en capas, como magadiita, que comprende, en algunas realizaciones preferidas sílice como componente de relleno principal y agente de vulcanización y, opcionalmente, constituyentes adicionales, incluidos, entre otros, auxiliares de procesamiento, aceites, agentes de vulcanización, agentes de acoplamiento de silano y polímeros elastoméricos no reticulados no modificados, mediante lo cual se forma una segunda composición de polímero que comprende el relleno.

La primera composición de polímero comprende al menos un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano y, opcionalmente, uno o ambos de (i) aceite (que se suele denominar polímero extendido de aceite) y (ii) un polímero que no es idéntico a los compuestos macromoleculares modificados de acuerdo con la invención. Los polímeros que no son idénticos a los compuestos macromoleculares modificados de la invención se pueden subproducir en el proceso de preparación del compuesto macromolecular modificado (véase arriba) y pueden derivar de la mezcla de compuestos macromoleculares modificados (por ejemplo, en la forma que se obtuvo después de la polimerización) en solución con otra solución de polímeros, seguido de retiro del disolvente. La primera composición de polímero contiene, preferentemente, al menos el 25 % en peso del compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano, basándose en el polímero total presente en la composición, más preferentemente, al menos el 35 % en peso e incluso más preferentemente al menos el 45 % en peso. La parte restante del polímero presente en la composición de polímero es un polímero elastomérico no modificado o un polímero modificado de un modo diferente al de la invención. Se enumeran ejemplos de polímeros elastoméricos no modificados preferidos en el documento WO 2009/148932 e incluyen, preferentemente, copolímero de estireno-butadieno, cauchos naturales, poliisopreno y polibutadieno. Es deseable que los polímeros no modificados tengan una viscosidad de Mooney (ML 1 +4, 100 °C, medida de conformidad con ASTM D 1646 (2004)) en el intervalo de 20 a 200, preferentemente, de 25 a 150.

**ACEITES**

Se pueden utilizar aceites en combinación con los polímeros elastoméricos no reticulados para reducir los valores de viscosidad o de Mooney o para mejorar la procesabilidad de la primera y la segunda composición de polímero y diversas propiedades de rendimiento de las segundas composiciones de polímero (vulcanizado).

Se pueden añadir aceites al compuesto macromolecular modificado antes del final del proceso de preparación o como un componente separado del proceso de preparación de la primera o la segunda composición de polímero. A efectos de brindar ejemplos representativos y de clasificación de aceites, véase los documentos WO 2009/148932 y U.S. 2005/0159513, cada una de las cuales se incorpora a la presente mediante referencia en su totalidad.

Los aceites representativos incluyen, de modo no taxativo, MES (solvente de extracción leve), TDAE (extracto aromático de destilado tratado), RAE (extracto aromático residual), que incluyen de modo no taxativo, T-RAE y S-RAE, DAE, que incluye T-DAE y NAP (aceites nafténicos ligeros y pesados), que incluyen de modo no taxativo, Nytex 4700, Nytex 8450, Nytex 5450, Nytex 832, Tufflo 2000 y Tufflo 1200. Además, se pueden usar como aceites diluyentes los aceites naturales, que incluyen de modo no taxativo, aceites vegetales. Los aceites representativos también incluyen variaciones especializadas de los aceites mencionados anteriormente, particularmente aceites epoxidados o hidroxilados. Los aceites mencionados anteriormente comprenden distintas concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos, y presentan distintas temperaturas de transición vítrea. Los tipos de aceites mencionados anteriormente han sido caracterizados (Kautschuk Gummi Kunststoffe, vol. 52, páginas 799-805). En algunas realizaciones, los MES, RAE y TDAE son aceites diluyentes para el caucho.

**25 AUXILIARES DE PROCESAMIENTO**

Los auxiliares de procesamiento se pueden añadir opcionalmente a la primera y a la segunda composición de polímero, pero, preferentemente, a la segunda composición de polímero de la presente invención. Los auxiliares de procesamiento se añaden habitualmente para reducir la viscosidad de la primera y/o de la segunda composición de polímero. Como resultado, el período de mezcla se disminuye y/o la cantidad de pasos de mezcla se reduce y, consecuentemente, se consume menos energía y/o se logra un mayor rendimiento en el transcurso del proceso de extrusión del compuesto de caucho. Los auxiliares de procesamiento representativos que pueden utilizarse opcionalmente como componente en las primeras composiciones de polímero de la presente invención se describen en Rubber Handbook. SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000 y en Werner Kleemann, Kurt Weber, Elastverarbeitung-Kennwerte und Berechnungsmethoden, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (Leipzig, 1990), cada uno de los cuales se incorpora a la presente en su totalidad mediante esta referencia. Algunos ejemplos de auxiliares de procesamiento representativos que se pueden utilizar opcionalmente como componentes en las primeras composiciones de polímero de la presente invención se clasifican de la siguiente manera:

- (A) ácidos grasos, lo que incluye, de modo no taxativo, ácido oleico, prioleno, pristireno y ácido esteárico;
- (B) sales de ácidos grasos, lo que incluye, de modo no taxativo, Aktiplast GT, PP, ST, T, T-60, 8, F; Deoflow S; Kettlitz Dispergator FL, FL Plus; Dispergum 18, C, E, K, L, N, T, R; Polyplastol 6, 15, 19, 21, 23; Struktol A50P, A60, EF44, EF66, EM16, EM50, WA48, WB16, WB42, WS180, WS280 y ZEHDL;
- (C) agentes de dispersión y auxiliares de procesamiento, lo que incluye, de modo no taxativo, Aflux 12, 16, 42, 54, 25; Deoflow A, D; Deogum 80; Deosol H; Kettlitz Dispergator DS, KB, OX; Kettlitz-Mediaplast 40, 50, Pertac/GR; Kettlitz-Dispergator SI; Struktol FL y WB 212; y
- (D) agentes de dispersión para rellenos blancos altamente activos, lo que incluye, de modo no taxativo Struktol W33 y WB42.

Los silanos bifuncionalizados y silanos monofuncionales (llamados también en la presente "agentes de acoplamiento de silano") también se mencionan ocasionalmente como auxiliares de procesamiento pero se describen más adelante por separado.

**AGENTES DE ACOPLAMIENTO DE SILANO**

En algunas realizaciones, se añade un agente de acoplamiento de silano (empleado para la compatibilidad del polímero y los rellenos) a la composición de polímero que contiene al menos un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano como se describe en la presente y sílice, silicato en capas (por ejemplo, entre otros, magadiita) o relleno de fase doble de carbono-sílice, que se puede utilizar como componente de relleno. La cantidad típica de un agente de acoplamiento de silano agregado es de alrededor de 1 a alrededor de 20 partes en peso y, en algunas realizaciones, de alrededor de 5 a alrededor de 15 partes en peso, para 100 partes en peso de la cantidad total de sílice y/o relleno de fase doble de carbono-sílice.

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

- (A) silanos bifuncionalizados que incluyen, de modo no taxativo, Si 230  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ , Si 225  $(\text{EtO})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ , A189  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ , Si 69  $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ , Si 264  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{SCN}$  y Si 363  $(\text{EtO})\text{Si}((\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  (Evonic Industries AG); y

(B) silanos monofuncionales que incluyen, de modo no taxativo, Si 203 (EtO)<sub>3</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y Si 208 (EtO)<sub>3</sub>-Si-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.

Se proporcionan ejemplos adicionales de agente de acoplamiento de silano en WO 2009/148932, e incluyen, de modo no taxativo, bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propil)tetrasulfuro, bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propil)-disulfuro, bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etil)tetrasulfuro, bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etil)disulfuro, 3-hidroxi-dimetilsilil-propil-N,N-dimetil-tiocarbamoiltetrasulfuro y tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propilbenzotiazol.

### AGENTES DE VULCANIZACIÓN

Los agentes de vulcanización, según se describen en la presente, se añaden a la primera o a la segunda composición de polímero, según se describe en la presente. El añadido de los agentes de vulcanización a la primera o a la segunda composición de polímero representa los criterios clave para la formación de la composición de polímero vulcanizado.

Los agentes vulcanizantes más comunes son azufre, compuestos que contienen azufre, que actúan como donadores de azufre, sistemas aceleradores de azufre y peróxidos. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre, que actúan como donadores de azufre, incluyen de modo no taxativo, ditioldimorfolina (DTDM), tetrametiltiuramdisulfida (TMTD), tetraetiltiuramdisulfida (TETD) y dipentametiltiuramtetrasulfida (DPTT). Los ejemplos de aceleradores de azufre incluyen, de modo no taxativo, derivados de amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehídamina, tiazoles, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Los ejemplos de peróxidos utilizados como agentes vulcanizantes incluyen, de modo no taxativo, di-*terc*-butil-peróxidos, di-(*terc*-butil-peroxi-trimetil-ciclohexano), di-(*terc*-butil-peroxi-isopropil-)benceno, dicloro-benzoilperóxido, dicumilperóxidos, *terc*-butil-cumil-peróxido, dimetil-di(*terc*-butil-peroxi)hexano y dimetil-di(*terc*-butil-peroxi)hexano y butil-di(*terc*-butil-peroxi)valerato (Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technolgy 2000).

Se pueden encontrar ejemplos adicionales e información adicional con respecto a los agentes vulcanizantes en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3a ed., (Wiley Interscience, N.Y. 1982), tomo 20, pág. 365-468, (específicamente "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" págs. 390-402).

Se puede usar un acelerador vulcanizante de tipo sulfenamida, tipo guanidina o tipo tiuram junto con un agente vulcanizante, según sea necesario. Se pueden agregar opcionalmente otros aditivos, tales como blanco de zinc, aditivos de vulcanización, agentes antienviejecimiento, adyuvantes de procesamiento y similares. Un agente vulcanizante se agrega típicamente a la composición de polímero en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso, en algunas realizaciones, 1 a 6 partes en peso, cada 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Los ejemplos de aceleradores vulcanizantes y la cantidad de acelerador agregada con respecto al polímero total se proporcionan en el documento WO 2009/148932. La expresión "polímero total" se refiere a la suma de todas las cantidades individuales de diferentes tipos de polímeros, incluido el compuesto macromolecular (elastomérico) modificado por sulfuro de silano.

Los sistemas de acelerador de azufre pueden o no comprender óxido de zinc. Se utiliza preferentemente óxido de zinc como componente del sistema acelerador de azufre.

### RELLENOS

Se añaden rellenos a las primeras composiciones de polímero para formar las segundas composiciones de polímero.

Las segundas composiciones de polímero, una vez curadas, forman composiciones de polímero vulcanizadas que contienen rellenos. Por lo tanto, las segundas composiciones de polímero y los productos elaborados a partir de estas, así como las composiciones de polímero vulcanizado elaboradas a partir de las segundas composiciones de polímero y los productos que contienen dichas composiciones de polímero vulcanizado incluyen rellenos que actúan como un agente de refuerzo. Algunos ejemplos de rellenos adecuados son negro de carbón, sílice, relleno de fase doble de carbono-sílice, arcilla (silicatos en capas), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina, nano tubos de carbono, rellenos amorfos, como rellenos a base de partículas de vidrio, rellenos a base de almidón y similares y combinaciones de estos. Se describen ejemplos de rellenos en el documento WO 2009/148932, que se incorpora a la presente en su totalidad mediante referencia. El negro de carbón se elabora mediante un procedimiento de horno y, en algunas realizaciones, tiene un área de superficie específica de adsorción de nitrógeno de 50-200 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite DBP de 80-200 ml/100 gramos; por ejemplo, se utiliza negro de carbón de clase FEF, HAF, ISAF o SAF. En algunas realizaciones, se usa negro de carbón de aglomeración elevada. El negro de carbón se agrega típicamente en una cantidad de 2 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 5 a 100 partes en peso, en algunas realizaciones de 10 a 100 partes en peso y, más preferentemente de 10 a 95 partes en peso, para 100 partes en peso del polímero elastomérico total.

Los ejemplos de rellenos de sílice incluyen, de modo no taxativo, sílice de proceso húmedo, sílice de proceso seco, sílice de silicato sintético y combinaciones de estos. La sílice con un diámetro de partícula pequeño y un área de superficie alta presenta un efecto de refuerzo alto. La sílice de aglomeración elevada y diámetro pequeño (es decir, con un área de superficie grande y capacidad de absorción de aceite alta) presenta una excelente capacidad de dispersión en la composición de polímero elastomérico, que representa las propiedades deseadas y una procesabilidad superior. Un diámetro de partícula promedio de sílice, en términos de un diámetro de partícula

principal es, en algunas realizaciones, de 5 a 60 nm y, en algunas realizaciones, de 10 a 35 nm. Además, el área de superficie específica de las partículas de sílice (medida por el procedimiento BET) es, en algunas realizaciones, de 35 a 300 m<sup>2</sup>/g. Para conocer ejemplos de diámetros de relleno de sílice, tamaños de partículas y superficies BET, véase WO 2009/148932. Se agrega sílice en una cantidad de 10 a 100 partes en peso, en algunas realizaciones, de 5 30 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 30 a 95 partes en peso, para 100 partes en peso del polímero elastomérico total. El relleno de sílice se puede usar en combinaciones con otros rellenos que incluyen, de modo no taxativo, negro de carbón, relleno de fase doble de carbono-sílice, arcilla, carbonato de calcio, tubos de nano carbono, carbonato de magnesio y combinaciones de estos.

- 10 El negro de carbón y la sílice se agregan juntos; en dicho caso la cantidad total de negro de carbón y sílice agregada es de 30 a 100 partes en peso y, en algunas realizaciones, de 30 a 95 partes en peso para 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Siempre que dichos rellenos se dispersen homogéneamente en la composición elastomérica, las cantidades elevadas (dentro de los intervalos mencionados anteriormente) dan como resultado composiciones que presentan una excelente capacidad de procesamiento de extrusión y rodadura, y productos vulcanizados (productos que comprenden composiciones de polímero vulcanizado) que presentan propiedades de 15 pérdida de histéresis favorables, resistencia a la rodadura, resistencia al deslizamiento en superficies húmedas mejorada, resistencia a la abrasión y fuerza de tensión.

Se puede usar relleno de fase doble de carbono y sílice, independientemente o junto con negro de carbón y/o sílice, de acuerdo con las indicaciones de la presente. El relleno de fase doble de carbono-sílice puede presentar los mismos efectos que los obtenidos mediante el uso combinado de negro de carbón y sílice, incluso en los casos en que se agrega solo. El relleno de fase doble de carbono-sílice es el negro de carbón recubierto con sílice conocido que se obtiene mediante el recubrimiento de sílice sobre la superficie del negro de carbón, y se encuentra comercialmente disponible con la marca CRX2000, CRX2002 o CRX2006 (productos de Cabot Co.). Se agrega 25 relleno de fase doble de carbono-sílice en las mismas cantidades descritas anteriormente con respecto a la sílice. El relleno de fase doble de carbono-sílice se puede usar junto con otros rellenos que incluyen, de modo no taxativo, negro de carbón, sílice, arcilla, carbonato de calcio, tubos de nano carbono, carbonato de magnesio y combinaciones de estos. En algunas realizaciones, se utilizan negro de carbón y sílice, ya sea individualmente o combinados.

30 Se pueden usar sílice, negro de carbón y rellenos de fase doble de carbono y sílice, o combinaciones de estos, junto con rellenos naturales que incluyen, de modo no taxativo, almidón o lignina.

En algunas realizaciones, la sílice incorporada en las segundas composiciones de polímero, en los productos y en 35 las composiciones de polímero vulcanizado elaboradas a partir de las segundas composiciones de polímero, y en los productos que comprenden dichas composiciones de polímero vulcanizado, tiene un área de superficie determinada por la adsorción de nitrógeno (denominada en lo sucesivo "N2A") o entre 150 y 300 m<sup>2</sup>/g. Una sílice que tiene un N2A inferior a 150 m<sup>2</sup>/g puede producir un efecto de refuerzo desfavorablemente bajo. La sílice con un N2A mayor que 300 m<sup>2</sup>/g puede proporcionar un compuesto de caucho con viscosidad aumentada y procesabilidad deteriorada.

40 En el caso del negro de carbón incorporado en la segunda composición de polímero, en los productos y las composiciones de polímero vulcanizado elaboradas a partir de las segundas composiciones de polímero y en los productos que comprenden dichas composiciones de polímero vulcanizado, un N2A de 60 a 150 m<sup>2</sup>/g es adecuado. El negro de carbón que tiene un N2A inferior a 60 m<sup>2</sup>/g produce un efecto de refuerzo bajo. El negro de carbón que tiene un N2A de más de 150 m<sup>2</sup>/g proporciona productos y composiciones de polímero vulcanizado elaboradas a 45 partir de las segundas composiciones de polímero y productos que comprenden dichas composiciones de polímero vulcanizado con una mayor pérdida de histéresis y procesabilidad deteriorada.

### COMPOSICIÓN DE POLÍMERO

50 La segunda composición de polímero que comprende un relleno de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante el amasado de la primera composición de polímero descrita anteriormente (que contiene al menos un compuesto macromolecular modificado de acuerdo con la invención como se definió anteriormente y que incluye variedades de la primera composición de polímero que contiene aceite), polímeros no modificados o polímeros modificados de un modo diferente que de acuerdo con la invención (incluido variedades extendidas con 55 aceite) y relleno(s) (negro de carbón, sílice, relleno de fase doble de carbono-sílice, etc.) y, opcionalmente, auxiliares de procesamiento, aceites, agentes de acoplamiento de silano y otros aditivos, en una amasadora a entre 140 °C y 180 °C, para formar un relleno que contiene una segunda composición de "primera etapa".

Alternativamente, se pueden preparar las segundas composiciones de polímero de acuerdo con la presente 60 invención mediante el amasado de una composición de polímero que ya contiene al menos uno de los rellenos (por ejemplo, negro de carbón, sílice, relleno de fase doble de carbono-sílice, etc.), formado como consecuencia del proceso de fabricación del compuesto macromolecular modificado y, opcionalmente, auxiliares de procesamiento, aceites, agentes de acoplamiento de silano, rellenos (por ejemplo, negro de carbón, sílice, relleno de fase doble de carbono-sílice, etc.) y otros aditivos en una amasadora a entre 140 °C y 180 °C para formar un relleno que contiene 65 una segunda composición de polímero de "primera etapa". La formación de la segunda composición de polímero de "primera etapa" puede comprender una o más etapas de mezcla, preferentemente, de 2 a 7 etapas de mezcla.

Como el compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano presente en la segunda composición de polímero permite la mezcla con las condiciones de proceso dadas a una viscosidad de Mooney relativamente baja en comparación con una composición de polímero correspondiente que no contiene el compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano, se puede aumentar el rendimiento de mezcla y/o se puede disminuir el consumo de energía por unidad de tiempo.

Después del enfriamiento, se añaden agentes vulcanizantes como azufre, aceleradores vulcanizantes, opcionalmente, óxido de zinc y similares a la segunda composición de "primera etapa" y la mezcla resultante, también denominada segunda composición de "segunda etapa", se mezcla utilizando una mezcladora Brabender, una mezcladora Banbury o un molino de rodillos abiertos para obtener la forma deseada. La segunda composición "de segunda etapa" se vulcaniza a entre 140 °C y 180 °C para obtener un artículo vulcanizado, también denominado "composición de polímero vulcanizado" o "composición de polímero elastomérico vulcanizado".

Alternativamente, se pueden añadir los agentes vulcanizantes como azufre, aceleradores vulcanizantes, opcionalmente, óxido de zinc y similares a la primera composición de polímero mencionada anteriormente y se mezcla la mezcla resultante utilizando una mezcladora Brabender, una mezcladora Banbury o un molino de rodillos abiertos para obtener la forma deseada y se vulcaniza la mezcla a entre 140 °C y 180 °C, para obtener un artículo vulcanizado, también denominado "composición de polímero vulcanizado" o "composición de polímero elastomérico vulcanizado".

### APLICACIONES INDUSTRIALES

Como las "composiciones de polímero elastomérico vulcanizado" de la presente invención presentan baja resistencia a la rodadura, concentración de calor dinámica baja y rendimiento de deslizamiento sobre superficies húmedas superior, son adecuadas para utilizar en la preparación de neumáticos, superficies de rodadura de neumáticos, paredes laterales y carcasas de neumáticos, así como en otros productos industriales como correas, mangueras, amortiguadores de vibración y componentes de calzado.

### 30 COMPUESTO MACROMOLECULAR MODIFICADO POR SULFURO DE SILANO Y OTROS POLÍMEROS

Cuando el compuesto macromolecular modificado de la presente invención se prepara en una reacción de polimerización, se produce el polímero elastomérico aniónico vivo ("polímero vivo"). Se modifica una parte, o la totalidad, del polímero vivo con el modificador de sulfuro de silano de fórmula 5 o 6 para producir el compuesto macromolecular modificado de la invención. También se puede producir el polímero no modificado en la reacción. Además, si la reacción de modificación se realiza mediante el uso de una combinación del modificador de sulfuro de silano de fórmula 5 o 6 y otro compuesto modificador del extremo de la cadena o un agente de acoplamiento como alcoxisilano, p. ej., tetraetoxisilano, la composición de polímero resultante comprende el compuesto macromolecular modificado de la invención y otros polímeros modificados o no modificados ("polímero adicional").

Algunos ejemplos del polímero elastomérico aniónico vivo que se modificará de acuerdo con la presente invención y de los polímeros adicionales incluyen homopolímeros de dienos conjugados, especialmente butadieno o isopreno, y co y terpolímeros aleatorios o de bloque de al menos un dieno conjugado, especialmente butadieno o isopreno, con al menos un dieno conjugado o con al menos un  $\alpha$ -olefina aromática y especialmente estireno y 4-metolestireno, diolefina aromática, especialmente divinilbenceno. Se prefiere especialmente la copolimerización aleatoria, opcionalmente la terpolimerización, de al menos un dieno conjugado con al menos una  $\alpha$ -olefina aromática y, opcionalmente, al menos una diolefina aromática o  $\alpha$ -olefina alifática y especialmente butadieno o isopreno con estireno, 4-metilestireno y/o divinilbenceno. Adicionalmente, se prefiere especialmente la copolimerización aleatoria de butadieno con isopreno.

Algunos ejemplos del polímero elastomérico aniónico vivo que se modificará y de los polímeros adicionales incluyen los siguientes: BR – polibutadieno; copolímeros de butadieno/acrilato de C1-C4-alquilo; IR – poliisopreno; copolímeros de SBR – estireno/butadieno con contenidos de estireno del 1 al 60, preferentemente del 10 al 50 por ciento en peso, incluido SSBP donde el polímero se prepara en solución; copolímeros de SIR – estireno/isopreno con contenidos de estireno del 1 al 60, preferentemente del 10 al 50 por ciento en peso, incluido SSIR donde el polímero se prepara en solución; copolímeros de BRIR – butadieno/isopreno con contenidos de isopreno del 1 al 60, preferentemente del 10 al 50 por ciento en peso, incluido BRIR donde el polímero se prepara en solución; copolímeros de IIR – isobutileno/isopreno; copolímeros de IBR – isopreno/butadieno; copolímeros de NBR – butadieno/acrilonitrilo; HNBR – caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado; y mezclas de estos cauchos; EPDM modificado. El acrónimo "EPDM" representa un copolímero de etileno/propileno/dieno.

En una realización, el polímero vivo o polímero adicional es un polibutadieno.

En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de butadieno/estireno (SSBR) preparado en solución.



En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de isopreno/estireno (SSIR) preparado en solución.

5 En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de butadieno/isopreno (BRIR) preparado en solución.

En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un poliisopreno, incluido un poliisopreno sintético.

10 En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de estireno/butadieno con un contenido de unidad de estireno del 1 al 60 por ciento en peso, preferentemente del 10 al 50 por ciento en peso, basándose en el peso total del copolímero.

15 En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de estireno/butadieno con un contenido de unidad de 1,2-polibutadieno del 5 al 70 por ciento en peso, preferentemente del 50 al 70 o del 5 al 25 por ciento en peso, basándose en el peso total de la fracción de unidad de polibutadieno del copolímero.

20 En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de estireno/isopreno con un contenido de unidad de estireno del 1 al 60 por ciento en peso, preferentemente del 10 al 50 por ciento en peso, basándose en el peso total del copolímero.

En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de estireno/isopreno con un contenido de unidad de 1,2-poliisopreno del 5 al 70 por ciento en peso, preferentemente del 50 al 70 o del 5 al 25 por ciento en peso, basándose en el peso total de la fracción de unidad de polibutadieno del copolímero.

25 En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de butadieno/isopreno con un contenido de unidad de isopreno del 0,1 al 70 por ciento en peso, preferentemente del 5 al 50 por ciento en peso, basándose en el peso total del copolímero.

30 En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de isobutileno/isopreno. En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un butadieno parcialmente hidrogenado.

En otra realización, el polímero vivo o polímero adicional es un copolímero de estireno-butadieno parcialmente hidrogenado.

### 35 DEFINICIONES

40 Tal como se usa en la presente, el término "alquilo" se refiere a un grupo alifático. El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o puede contener una combinación de partes lineales, ramificadas y/o cíclicas, y puede ser saturado o insaturado. Algunos ejemplos de grupos hidrocarburo alifáticos de cadena lineal incluyen metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), n-butilo (Bu), n-pentilo y n-hexilo y algunos ejemplos de grupos hidrocarburo alifáticos ramificados incluyen isopropilo y terc-butilo.

45 El término "arilo", según se emplea en la presente, se refiere a un grupo aromático que puede contener dos o más anillos aromáticos. Algunos ejemplos incluyen fenilos, bifenilos y otros compuestos benzenoides, cada uno, opcionalmente sustituido por alquilo, alcoxi u otros heteroátomos, como restos que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo.

50 Se entiende que el término "alcoxi" incluye metoxi (MeO), etoxi (EtO), propoxi (PrO), butoxi (BuO), isopropoxi (iPrO), isobutoxi (iBuO), pentoxi y similares.

Según se utiliza en la presente, el término "aralquilo" se refiere a un grupo que contiene al menos un anillo aromático para un grupo alquilo.

55 La designación de (C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>), por ejemplo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), según se emplea en la presente, significa un intervalo de la cantidad de átomos de carbono de a a b e incluye todos los valores individuales y subintervalos de a a b.

Se entiende que el término "grupos hidrocarburo" incluye cualquier grupo, incluido grupos saturados, insaturados, lineales, ramificados, cíclicos y aromáticos, que solo consisten en los elementos hidrógeno y carbono.

### 60 Ejemplos:

65 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar adicionalmente la invención y no se deben considerar como limitantes. Los ejemplos describen la preparación de modificadores de sulfuro de silano; la preparación y la evaluación de los polímeros (elastoméricos) modificados (es decir, composiciones de polímero que contienen un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano de la presente invención); y la preparación y evaluación de las composiciones de polímero reticuladas, incluido la primera composición de polímero y la segunda

composición de polímero, así como composiciones de polímero reticuladas o curadas, también denominadas composiciones de polímero vulcanizadas. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en peso. El término "durante la noche" se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas y "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aproximadamente 20-25 °C. Se realizaron las 5 polimerizaciones con exclusión de humedad y oxígeno, en una atmósfera de nitrógeno.

Se determinó adicionalmente el contenido de vinilo en la parte de diolefina conjugada mediante espectro de absorción IR (procedimiento Morello, espectrómetro IFS 66 FT-IR de Bruker Analytic GmbH). Las muestras de IR se prepararon usando CS<sub>2</sub> como agente inflamatorio.

10

Contenido de estireno unido: se preparó una curva de calibración mediante espectro de absorción IR (IR espectrómetro (IFS 66 FT-IR de Bruker Analytik GmbH). Las muestras de IR se prepararon usando CS<sub>2</sub> como agente inflamatorio. Para la determinación de IR del estireno unido en los copolímeros de estireno-butadieno, se evaluaron cuatro bandas: a) la banda para las unidades de trans-1,4-polibutadieno a 966 cm<sup>-1</sup>, b) la banda para las unidades de cis-1,4-polibutadieno a 730 cm<sup>-1</sup>, c) la banda para las unidades de 1,2-polibutadieno a 910 cm<sup>-1</sup> y la 15 banda para el estireno unido (enlace aromático de estireno) a 700 cm<sup>-1</sup>. Se normalizan las alturas de las bandas de acuerdo con los coeficientes de extinción adecuados y se resumen para un total del 100 %. La normalización se realiza a través de <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-NMR. Se determinó alternativamente el contenido de estireno mediante NMR (NMR (dispositivo Avance 400 (<sup>1</sup>H = 400 MHz; <sup>13</sup>C = 100 MHz) de Bruker Analytik GmbH)).

20

Se recogieron los espectros de 1D NMR en un espectrómetro de 200 NMR BRUKER Avance (BRUKER BioSpin GmbH), usando una "sonda de detección dual de 5 mm". Se optimizó la homogeneidad del campo maximizando la señal de bloqueo de deuterio. Se compensaron las muestras mediante la optimización de la señal de bloqueo de deuterio. Las muestras se ejecutaron a temperatura ambiente (298 K). Se utilizaron los siguientes disolventes 25 deuterados: C6D6 (7,16 ppm para 1H; 128,06 ppm para 13C), CDC13 (7,24 ppm para 1H; 77,03 ppm para 13C), d8-THF (1,73, 3,58 ppm para 1H; 25,35 ppm para 13C), se utilizaron cada una de las señales de los protones restantes de los disolventes deuterados como una referencia interna.

Para el procesamiento de los espectros se utilizó el software BRUKER 1D WINNMR (versión 6.0). La sincronización, 30 corrección de línea de referencia e integración espectral de los espectros resultantes se realizó en el modo manual. Por parámetros de adquisición, véase la tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de adquisición de 1D-NMR usando las secuencias de pulso estándar BRUKER

	1H-NMR	13C-NMR	29Si-NMR
Observar frecuencia	400,130 MHz	100,613 MHz	79,495
Ancho espectral	8278,146 Hz	23980,814 Hz	31847,133 Hz
Programa de pulso BRUKER	Zg30	Zgpg30	Zgig
Ángulo de pulso	30°	30°	30°
Retraso de relajación	1,0 s	2,0 s	60 s
Cantidad de datos para FT	32 K	32 K	32 K
Amplitud de línea	0,3 Hz	1 Hz	1 Hz
Cantidad de escaneos acumulados	64	> 1000	> 1000
Procedimiento GPC: SEC calibrado con estándar de poliestireno distribuido estrecho.			

### 35 Preparación de muestras:

#### a1) Muestras de polímero sin aceite:

Se disolvió una muestra de polímero seco de alrededor de "9-11 mg" (contenido de humedad < 0,6 %) en 10 mL de tetrahidrofurano, utilizando un recipiente marrón de 10 mL de tamaño. El polímero se disolvió agitando el recipiente 40 durante 20 min a 200 u/min.

#### a2) Muestras de polímero con aceite:

Se disolvió una muestra de polímero seco de alrededor de "12-14 mg" (contenido de humedad < 0,6 %) en 10 mL de tetrahidrofurano, utilizando un recipiente marrón de 10 mL de tamaño. El polímero se disolvió agitando el recipiente 45 durante 20 min a 200 u/min.

b) La solución de polímero se transfirió a un recipiente de 2 ml utilizando un filtro desechable de 0,45 µm.

c) El frasco de 2 ml se colocó en un aparato de muestreo para su análisis GPC.

50

Tasa de elución: 1,00 mL/min

Volumen de inyección: 100,00 µm (procedimiento GPC B 50,00 µm)

La medición se realizó en THF a 40 °C. Instrumento: Agilent Serie 1100 /1200; Configuración del módulo: Isobomba, 55 automuestreador, termostato, VW - Detector, RI - Detector, Desgasificador; Columnas PL Mixta B / HP mixta B.

En cada dispositivo de GPC se utilizaron 3 columnas en un modo conectado. Longitud de cada una de las columnas: 300 mm; Tipo de columna: 79911 GP- MXB, Plgel 10 µm MIXED B columnas GPC/SEC, Fa. Agilent Technologies (eigentlicher Hersteller ist auch Polymer Laboratories) Estándares GPC: Estándares de poliestireno EasiCal PS-1, Espátula A + B

Fabricante de estándar de estireno:

Polymer Laboratories

Polymer Laboratories

Ahora una entidad de Varian, Inc.

Varian Deutschland GmbH

Sitio Web: <http://www.polymerlabs.com>

10 Se utilizó la polidispersidad (Mw/Mn) como una medida para el ancho de la distribución del peso molecular. El cálculo de Mw y Mn (peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn)) se basó en uno de dos procedimientos.

15 El Mp1, Mp2, Mp3 corresponde al peso molecular (pico máximo) medido en el primer, segundo o tercer pico de la curva de GPC [el primer Mp1 pico (menor peso molecular) se ubica en el lado derecho de la curva y el último pico (mayor peso molecular) se ubica en el lado izquierdo de la curva], respectivamente. El peso molecular del pico máximo significa el peso molecular del pico en la posición de intensidad del pico máximo. Mp2 y Mp3 son dos o tres cadenas de polímeros acopladas con una macromolécula. Mp1 es una cadena de polímeros (peso molecular base – sin acoplamiento de dos o más cadenas de polímeros a una macromolécula).

20

La tasa de acoplamiento total representa la suma de las fracciones en peso de polímeros unidos con respecto al peso total del polímero, incluida la suma de las fracciones en peso de todos los polímeros unidos y el polímero no acoplado. La tasa de acoplamiento total se calcula como se muestra a continuación.  $CR(\text{total}) = (\sum \text{fracción de área de todos los picos acoplados [pico con Mp2 máximo a pico con máximo pico indexado más alto]}) / (\sum \text{fracción de área de todos los picos [pico con Mp1 máximo pico a pico con máximo pico indexado más alto]})$ .

25

Se calcula la tasa de acoplamiento individual (p. ej. dos brazos de polímeros acoplados correspondientes al pico con Mp2 máximo pico) como se ilustra a continuación:

30  $CR(2\text{brazos}) = (\text{fracción de área de pico con Mp2 máximo pico}) / (\sum \text{fracción de área de todos los picos [pico con Mp1 máximo pico a pico con máximo pico indexado más alto]})$ .

35 Se determinó la eficiencia de modificación con sulfanilsilanos a través de la concentración del grupo (-SiMe<sub>3</sub>) y del grupo (-Si-OMe) mediante técnica de NMR (NMR (dispositivo Avance 400 (<sup>1</sup>H = 400 MHz; <sup>13</sup>C = 100 MHz) de Bruker Analytic GmbH). (-Si-OMe) señal a 3,3-3,5 ppm y (-SiMe<sub>3</sub>) señal a 0,1-0,2 ppm. Para determinar la eficacia de modificación con un grupo alcoxi que contiene el compuesto de sulfanilsilano en porcentaje, se dividió el valor entre el peso molecular promedio en número (Mn) medido por GPC, ya que el valor medido es la cantidad del enlace Si-C por peso por unidad.

40 También se determinó la eficacia de modificación con sulfanilsilanos a través del contenido de azufre como sulfato. El procedimiento requirió la combustión de la muestra en un horno automático (Combustor 02 de la empresa GAMAB, Alemania, Bad Dürrenberg), seguido de absorción del gas de chimenea en agua con 0,1 % de hidróxido de hidrazinio y la determinación posterior de la concentración de sulfato con cromatografía iónica (Metrohm, columna: Dionex IonPac AS12A).

45

Se prepararon los compuestos de caucho mediante la combinación de los constituyentes enumerados a continuación en las tablas 4, 8 y 12 en una "mezcladora 380 cc Banbury (Labstation 350S de Brabender GmbH&Co KG)", después de un proceso de mezcla de dos etapas. Etapa 1 – se mezclaron todos los componentes juntos, excepto los componentes del paquete de vulcanización, para formar una formulación de la etapa 1. Etapa 2 – se mezclaron los componentes del paquete de vulcanización en la formulación de la etapa 1 para formar una formulación de la etapa 2.

50

La viscosidad de Mooney se midió de acuerdo con ASTM D 1646 (2004), con un tiempo de precalentamiento de un minuto y un tiempo operativo de rotor de 4 minutos, a una temperatura de 100 °C [ML1+4(100 °C)], en MV 2000E de Alpha Technologies UK. La medición de la viscosidad de Mooney del caucho se llevó a cabo en polímero bruto seco (sin solvente) (caucho sin vulcanizar). Los valores de Mooney de los polímeros en bruto se enumeran en la tabla 3. La viscosidad de Mooney del compuesto se mide en una muestra de compuesto de polímero de segundo estado *no curado* (*no vulcanizado*) preparado de acuerdo con las tablas 4, 8 y 12. Los valores de Mooney del compuesto se enumeran en las tablas 7, 11 y 15.

60

Se realizó la medición de las propiedades reológicas no vulcanizadas de acuerdo con ASTM D 5289-95 (reaprobado en 2001), utilizando un reómetro de corte sin rotor (MDR 2000 E de Alpha Technologies UK) para medir el período de eliminación (TS) y el tiempo de curado (TC). Se realizó la medición con el reómetro a una temperatura constante

de 160 °C sobre una formulación de polímero de segunda etapa no vulcanizada, de acuerdo con las tablas 5, 9 y 13. La cantidad de la muestra del polímero es de alrededor de 4,5 g. La forma de la muestra y la preparación de la forma están estandarizadas y se definen por el dispositivo de medición (MDR 2000 E de Alpha Technologies RU).

- 5 Los valores de "TC 50" y "TC 90" son los tiempos respectivos requeridos para lograr una conversión del 50 % y del 90 % de la reacción de vulcanización. Se midió la torsión en función del tiempo de reacción. La conversión de vulcanización se calcula automáticamente a partir de la torsión generada contra la curva de tiempo. Los valores de "TS 1" y de "TS 2" son los tiempos respectivos requeridos para aumentar la torsión en 1 dNm y 2 dNm por encima del mínimo de torsión respectivo (ML) durante la vulcanización. Preferentemente, TS 1 es > 1,5 minutos, TS 2 es > 2,5 minutos, TC 50 es de entre 3 y 8 minutos y TC 90 es de entre 8 y 19 minutos.

- 15 Fuerza de tensión, elongación a la rotura y módulo a 300 % de elongación (Módulo 300) de acuerdo con ASTM D 412-98A (reaprobado en 2002), usando una pieza de prueba C de marcado dumbbell Zwick Z010. De las piezas de prueba C de marcado dumbbell estandarizadas, se utilizaron las de "2 mm de espesor". Se realizó la medición de la fuerza de tensión a temperatura ambiente, en una muestra de polímero curado (vulcanizado) de segunda etapa, preparado de acuerdo con las Tablas 6, 10 y 14. Las formulaciones de la Etapa 2 se vulcanizaron dentro de 16-25 minutos a 160°C a TC 95 (95 % de conversión de vulcanización) (véanse los datos de curación en las Tablas 5, 9 y 13).

- 20 Se midió la concentración de calor de acuerdo con ASTM D 623, procedimiento A, en un flexómetro Doli 'Goodrich'. Se realizó la medición de la concentración de calor en muestras de polímero de segunda etapa vulcanizadas de acuerdo con las tablas 5, 9 y 13. Las formulaciones de la Etapa 2 se vulcanizaron a 160°C a TC 95 (95 % de conversión de vulcanización) (véanse los datos de curación en las Tablas 5, 9 y 13).

- 25 Las mediciones de  $\tan \delta$  a 60 °C y  $\tan \delta$  a 0 °C, así como  $\tan \delta$  a -10 °C se realizaron en el ejemplar cilíndrico, usando un espectrómetro térmico mecánico y dinámico "Eplexor 150N," fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania), aplicando una tensión dinámica de compresión de 0,2 %, a una frecuencia de 2 Hz, a las temperaturas correspondientes. Cuanto menor es el índice a una temperatura de 60°C, menor es la resistencia a la rodadura (menor = mejor). Se midió  $\tan \delta$  (0°C) usando el mismo equipo y condiciones de carga a 0 °C. Cuanto mayor sea el índice a esta temperatura, mejor será la resistencia al deslizamiento en superficies húmedas (mayor = mejor). Se determinaron  $\tan \delta$  a 60 °C y  $\tan \delta$  a 0 °C, así como  $\tan \delta$  a -10 °C (véanse las tablas 6, 10 y 14). Las formulaciones de la Etapa 2 se vulcanizaron a 160°C a TC 95 (95 % de conversión de vulcanización) (véanse los datos de curación en las Tablas 5, 9 y 13). El proceso lleva a la formación de un disco de caucho curado homogéneo "sin burbujas" a la vista de "60 mm de diámetro" y "10 mm de altura". Se perforó un ejemplar de la placa mencionada
- 30 anteriormente con un tamaño de "10 mm de diámetro" y "10 mm de altura".

- Se midió la abrasión de DIN de acuerdo con DIN 53516 (1987-06-01). Cuanto mayor sea el índice, menor será la resistencia al desgaste (menor = mejor). Se realizó la medición de la abrasión en una formulación de polímero de segunda etapa vulcanizada de acuerdo con las tablas 5, 9 y 13.

- 40 En general, cuanto mayores sean los valores de elongación a la rotura, fuerza de tensión, módulo 300 y  $\tan \delta$  a 0 °C, mejor será el rendimiento de la muestra, mientras que cuando menor sea el  $\tan \delta$  a 60 °C, la concentración de calor y la abrasión, mejor será el rendimiento de la muestra. Preferentemente, TS 1 es > 1,5 minutos, TS 2 es > 2,5 minutos, TC 50 es de entre 3 y 8 minutos y TC 90 es de entre 8 y 19 minutos.

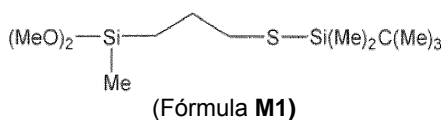
- 45 Preparación del modificador: se utilizaron seis modificadores y un agente de acoplamiento en los ejemplos. A continuación se proporcionan la fórmula estructural y el procedimiento de preparación (o fuente para obtener). Los modificadores 3, 4, 5 y 6 representan aquellos de la presente invención, donde los modificadores 1 y 2 son para fines comparativos.

50 **Agente de acoplamiento**

El agente de acoplamiento **C1** está representado por la fórmula **C1**. Se adquirió tetracloruro de estaño (**C1**) de Aldrich.  $\text{SnCl}_4$  (fórmula **C1**)

55 **Agentes modificadores adicionales**

El modificador 1 se representa con la fórmula **M1** a continuación y se preparó del siguiente modo:



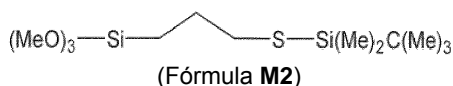
**Vía de preparación 1 (M1):**

En un matraz Schlenk de 100 mL se cargaron 25 ml de tetrahidrofurano (THF), 79,5 mg (10 mmol) de hidruro de litio y, posteriormente, 1,18 g (10 mmol) de gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano **P1** de ABCR GmbH. Se agitó la mezcla de reacción durante 24 horas a temperatura ambiente y durante otras dos horas a 50 °C. Se disolvió dimetil cloro silano de terc-butilo (1,51 g (10 mmol)) en 10 g de THF y se añadió la solución resultante por goteo al matraz Schlenk. Se precipitó el cloruro de litio. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente y durante otras dos horas a 50 °C. Se retiró el disolvente de THF al vacío. Se añadió ciclohexano (30 ml). El precipitado blanco se separó posteriormente mediante filtración. El disolvente de ciclohexano se retiró al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante resultó ser 99 % pura mediante GC, y por consiguiente no fue necesaria purificación adicional. Se obtuvo un rendimiento de 3,1 g (9,3 mmol) de modificador **M1**.

#### Vía de preparación 2 (M1):

A un matraz Schlenk de 100 mL se cargaron 1,18 g (10 mmol) de gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano **P1** de ABCR GmbH, 25 ml de tetrahidrofurano (THF) y, posteriormente, 0,594 g (11 mmol) de metanolato de sodio (NaOMe) disuelto en 10 mL de THF. Se agitó la mezcla de reacción durante 18 horas a temperatura ambiente. Se disolvió dimetil cloro silano de terc-butilo (1,51 g (10 mmol)) en 10 g de THF y se añadió la solución resultante por goteo al matraz Schlenk. El cloruro de litio se precipitó. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente y durante otras dos horas a 50 °C. Se retiró el disolvente de THF al vacío. Se añadió ciclohexano (30 ml). El precipitado blanco se separó posteriormente mediante filtración. El disolvente de ciclohexano se retiró al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante resultó ser 89 % pura mediante GC. La purificación adicional consistió en una destilación fraccionada y se obtuvo un rendimiento de 2,6 g (7,9 mmol) de modificador **M1**.

El modificador 2 se representa con la fórmula **M2** a continuación y se preparó del siguiente modo:



#### Vía de preparación 1 (M2):

A un matraz Schlenk de 100 mL se cargaron 25 ml de tetrahidrofurano (THF), 79,5 mg (10 mmol) de hidruro de litio y, posteriormente, 1,96 g (10 mmol) de gamma-mercaptopropil trimetoxi silano **P2** [Silquest A-189] de Cromton GmbH. Se agitó la mezcla de reacción durante 24 horas a temperatura ambiente y durante otras dos horas a 50 °C. Se disolvió dimetil cloro silano de terc-butilo (1,51 g (10 mmol)) en 10 g de THF y se añadió la solución resultante por goteo al matraz Schlenk. Se precipitó el cloruro de litio. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente y durante otras dos horas a 50 °C. Se retiró el disolvente de THF al vacío. Se añadió ciclohexano (30 ml). El precipitado blanco se separó posteriormente mediante filtración. El disolvente de ciclohexano se retiró al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante resultó ser 99 % pura mediante GC, y por consiguiente no fue necesaria purificación adicional. Se obtuvo un rendimiento de 2,9 g (9,2 mmol) de modificador **M2**.

#### Vía de preparación alternativa 2 (M2):

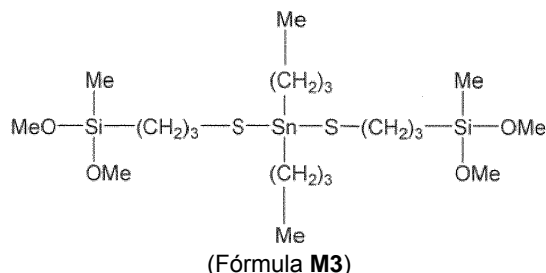
A un matraz Schlenk de 100 mL se cargaron 1,96 g (10 mmol) de gamma-mercaptopropil trimetoxi silano **P2** [Silquest A-189] de Cromton GmbH, 25 ml de tetrahidrofurano (THF) y, posteriormente, 0,594 g (11 mmol) de metanolato de sodio (NaOMe) disuelto en 10 mL de THF. Se agitó la mezcla de reacción durante 18 horas a temperatura ambiente. Se disolvió dimetil cloro silano de terc-butilo (1,51 g (10 mmol)) en 10 g de THF y se añadió la solución resultante por goteo al matraz Schlenk. El cloruro de litio se precipitó. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente y durante otras dos horas a 50 °C. Se retiró el disolvente de THF al vacío. Se añadió ciclohexano (30 ml). El precipitado blanco se separó posteriormente mediante filtración. El disolvente de ciclohexano se retiró al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante resultó ser 89 % pura mediante GC. La purificación adicional consistió en una destilación fraccionada y se obtuvo un rendimiento de 2,2 g (7,2 mmol) de modificador **M2**.

#### Vía de preparación alternativa 3 (M2):

Se cargó un matraz Schlenk de 500 mL con 100 g de ciclohexano, 8,6 g (85 mmol) de trietilamina y 13,12 g (80 mmol) de gamma-mercaptopropil trimetoxi silano [Silquest A-189] de Cromton GmbH. Se diluyeron 24,91 g (165 mmol) de dimetil cloro silano de terc-butilo con 170 g de ciclohexano y se añadió la solución resultante por goteo al matraz de Schlenk. Inmediatamente, se precipitó un cloruro de trietilamonio blanco. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente y durante otras tres horas a 60 °C. El precipitado blanco se separó posteriormente mediante filtración. Se destiló la solución incolora resultante en el vacío para dar 20,7 g (67,7 mmol) de modificador **M2**.

**Agentes de modificación de sulfuro de silano**

El modificador 3 se representa con la fórmula **M3** a continuación y se preparó del siguiente modo:



5

**Vía de preparación 1:**

- 10 En un matraz Schlenk de 100 mL se cargaron 50 ml de tetrahidrofurano (THF), 159 mg (20 mmol) de hidruro de litio y, posteriormente, 3,6 g (20 mmol) de gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano **P1** de ABCR GmbH. Se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 65 °C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se añadió por goteo una solución de di-*n*-butil dicloro estano (3,3 g (10 mmol)) en 10 g THF al matraz Schlenk. Se calentó la mezcla de reacción a 65 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Posteriormente, se retiró el disolvente de THF al vacío (presión reducida) de la mezcla resultante a temperatura ambiente y se disolvió el residuo en 50 mL de ciclohexano. Se separó el cloruro de litio precipitado del producto de reacción disuelto en el ciclohexano mediante filtración. El disolvente de ciclohexano se retiró al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante resultó ser 89 % pura por GC y, por lo tanto, no fue necesaria purificación adicional. Se obtuvo un rendimiento de 5,5 g (8,9 mmol) de modificador **M3**.

20

**Vía de preparación 2:**

- En un matraz Schlenk de 100 mL se cargaron 100 ml de ciclohexano, 2,02 g (20 mmol) de trietilamina y 3,6 g (20 mmol) de gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano **P1** de ABCR GmbH. La mezcla de reacción se agitó durante 5 min a temperatura ambiente. Se añadió por goteo una solución de di-*n*-butil dicloro estano (3,30 g (10 mmol)) en 20 g de ciclohexano al matraz Schlenk. Se calentó la mezcla de reacción a 65 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se separó el cloruro de trietil amonio precipitado del producto de reacción disuelto en el ciclohexano mediante filtración. El disolvente de ciclohexano se retiró al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante resultó ser 95 % pura por GC y, por lo tanto, no fue necesaria purificación adicional. Se obtuvo un rendimiento de 5,9 g (9,5 mmol) de modificador **M3**.

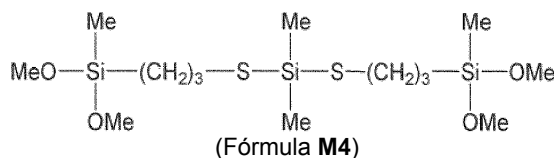
30

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 23°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3,35 (s, 12H, SiOCH<sub>3</sub>), 2,82 (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 1,87 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 1,61 (m, 4H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,30 (m, 8H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,83 (t, 6H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,78 (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si) 0,06 (s, 6H, Si(OMe)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm;

- <sup>13</sup>C (101 MHz, 23°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 49,95 (OCH<sub>3</sub>), 31,01 (S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 28,70 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) y (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27,06 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 17,90 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,76 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,21 (S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), -5,47 (SiCH<sub>3</sub>) ppm.

35

El modificador 4 se representa con la fórmula **M4** a continuación y se preparó del siguiente modo:



40

**Vía de preparación 1:**

- 45 En un matraz Schlenk de 100 mL se cargaron 50 ml de tetrahidrofurano (THF), 159 mg (20 mmol) de hidruro de litio y, posteriormente, 3,6 g (20 mmol) de gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano **P1** de ABCR GmbH. Se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 65 °C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se añadió por goteo una solución de dimetil dicloro silano (1,30 g (10 mmol)) en 10 g THF al matraz Schlenk. Se calentó la mezcla de reacción a 65 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Posteriormente, se retiró el disolvente de THF al vacío (presión reducida) de la mezcla resultante a temperatura ambiente y se disolvió el residuo en 50 mL de ciclohexano. Se separó el cloruro de litio precipitado del producto de reacción disuelto en el ciclohexano mediante filtración. El disolvente de ciclohexano se retiró al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante resultó ser 95 % pura por GC y, por lo tanto, no fue necesaria purificación adicional. Se obtuvo un rendimiento de 3,9 g (9,3 mmol) de modificador **M4**.

55

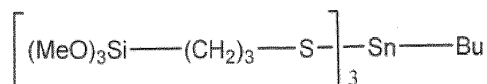
Vía de preparación 2: en un matraz Schlenk de 250 mL se cargaron 150 ml de ciclohexano, 5,05 g (50 mmol) de trietilamina, 9,02 g (50 mmol) de gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano **P1** de ABCR GmbH, y posteriormente, 3,23 g (25 mmol) de dimetil dicloro silano de Sigma-Aldrich. Se agitó la mezcla de reacción durante la noche a 65 °C.

Se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se filtró la mezcla y se retiraron todos los productos volátiles a presión reducida para dar 9,20 g (88 %) del compuesto **M4**. La solución líquida incolora resultante de modificador **M4** resultó ser 95 % pura por NMR y, por lo tanto, no fue necesaria purificación adicional.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 23 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3,32 (s, 12H, SiOCH<sub>3</sub>), 2,57 (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>), 1,70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0,66 (m, 4H, CH<sub>2</sub>SiMe(OMe)<sub>2</sub>), 0,43 (s, 6H, Si(OMe)CH<sub>3</sub>), 0,01 (s, 6H, Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C (101 MHz, 23 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 49,96 (OCH<sub>3</sub>), 30,90 (S-CH<sub>2</sub>), 26,67 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 13,15 (CH<sub>2</sub>SiMe(OMe)<sub>2</sub>), 2,06 (SiCH<sub>3</sub>), - 5,48 (SiCH<sub>3</sub>) ppm.

10

El modificador 5 se representa con la fórmula **M5** a continuación y se preparó del siguiente modo:

(Fórmula **M5**)

15

#### Vía de preparación:

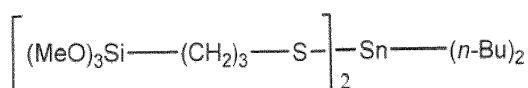
En un matraz Schlenk de 100 mL se cargaron 50 ml de tetrahidrofurano (THF), 360 mg (45,25 mmol) de hidruro de litio y, posteriormente, 4,0 g (20,37 mmol) de gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano **P1** de ABCR GmbH. Se agitó la mezcla de reacción durante 1,5 horas a 25 °C. Se añadió por goteo una solución de *n*-butil tricloro estano (1,915 g (6,79 mmol)) en 10 g THF al matraz Schlenk. Se calentó la mezcla de reacción a 65 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1,5 horas. Posteriormente, se retiró el disolvente de THF al vacío (presión reducida) de la mezcla resultante a temperatura ambiente y se disolvió el residuo en 50 mL de pentano. Se separó el cloruro de litio precipitado del producto de reacción disuelto en el pentano mediante filtración. El disolvente de pentano se retiró al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante resultó ser pura por NMR y, por lo tanto, no fue necesaria purificación adicional. Se obtuvo un rendimiento de 4,3 g (5,5 mmol) de modificador **M5**.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 23 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3,42 (s, 27H, SiOCH<sub>3</sub>), 2,93 (t, 6H, S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 1,93 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 1,47 (m, 2H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,44 (m, 2H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,18 (m, 2H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,80 (t, 3H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,77 (t, 6H, S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si) ppm;

<sup>13</sup>C (101 MHz, 23 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 50,34 (OCH<sub>3</sub>), 31,56 (S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 28,28 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 27,58 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26,16 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,48 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9,08 (S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si) ppm.

30

El modificador 6 se representa con la fórmula **M6** a continuación y se preparó del siguiente modo:

(Fórmula **M6**)

35

#### Vía de preparación:

A un matraz Schlenk de 250 mL se cargaron 100 ml de tetrahidrofurano (THF), 716 mg (90,0 mmol) de hidruro de litio y, posteriormente, 8,835 g (45 mmol) de gamma-mercaptopropil trimetoxi silano **P2** [Silquest A-189] de Cromton GmbH. Se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a 25 °C. Se añadió por goteo una solución de di-*n*-butil dicloro estano (6,84 g (22,5 mmol)) en 50 g THF al matraz Schlenk. Se calentó la mezcla de reacción a 65 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1,25 horas. Posteriormente, se retiró el disolvente de THF al vacío (presión reducida) de la mezcla resultante a temperatura ambiente y se disolvió el residuo en 100 mL de pentano. Se separó el cloruro de litio precipitado del producto de reacción disuelto en el pentano mediante filtración. El disolvente de pentano se retiró al vacío (bajo presión reducida). La solución líquida incolora resultante fue 83 % pura por NMR. Se obtuvo un rendimiento de 10,4 g (16,7 mmol) de agente modificador **M6**, cuando se calculó para el modificador **M6** puro aislado.

50

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 23 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3,43 (s, 18H, SiOCH<sub>3</sub>), 2,87 (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 1,98 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 1,64 (m, 4H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,30 (m, 8H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,88 (t, 6H, SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,78 (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si) ppm;

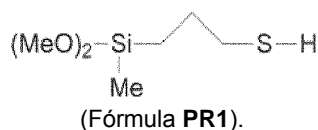
<sup>13</sup>C (101 MHz, 23 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 50,34 (OCH<sub>3</sub>), 28,59 (S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 28,68 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si), 30,79 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27,04 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 17,88 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,73 (SnCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9,25 (S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si) ppm.

55

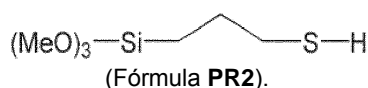
#### Compuestos precursores del modificador

Los compuestos gamma-mercaptopropil (metil) dimetoxisilano se representan con la fórmula **PR1** a continuación y se adquirieron de ABCR GmbH.

60



5 Los compuestos gamma-mercaptopropil trimetoxi silano se representan con la fórmula PR2 a continuación y se adquirieron de Cromton GmbH.



10

### **Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno (ejemplos 3-28)**

Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de acero de 20 litros de pared doble, que se purgó en primer lugar con nitrógeno, antes de la adición de disolvente orgánico, monómeros, compuesto de coordinadores polares, compuesto iniciador u otros componentes. Se templó el reactor de polimerización a 40 °C, a menos que se indique lo contrario. Se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (9000 gramos); monómero de butadieno, monómero de estireno, tetrametiletilendiamina (TMEDA) y se agitó la mezcla durante una hora, seguido de titulación con *n*-butil litio para retirar los restos de humedad u otras impurezas. Se añadió *n*-butil litio adicional para iniciar la reacción de polimerización. Se realizó la polimerización durante 80 minutos sin permitir que la temperatura de polimerización supere 60 °C. Después, se añadió 0,5 % de la cantidad total de monómero de butadieno, seguido del añadido del agente de acoplamiento o del modificador (1, 2, 3, 4, 5 o 6), a menos que se indique lo contrario. Para finalizar el proceso de polimerización, la solución de polímero se transfirió, luego de 45 minutos a un reactor de acero de doble pared separado que contenía 100 mL de etanol y 1,4 g de HCl concentrado (concentración de 36 %) y 5 g de Irganox 1520 como estabilizador para el polímero. Esta mezcla se agitó durante 15 minutos. La solución de polímero resultante se sometió a remoción con vapor durante 1 hora para retirar el disolvente y otros productos volátiles y se secó en un horno a 70 °C durante 30 minutos y uno a tres días más a temperatura ambiente.

Los componentes de polimerización se resumen en la tabla 2, las características del polímero resultante en la tabla 3, los componentes de la composición de polímero se resumen en las tablas 4, 8 y 12 a continuación. A menos que se indique lo contrario, las cantidades en la tabla 2 están expresadas en mmoles. Las cantidades en las tablas 4, 8 y 12 están expresadas en phr (partes por cien partes del componente de caucho total de la composición). Los ejemplos de los polímeros aplicados a la preparación de las composiciones de polímero de acuerdo con las recetas que se muestran en las tablas 4, 8 y 12 en condiciones de proceso idénticas (en la misma mezcladora Banbury, a temperaturas y con cronogramas de proceso idénticos, el mismo día, por el mismo operador) están diseñados con letras idénticas adyacentes al número de ejemplo (p. ej., 3A, 4A).

El uso de un guión "-" en las tablas a continuación indica que no se añadió ningún constituyente. La abreviatura "N.M." significa que no se tomaron medidas o que los datos correspondientes no están disponibles.

40



Tabla 2: Composición de ejemplos

Ejemplo	Modificador utilizado como agente de modificación del extremo de cadena	Modificador utilizado como agente de acoplamiento modificador	Agente de acoplamiento	butadieno (moles)	estireno (moles)	TMED A	n-butillitio
1 [Ref]	(M1) 3,63	-	(C1) 0,31	13,10	1,74	8,66	4,33
2	(M1) 3,94	(M2) 0,50	-	12,99	1,79	8,94	4,48
3	-	(M3) 2,19	-	13,12	1,82	8,76	4,33
4 [Ref]	(M1) 3,63	-	(C1) 0,31	13,10	1,74	8,66	4,33
5 [Ref]	(M1) 3,94	(M2) 0,50	-	12,97	1,79	8,94	4,48
6	(M1) 3,90	(M3) 2,45	-	13,09	1,82	8,94	4,48
7 [Ref.]	(M1) 3,81	(M2) 0,48	-	13,04	1,82	8,67	4,30
8	(M1) 4,01	(M4) 0,32	-	13,00	1,81	8,96	4,46
9 [Ref]	(M1) 3,96	-	(C1) 0,31	12,90	1,80	8,84	4,44
10 [Ref]	(M1) 3,89	(M2) 0,54	-	13,00	1,81	8,92	4,45
11	(M1) 4,03	(M3) 0,48	-	12,99	1,81	8,86	4,45
12 [Ref]	(M1) 3,94	(M2) 0,50	-	12,97	1,79	8,94	4,48
13	(M1) 3,95	(M4) 0,48	-	13,00	1,80	9,17	4,55
14 [Ref]	(M1) 3,63	-	(C1) 0,31	13,14	1,74	8,66	4,32
15 [Ref]	(M1) 3,94	(M2) 0,50	-	12,97	1,79	8,94	4,48
16	-	(M3) 2,19	-	13,12	1,82	8,76	4,33
17 [Ref]	(M1) 4,08	-	(C1) 0,94	13,03	1,80	9,42	4,69
18	(M1) 6,11	(M5) 0,698	-	12,99	1,80	14,78	7,67
19 [Ref]	(M1) 3,78	- 0,31	(C1) 0,31	13,60	1,80	7,78	4,55
20	(M1) 3,94	(M2) 0,50	-	12,97	1,79	8,94	4,48
21	(M6) 5,06	-	-	12,72	1,82	8,59	4,69

Tabla 3: atributos de polímeros

Ejemplo	Modificadores	Mw	Mn	Mp1	CR (total)	Viscosidad de Mooney	Contenido de vinilo	Contenido de estireno
1 [Ref]	(M1)	484,829	318,559	312,273	25,9	67,8	62,0	21,4
2 [Ref]	(M1)/(M2)	380,210	287,911	302,433	19,6	64,2	61,7	21,2
3	(M3)	462,267	356,796	295,559	55,9	90,6	62,4	21,6
4 [Ref]	(M1)	484,829	318,559	312,273	25,9	67,8	62,0	21,4
5 [Ref]	(M1)/(M2)	380,210	287911	302,433	19,6	64,2	61,7	21,2
6	(M1)/(M3)	381,320	306,514	305,267	23,0	68,2	61,7	21,9
7 [Ref]	(M1)/(M2)	389,222	309,180	302,431	20,8	80,5	61,9	21,4
8	(M1)/(M4)	408,406	310,930	300,653	28,4	76,6	62,4	21,9
9 [Ref]	(M1)	451,220	320,806	302,482	24,7	66,2	62,4	21,6
10 [Ref]	(M1)/(M2)	389,652	315,780	301,575	22,8	68,2	62,6	21,7
11	(M1)/(M3)	460,255	358,101	303,391	49,4	97,0	62,6	21,5
12 [Ref]	(M1)/(M2)	380,210	287,911	302433	19,6	65,7	61,7	21,2
13	(M1)/(M4)	417,860	324,620	295,767	36,8	79,5	62,2	21,9
14 [Ref]	(M1)	515,847	343,195	325,852	28,5	75,2	62,0	21,3
15 [Ref]	(M1)/(M2)	380,210	287,911	302,433	19,6	65,7	61,7	21,2
16	(M3)	462,567	356,796	295,559	55,9	96,0	62,4	21,6
17 [Ref]	(M1)	343,607	276,855	276,609	22,63	63,6	62,9	21,3
18	(M1)/(M5)	476,621	379,142	178,314	86,9	63,9	64,4	21,2
19 [Ref]	(M1)	474591	314376	312886	26,22	68,5	62,6	21,1
20 [Ref]	(M1)/(M2)	380,210	287911	302,433	19,6	65,7	61,7	21,2
21	(M6)	522629	387826	308185	64,0	103,2	61,7	21,5

\*NM = no medido

5 Se prepararon composiciones de polímero mediante la combinación y composición de los constituyentes enumerados a continuación en la tabla 4 en una mezcladora Banbury de 350 cc y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Los datos del proceso de vulcanización y las propiedades físicas para cada ejemplo de composición elastomérica se proporcionan en las tablas 5, 6 y 7.

10

Tabla 4: composición de polímero que utiliza los polímeros 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20 y 21.

Constituyente	Cantidad (phr)
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno)	100
IRB 7 (negro de carbón de referencia internacional, Sid Richardson)	50
Ácido esteárico	1,5

Óxido de zinc	3,0
Ablandador (Enerdex 65)	5,0
Paquete de vulcanización:	
Azufre	1,75
CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida; Vulcacit CZ/EG, Bayer AG)	1,0

Tabla 5: Datos de proceso de vulcanización

Ejemplo	Modificador	TS 1 [min]	TS 2 [min]	TC [min]	50	TC 90 [min]	TC 95 [min]	Concentración de calor [°C]
14G [Ref]	(1)	3,9	5,6	7,8		15,0	18,7	83,7
15G [Ref]	(1) / (2)	4,2	5,6	7,3		13,4	16,9	82,6
16G	(1) / (3)	4,8	6,1	7,8		14,3	17,8	85,5
9E [Ref]	(1)	4,9	6,2	8,2		15,3	19,2	NM
10E [Ref]	(1) / (2)	5,4	6,4	8,6		15,6	19,5	NM
11E	(3)	5,2	6,8	9,0		16,1	20,0	NM
12F [Ref]	(1) / (2)	4,2	5,6	7,4		14,0	17,6	86,1
13F	(1) / (4)	4,2	5,7	7,5		13,8	17,5	85,5
19I [Ref]	(1)	4,8	6,5	8,7		15,6	19,2	NM
20I [Ref]	(1) / (2)	4,3	5,9	7,9		15,1	18,9	NM
21I	(6)	4,8	5,7	7,4		14,1	17,9	NM

\*NM = no medido

Tabla 6: Propiedades de la composición de vulcanizado que contiene negro de carbón

Ej.	Modificador	Alargamiento al romperse [%]	Fuerza de tensión [MPa]	Módulo 300 [MPa]	Tan $\delta$ a 10°C	Tan $\delta$ a 0°C	Tan $\delta$ a 60°C
14G [Ref]	(1)	396	21,2	15,0	1,143	0,594	0,095
15G [Ref]	(1) / (2)	367	19,9	16,2	1,147	0,650	0,086
16G	(1) / (3)	377	20,1	15,0	1,199	0,653	0,085
9E [Ref]	(1)	424	21,5	13,9	1,155	0,651	0,097
10E [Ref]	(1) / (2)	384	19,1	13,5	1,244	0,655	0,090
11E	(3)	324	15,2	14,1	1,258	0,650	0,086
12F [Ref]	(1) / (2)	377	20,3	14,7	1,151	0,667	0,086
13F	(1) / (4)	367	20,1	15,4	1,187	0,730	0,079
29I [Ref]	(1)	336	18,0	15,6	1,284	0,646	0,080
20I [Ref]	(1) / (2)	367	19,1	14,5	1,178	0,636	0,087
21I	(6)	431	22,0	13,4	1,310	0,695	0,085

Tabla 7: Viscosidades de Mooney de composición de polímero que contiene polímero y negro de carbón

Ej.	Modificador	Mooney del polímero [MU]	Mooney del compuesto [MU]	Mooney-Mooney del compuesto [MU]
14G [Ref]	(1)	75,2	96,2	46,0
15G [Ref]	(1) / (2)	65,7	95,5	57,9
16G	(1) / (3)	96,0	95,9	20,4
9E [Ref]	(1)	66,2	115,9	49,6
10E [Ref]	(1) / (2)	68,2	121,4	52,2
11E	(3)	97,0	121,9	24,9
12F [Ref]	(1) / (2)	65,7	122,9	57,2
13F	(1) / (4)	79,5	129,3	49,8
19I [Ref]	(1)	68,5	119,5	51,0
20I	(1) / (2)	65,7	123,0	58,8

[Ref]				
211	(6)	103,2	112,3	9,1

Se prepararon composiciones de polímero adicionales mediante la combinación y composición de los constituyentes enumerados a continuación en la tabla 8 en una mezcladora Banbury de 350 cc y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Los datos del proceso de vulcanización y las propiedades físicas para cada ejemplo de composición 5 elastomérica se proporcionan en las tablas 9, 10 y 11.

Tabla 8: composición de polímero que utiliza los polímeros 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8.

Constituyente	Cantidad (phr)
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno)	80
cis 1,4-polibutadieno alto (Buna cis 132 – BSL GmbH)	20
Sílice precipitada (Ultrasil 7000 GR, Degussa-Hüls AG)	80
Silano (NXT silane, Degussa AG)	9,7
Ácido esteárico	1,0
Antiozonante (Dusantox 6 PPD (N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamin) Duslo)	2,0
Óxido de zinc	2,5
Cera que protege contra el ozono (Anitlux 654, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,5
Ablandador (aceite aromático, VivaTec 500)	20
Paquete de vulcanización:	
Azufre	1,4
TBBS (N- <i>terc</i> -butil-2-benzotiazil-sulfenamida, Lanxess, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,5
DPG (difencilguanidina, Vulkacit D, Lanxess Deutschland GmbH)	1,5

Tabla 9: Datos de proceso de vulcanización

Ejemplo	Modificador	TS 1 [min]	TS 2 [min]	TC 50 [min]	TC 90 [min]	TC 95 [min]	Concentración de calor [°C]
1A [Ref]	(1)	4,5	5,3	7,2	15,4	20,1	90,6
2A [Ref]	(1) / (2)	4,5	5,3	7,1	15,5	20,1	95,5
3A	(3)	4,0	4,9	6,7	14,7	19,6	88,4
4B [Ref]	(1)	4,6	5,4	7,1	14,6	19,1	90,1
5B [Ref]	(1) / (2)	4,0	5,0	6,7	14,2	18,9	84,5
6B	(1) / (3)	4,5	5,3	6,9	14,5	19,2	87,7
7C [Ref]	(1) / (2)	4,1	5,2	7,0	14,1	18,9	82,5
8C	(1) / (4)	4,6	5,6	7,3	14,0	18,5	85,5

\*NM = no medido

10

Tabla 10: Propiedades de la composición de vulcanizado que contiene sílice

Ej.	Modificador	Alargamiento al romperse [%]	Fuerza de tensión [MPa]	Módulo 300 [MPa]	Tan δ a 10°C	Tan δ a 0°C	Tan δ a 60°C
1A [Ref]	(1)	444	19,6	10,5	0,564	0,260	0,086
2A [Ref]	(1) / (2)	457	18,8	9,9	0,548	0,276	0,098
3A	(3)	418	18,7	11,0	0,571	0,252	0,083
4B [Ref]	(1)	464	20,3	10,1	0,578	0,269	0,076
5B [Ref]	(1) / (2)	411	19,7	12,4	0,569	0,255	0,074
6B	(1) / (3)	481	21,0	10,0	0,607	0,281	0,082
7C [Ref]	(1) / (2)	443	20,6	11,2	0,572	0,263	0,070
8C	(1) / (4)	431	18,6	10,7	0,600	0,292	0,075

Tabla 11: Viscosidades de Mooney de composición de polímero que contiene polímero y sílice

Ej.	Modificador	Mooney del polímero [MU]	Mooney del compuesto [MU]	Mooney-Mooney del compuesto [MU]
-----	-------------	--------------------------	---------------------------	----------------------------------

1A [Ref]	(1)	67,8	74,2	6,6
2A [Ref]	(1) / (2)	64,2	69,8	5,6
3A	(3)	90,6	80,1	-10,5
4B [Ref]	(1)	67,8	70,0	2,2
5B [Ref]	(1) / (2)	64,2	78,8	14,6
6B	(1) / (3)	74,1	73,8	-0,3
7C [Ref]	(1) / (2)	66,1	78,2	12,1
8C	(1) / (4)	76,6	80,6	4,0

Se prepararon composiciones de polímero adicionales mediante la combinación y composición de los constituyentes enumerados a continuación en la tabla 12 en una mezcladora Banbury de 350 cc y se vulcanizaron a 160 °C durante 20 minutos. Los datos del proceso de vulcanización y las propiedades físicas para cada ejemplo de composición 5 elastomérica se proporcionan en las tablas 13, 14 y 15.

Tabla 12: composición de polímero que utiliza 17 y 18.

Constituyente	Cantidad (phr)
Ejemplo de polímero elastomérico (copolímero de estireno-butadieno)	80
cis 1,4-polibutadieno alto (Buna cis 132 – BSL GmbH)	20
Sílice precipitada (Ultrasil 7000 GR, Degussa-Hüls AG)	80
Silano (NXT silane, Degussa AG)	9,7
Ácido esteárico	1,0
Antiozonante (Dusantox 6 PPD (N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamin) Duslo)	2,0
Óxido de zinc	2,5
Cera que protege contra el ozono (Anitlux 654, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,5
Ablandador (aceite aromático, VivaTec 500)	20
Paquete de vulcanización:	
Azufre	1,4
CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida; Vulcacit CZ/EG, Bayer AG)	1,5
DPG (difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess Deutschland GmbH)	1,5

Tabla 13: Datos de proceso de vulcanización

Ejemplo	Modificador	TS 1 [min]	TS 2 [min]	TC 50 [min]	TC 90 [min]	TC 95 [min]	Concentración de calor [°C]
17H [Ref]	(1)	3,7	4,4	6,1	15,5	20,7	NM
18H	(1)/(5)	3,6	4,1	5,9	17,2	22,6	NM

\*NM = no medido

10

Tabla 14: Propiedades de la composición de vulcanizado que contiene sílice

Ej.	Modificador	Alargamiento al romperse [%]	Fuerza de tensión [MPa]	Módulo 300 [MPa]	Tan δ a 10°C	Tan δ a 0 °C	Tan δ a 60°C
17H [Ref]	(1)	425	16,6	9,4	0,536	0,265	0,105
18H	(1) / (5)	452	17,1	9,7	0,492	0,274	0,141

Tabla 15: Viscosidades de Mooney de composición de polímero que contiene polímero y sílice

Ej.	Modificador	Mooney del polímero [MU]	Mooney del compuesto [MU]	Mooney-Mooney del compuesto [MU]
17H [Ref]	(1)	63,6	65,7	2,1
18H	(1) / (5)	63,9	54,8	-9,1

15 Se descubrió que los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano de fórmula P2, P3, P4, P5 o P6, en combinación con los agentes de modificación de sulfuro de silano de fórmula 5 y fórmula 6, opcionalmente, los agentes de acoplamiento y, opcionalmente, otros agentes de modificación, preferentemente, seleccionados de los de fórmula 7, forman polímeros que se pueden utilizar para la preparación de las composiciones de polímero elastomérico y las composiciones de polímero elastomérico vulcanizado.

20

La presente invención proporciona (segundas) composiciones de polímero que comprenden sílice y/o negro de carbón, así como compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano que presentan un aumento de la

- viscosidad de Mooney inferior durante la mezcla de los componentes individuales en comparación con las composiciones de polímero correspondientes que no contienen compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano. Esto produce viscosidades de Mooney reducidas de las segundas composiciones de polímero resultantes (opción 1) o permite el uso de compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano con mayor viscosidad de Mooney en comparación con los polímeros de referencia que no contienen la modificación de sulfuro de silano, para llegar a las segundas composiciones de polímero con viscosidades de Mooney en un intervalo similar a las composiciones de referencia que no contienen los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano (opción 2).
- 10 La viscosidad de Mooney reducida permite un mayor rendimiento de mezcla o una reducción de la cantidad de etapas de mezcla individuales y también permite una mayor velocidad de extrusión de la composición de polímero final. Se hace referencia al ejemplo 18H en la tabla 15 (viscosidad de Mooney de 54,8 MU), incluido el polímero modificado por sulfuro de silano 18 en la tabla 3 (viscosidad de Mooney de 63,9 MU) y ejemplo comparativo 17H en la tabla 15 (viscosidad de Mooney de 65,7 MU), basándose en el polímero de referencia 17 en la tabla 3 (63,6 MU).
- 15 Para demostrar la formación de los agentes de modificación del extremo de la cadena de sulfuro de silano de acuerdo con la fórmula 1, fórmula 5 y fórmula 6, se confirmaron las estructuras de los agentes de modificación del extremo de la cadena de sulfuro de silano M3, M4, M5 y M6 mediante espectroscopía  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -NMR (como se describió anteriormente) y el procedimiento de preparación de M3, M4, M5 y M6 se describió anteriormente.
- 20 Posteriormente, se utilizaron los agentes de modificación del extremo de la cadena de sulfuro de silano formados para la preparación de polímeros.
- Junto con las propiedades de aplicación mencionadas anteriormente, se descubrió sorprendentemente que los agentes de modificación de sulfuro de silano producían mayores grados de acoplamiento de la cadena de polímeros que los polímeros modificados con agentes de modificación alternativos (ajenos a la invención) en concentraciones equivalentes. Por ejemplo, el polímero modificado novedoso 3 en la tabla 3, elaborado mediante el uso del agente de modificación del extremo de la cadena de sulfuro de silano objeto M3, tiene un grado de acoplamiento del 55,9 % de la cantidad total de cadenas de polímeros vivas respectivamente, mientras que los polímeros de referencia 1 y 2 que no se realizan mediante el uso de los agentes de modificación objeto produjeron grados de acoplamiento del 24,9 y del 19,6 %. Se acepta, en general, que un mayor grado de acoplamiento de polímeros produce viscosidades de solución de polímero relativamente reducidas si el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del polímero o la viscosidad de Mooney del polímero sin disolvente correspondiente se mantiene constante. De manera beneficiosa, en ese caso se pueden aumentar la productividad del proceso de polimerización y, por ende, el rendimiento de producción del polímero. Alternativamente, se acepta, en general, que un mayor grado de acoplamiento de polímeros permite la fabricación de polímeros de mayor peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) o de mayor viscosidad de Mooney del polímero sin disolvente, pero una viscosidad de solución del polímero idéntica en comparación con los polímeros que tienen un grado de acoplamiento relativamente inferior. Los polímeros de mayor peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) o de viscosidad de Mooney sin disolvente alta suelen ser más difíciles de procesar en mezcladoras mecánicas, molinos de rodillos o durante la extrusión de composiciones de polímero que contienen rellenos. De manera sorprendente, se hallaron viscosidades de Mooney relativamente reducidas para los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano cuando se mezclan con sílice o negro de carbón. Como se planteó anteriormente, las condiciones, por ejemplo, la presencia de agua a temperatura elevada, durante el mezclado mecánico de los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano con rellenos, por ejemplo, negro de carbón y sílice, producen la escisión de los enlaces Si-S y Sn-S presentes en los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano de la presente invención. Por lo tanto, los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano que tienen un grado de acoplamiento relativamente alto se transforman durante la mezcla mecánica con rellenos en compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano que tienen un grado de acoplamiento relativamente inferior y/o compuestos macromoleculares modificados lineales de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) relativamente inferior o valores de viscosidad de Mooney relativamente inferiores. Por lo tanto, el procesamiento de los compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano durante la formación de las composiciones de polímero-relleno en mezcladoras mecánicas, así como la molienda con rodillos o la extrusión de las composiciones de polímero-relleno se simplifica significativamente y se puede aumentar el rendimiento de mezcla, molienda con rodillos o extrusión.
- 55 Los compuestos macromoleculares de la invención están comprendidos en una primera composición. Las primeras composiciones se pueden convertir en "segundas composiciones de polímero" (mezcla de primera etapa y mezcla de segunda etapa de acuerdo con las tablas 4, 8 y 12 mediante el añadido de relleno de negro de carbón o sílice al compuesto macromolecular modificado de la invención), después se pueden convertir adicionalmente en una composición de polímero vulcanizada, que se forma, por ejemplo, si el resultado de la mezcla de segunda etapa de acuerdo con las tablas 4, 8 y 12 se cura a 160 °C durante 20 min. Las segundas composiciones de polímero (según se enumeran en las tablas 5, 9 y 13) y las composiciones de polímero vulcanizadas (según se enumeran en las tablas 6, 10 y 14), que se preparan en condiciones idénticas en el mismo día por el mismo operador, se identifican con una letra mayúscula, p. ej., A, B, etc. El polímero presente en la composición de polímero vulcanizado se refleja en el número de polímero, p. ej., 1, 2, etc. Como resultado, hay series de composiciones de polímero vulcanizado, como 1A, 2A, 3A y 4A, que se pueden comparar directamente entre sí.

Las segundas composiciones de polímero basadas en compuestos macromoleculares realizadas mediante el uso de modificadores de sulfuro de silano de fórmula 5 o 6 (véase el ejemplo 16G y 11E en la tabla 7 y el ejemplo 3A y 8C en la tabla 11) presentan un aumento de la viscosidad de Mooney relativamente inferior, calculado como la diferencia de la viscosidad de Mooney de la segunda composición de polímero que comprende un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano y negro de carbón (también denominada Mooney de compuesto en las tablas 7 y 11) y de la viscosidad de Mooney del compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano (también denominada Mooney de polímero), en comparación con las composiciones de polímero correspondientes que comprenden sílice o negro de carbón y con los polímeros de referencia que no contienen compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano. Las segundas composiciones de polímero de acuerdo con los ejemplos 16G y 11E en la tabla 7 contienen relleno de negro de carbón como se muestra en la tabla 4. Más particularmente, se redujo el aumento de la viscosidad de Mooney resultante del añadido de negro de carbón a un polímero en 25,6 o 37,5 unidades de Mooney (MU), respectivamente, cuando los polímeros de referencia 14G o 15G se reemplazaron por la composición modificada por sulfuro de silano 16G. Además, se redujo el aumento de la viscosidad de Mooney que se produce cuando se añade negro de carbón a un polímero en 24,7 o 27,3 MU, respectivamente, cuando se reemplazaron los polímeros de referencia 9E o 10E por la composición modificada por sulfuro de silano 11E. Las segundas composiciones de polímero de acuerdo con los ejemplos 3A y 8C en la tabla 11 contienen relleno de sílice como se muestra en la tabla 8. Se redujo el aumento de la viscosidad de Mooney que se produce cuando se añade sílice a un polímero en 17,1 o 16,1 MU, respectivamente, cuando se reemplazaron los polímeros de referencia 1A o 2A por el polímero modificado por sulfuro de silano 3A. Además, se redujo el aumento de la viscosidad de Mooney que se produce cuando se añade sílice a un polímero en 6,1 MU, cuando se reemplazó el polímero de referencia 7C por el polímero modificado por sulfuro de silano 8C.

El uso de compuestos macromoleculares modificados por sulfuro de silano, comparados con polímeros de referencia que no contienen la modificación de sulfuro de silano, permite la producción de composiciones de polímero vulcanizado de acuerdo con la opción 2 que tiene al menos una de las propiedades valores de "Tan  $\delta$  a 60 °C" inferiores, valores de "Tan  $\delta$  a 0 °C" superiores y valores de "Tan  $\delta$  a -10 °C" superiores mejoradas, mientras que las otras propiedades se mantienen a un nivel similar. Los procesos de la presente invención, que combinan A) compuestos iniciadores de polimerización con B) un modificador de sulfuro de silano, opcionalmente, C) agentes de acoplamiento y, opcionalmente, D) otro agente de modificación, proporcionan un mayor grado de modificación de los polímeros y un rendimiento mejorado.

Las composiciones de polímero que contienen negro de carbón vulcanizado basadas en polímeros hechos con los modificadores de sulfuro de silano de fórmula 5 o 6 (véase el ejemplo 13F en las tablas 5 y 6) tienen valores relativamente inferiores (o reducidos) para tan  $\delta$  a 60 °C; valores relativamente superiores (o aumentados) para tan  $\delta$  a 0 °C; valores relativamente superiores (o aumentados) para tan  $\delta$  a -10 °C y concentración de calor de los neumáticos relativamente disminuida, en comparación con una composición de polímero vulcanizado elastomérico basado en otros polímeros (véase el ejemplo 12F en las tablas 5 y 6). La composición vulcanizada ejemplar 13F, basada en el polímero modificado por sulfuro de silano 13, obtenido con el modificador de sulfuro de silano M4 y con el modificador adicional M1, tiene un valor de concentración de calor de 85,5 °C, un valor de tan  $\delta$  a 60 °C de 0,079, un valor de tan  $\delta$  a 0 °C de 0,730 y un valor de tan  $\delta$  a -10 °C de 1,187, mientras que la composición vulcanizada 12F, basada en el polímero no modificado 12, basado en los modificadores del extremo de la cadena ajenos a la invención M1 y M2, tiene un valor de concentración de calor relativamente superior de 86,1 °C, un valor de tan  $\delta$  a 60 °C relativamente superior de 0,086, un valor de tan  $\delta$  a 0 °C relativamente inferior de 0,667 y un valor de tan  $\delta$  a -10 °C relativamente inferior de 1,151.

Las composiciones de polímero que contienen sílice vulcanizado basadas en polímeros hechos con el modificador de sulfuro de silano de fórmula 5 o 6 (véase el ejemplo 3A en las tablas 9 y 10) tienen valores relativamente superiores (o aumentados) para tan  $\delta$  a -10 °C y concentración de calor de los neumáticos relativamente disminuida, cuando se comparan con composiciones de polímero vulcanizado elastomérico basadas en otros polímeros (véase el ejemplo 1A y 2A en las tablas 9 y 10). La composición vulcanizada ejemplar 3A, basada en el polímero modificado por sulfuro de silano 3, obtenido con el modificador de sulfuro de silano M3, tiene un valor de concentración de calor de 88,4 °C y un valor de tan  $\delta$  a -10 °C de 0,571, mientras que las composiciones vulcanizadas 1A y 2A, basadas en los polímeros no modificados 1 y 2, modificadas con otro modificador M1 o los modificadores M1 y M2, tienen un valor de concentración de calor relativamente superior de 90,6 °C y 95,5 °C y un valor de tan  $\delta$  a -10 °C relativamente inferior de 0,564 y 0,548, respectivamente.

Una aplicación particular para los polímeros elastoméricos modificados se basa en la preparación de las composiciones de polímeros elastoméricos, que, nuevamente, se utilizan específicamente para superficies de rodadura de neumáticos y que pueden tener una o más de las siguientes características claves: aumento de la viscosidad reducido durante la fabricación; resistencia a la rodadura reducida; concentración de calor de los neumáticos relativamente disminuida; mayor adherencia en superficies húmedas; mayor deslizamiento en superficies heladas.

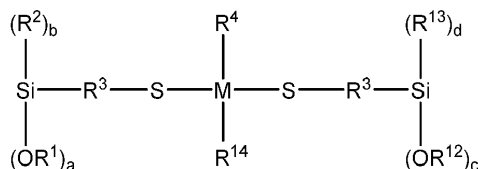
## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto macromolecular elastomérico modificado por sulfuro de silano que se puede obtener haciendo reaccionar

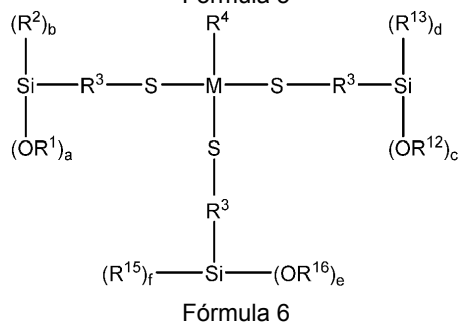
5

i) un polímero elastomérico aniónico vivo y

ii) un modificador de sulfuro de silano representado por la siguiente fórmula 5 o fórmula 6:



10



donde

15

M es un átomo de silicio o un átomo de estaño;

R<sup>3</sup> es al menos divalente y es alquilarilalquilo (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>), arilalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>), alquilarilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>) o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>), y cada grupo se puede sustituir con uno o más de los siguientes grupos: grupo de amina terciaria, grupo sililo, grupo aralquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>) y grupo arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>);

20

R<sup>1</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>16</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

R<sup>2</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>15</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>), alquilarilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>) y arilalquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>);

R<sup>4</sup> y R<sup>14</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) y alquilarilo (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>);

25

b, d y f se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 0, 1 y 2; a, c y e se seleccionan cada uno, independientemente, de un número entero de 1, 2 y 3; a + b = 3; c + d = 3; y e + f = 3.

2. El compuesto macromolecular elastomérico modificado por sulfuro de silano de acuerdo con la reivindicación 1, donde R<sup>3</sup> es un grupo alquilo divalente (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) o un grupo alquilarilalquilo divalente (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>).

30

3. El compuesto macromolecular elastomérico modificado por sulfuro de silano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde R<sup>3</sup> se selecciona de entre -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- y -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-.

35

4. El compuesto macromolecular elastomérico modificado por sulfuro de silano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>15</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>).

40

5. El compuesto macromolecular elastomérico modificado por sulfuro de silano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde M es un átomo de silicio; a, c y e son cada uno un número entero seleccionado de entre 2 y 3; y b, d y f son cada uno un número entero seleccionado de entre 0 y 1.

45

6. Un procedimiento para fabricar el compuesto macromolecular elastomérico modificado por sulfuro de silano como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, dicho procedimiento comprende las siguientes etapas de A a D:

50

(A) hacer reaccionar un iniciador de polimerización con una o más especies de monómeros, incluidos monómeros seleccionados de entre butadieno, estireno, isopreno, alfa metil-estireno y combinaciones de estos, en un disolvente de polimerización para formar una mezcla de reacción A,

(B) hacer reaccionar, opcionalmente, la mezcla de reacción A con al menos un agente de acoplamiento para formar una mezcla de reacción B,

(C) hacer reaccionar la mezcla de reacción A o B con al menos un modificador de sulfuro de silano de fórmula 5 o

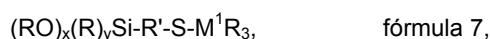
fórmula 6 como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para producir un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano, (D) opcionalmente, hacer reaccionar adicionalmente la mezcla de reacción obtenida en la etapa (C) con un agente modificador adicional.

5

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, donde el al menos un agente de acoplamiento utilizado en la etapa (B) se selecciona del grupo que consiste en  $\text{SnCl}_4$ ,  $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$ ,  $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{R}_1\text{SnCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{R}_1\text{SiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$ , donde  $\text{R}_1$  es alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ),  $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ ,  $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OEt})_4$  y  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ .

10

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7 donde el agente modificador adicional utilizado en la etapa (D) se representa por la siguiente fórmula 7:



15 donde

$\text{M}^1$  es silicio o estaño;  $x$  es un número entero seleccionado de entre 1, 2 y 3;  $y$  es un número entero seleccionado de entre 0, 1 y 2;  $x + y = 3$ ;  $\text{R}$  se selecciona, independientemente, de alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ ); y  $\text{R}'$  es alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ ), alquilarialquilo ( $\text{C}_8\text{-C}_{16}$ ), arilalquilo ( $\text{C}_7\text{-C}_{16}$ ) y alquilarilo ( $\text{C}_7\text{-C}_{16}$ ).

20

9. Una composición de polímero que comprende al menos un compuesto macromolecular modificado por sulfuro de silano como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre los componentes que se añaden o se forman como resultado del proceso de polimerización utilizado para fabricar el compuesto macromolecular modificado y los componentes que permanecen después del retiro del disolvente del proceso de polimerización.

25

10. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende al menos un relleno.

11. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 10 donde el relleno es uno o más seleccionados de entre negro de carbón, sílice, relleno de fase doble de carbono-sílice, arcilla, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina y partículas de vidrio, preferentemente seleccionado de entre sílice y negro de carbón.

30

12. La composición de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 que comprende un agente de vulcanización y/o al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-isopreno, poliisopreno y terpolímeros de butadieno-estireno-isopreno.

35

13. Una composición de polímero vulcanizado que comprende el producto de reacción de al menos lo siguiente:

40

- 1) al menos un agente de vulcanización; y
- 2) la composición de polímero como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.

45

14. Un procedimiento para fabricar una composición de polímero vulcanizado que comprende hacer reaccionar al menos los siguientes componentes:

- 1) al menos un agente de vulcanización; y
- 2) la composición de polímero como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.

50

15. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímero vulcanizado como se definió en la reivindicación 13, donde el artículo se selecciona, preferentemente, del grupo que consiste en un neumático, una superficie de rodadura de neumático, una pared lateral de un neumático, una carcasa de neumático, una correa, una manguera, un amortiguador de vibración y un componente de calzado.