

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 025**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 9/06</b>	(2006.01)
<b>C07F 7/10</b>	(2006.01)
<b>C08F 236/10</b>	(2006.01)
<b>C08F 212/14</b>	(2006.01)
<b>C08F 12/26</b>	(2006.01)
<b>B60C 1/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2016 PCT/EP2016/057834**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16162528**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2016 E 16719032 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3280766**

54 Título: **Copolímeros elastoméricos a base de estireno funcionalizado con [bis(trihidrocarbilsilil) aminosililo] y su uso para la preparación de gomas**

30 Prioridad:

**10.04.2015 EP 15461525**

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

**29.11.2018**

73 Titular/es:

**SYNTHOS S.A. (100.0%)  
ul. Chemików 1  
32-600 Oswiecim, PL**

72 Inventor/es:

**JANOWSKI, BARTLOMIEJ;  
ROGOZA, JAROSLAW;  
KOZAK, RADOSLAW;  
WEDA, PAWEL y  
ROBAK, BARBARA**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

ES 2 692 025 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

Copolímeros elastoméricos a base de estireno funcionalizado con [bis(trihidrocarbilsilil)aminosililo] y su uso para la preparación de gomas

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere al uso de derivados de estireno específicos en la producción de un copolímero elastomérico. La invención se refiere, además, a métodos para producir un copolímero elastomérico y a un copolímero elastomérico. Más aún, la invención se refiere a un método para preparar una goma que comprende vulcanizar el copolímero elastomérico y una goma que se obtiene de acuerdo con el método. Además, la invención se refiere a una composición de goma, un componente de un neumático que comprende la composición de goma, y un neumático que comprende el componente del neumático.

**15 Antecedentes de la invención**

Es importante que los copolímeros elastoméricos que se usan en neumáticos, mangueras, correas de transmisión de energía y otros productos industriales tengan una buena compatibilidad con los rellenos, tales como el negro de carbón y el sílice. Para lograr una mejorada interacción con los rellenos, dichos copolímeros elastoméricos pueden funcionalizarse con varios compuestos, tales como las aminas. También se ha reconocido que el negro de carbón cuando se emplea como relleno de refuerzo en los compuestos de goma, debe dispersarse bien en toda la goma para mejorar varias propiedades físicas.

La patente EP 0 316 255 A1 divulga un proceso para tapar en el extremo los polidienos mediante la reacción de un polidieno con terminación de metal con un agente de encapsulado tal como un nitrilo halogenado, un compuesto que contiene nitrógeno aromático heterocíclico o un benzoato de alquilo. Además, la patente EP 0 316 255 A1 divulga que ambos extremos de una cadena de polidieno pueden terminarse con grupos polares mediante la utilización de iniciadores funcionalizados, tales como amidas de litio.

La patente US 4.935.471 A divulga métodos para sintetizar los iniciadores de polimerización aniónicos vivos en base a compuestos aromáticos N-heterocíclicos tales como derivados de pirrol, imidazol, pirazol, pirazinilo, pirimidina, piridazinilo y fenantrolina y su uso en la producción de polibutadienos *N*-funcionalizados. Un enfoque similar se divulga en la patente US 6.515.087 B2, EP 0 590 491 A1 y en la publicación WO 2011/076377, donde se usan aminas acíclicas y cíclicas en la preparación de los iniciadores de polimerización aniónica activa y se utilizan en una etapa adicional en la síntesis de copolímeros de butadieno-estireno di-*N*-funcionalizados.

La síntesis de los polímeros de butadieno-estireno di-*N*-funcionalizados también se divulga en las patentes US 4.196.154 A, US 4.861.742 A y US 3.109.871 A. Sin embargo, en los procesos para su preparación, se usan cetonas de aril-metilo aminofuncionales y también sirven como agentes de terminación de funcionalización. Los métodos de *N*-modificación descritos más arriba solamente permiten la preparación de polidienos en los cuales la cadena polimérica puede contener no más de dos fracciones con grupo funcional amino.

Otro enfoque para preparar los polímeros *N*-funcionalizados con un contenido diferente de grupos funcionales *N* sería la incorporación de monómeros de estireno adecuados en la cadena polimérica, cuya incorporación controlada en el sistema de reacción conduciría a una amplia variedad de gomas de estireno-butadieno con un contenido diferente de grupos funcionales *N* y que de este modo exhiben diferente capacidad de dispersar los rellenos inorgánicos. La patente EP 1 792 892 A2 divulga un método para la preparación de monómeros de estireno *N*-funcionalizados (mediante la reacción de una variedad de amidas de litio acíclicas y cíclicas con 1,3- o 1,4-divinilbenceno, 1,3-di(iso-propileno)benceno o una mezcla de cloro-metilvinilbencenos isoméricos) que se usan en una etapa adicional en la preparación de las gomas de copolímeros de butadieno-estireno que contienen diferentes cantidades de grupos funcionales amino.

De acuerdo con la patente US 6.627.722 B2, los compuestos aromáticos de vinilo, sustituidos en el anillo con uno o dos grupos alquilen-imina-alquilo, especialmente los grupos pirrolidinilmetilo hexametilen-iminometilo, pueden polimerizarse en copolímeros elastoméricos que tienen baja histéresis y buena compatibilidad con los rellenos, tales como el negro de carbón y el sílice. Las propiedades poliméricas mejoradas se logran debido a que los derivados de estireno mejoran la compatibilidad de la goma con estos rellenos.

La patente EP 2 772 515 A1 enseña un polímero de dieno conjugado obtenido mediante la polimerización de un componente monomérico que incluye un componente dieno conjugado y un compuesto vinílico que contiene silicio. El compuesto vinílico que contiene silicio puede ser un estireno sustituido con sililo. Sin embargo, los compuestos de

acuerdo con la patente EP 2 772 515 A1 son hidrolíticamente inestables en las condiciones de procesamiento habituales, comparar los derivados de anilina N,N-bis(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> divulgados en Organic Letters 2001, 3, 2729.

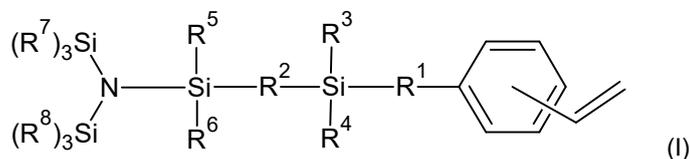
- Por lo tanto, es uno de los objetivos de la presente invención superar las desventajas asociadas con el arte previo y proporcionar derivados de estireno funcionalizados cuya aplicación en la síntesis de polidienos conduce a composiciones poliméricas modificadas en la cadena que tienen mejor afinidad por ambos de los dos rellenos típicos comúnmente aplicados en la producción de neumáticos, es decir, sílice y carbono. Los derivados de estireno funcionalizados también deben ser hidrolíticamente más estables que aquellos de la patente EP 2 772 515 A1.
- 10 Este objetivo se logró mediante la utilización de derivados de estireno funcionalizados con [bis(trihidrocarbilsilil)aminosililo] de fórmula (I). Estos derivados de estireno se usan preferentemente como comonómeros en la producción de copolímeros elastoméricos.

### Síntesis de la invención

- 15 De esta manera, la presente invención se refiere a derivados de estireno que pueden polimerizarse en los copolímeros elastoméricos que tienen buena compatibilidad con los rellenos, tales como el sílice y/o el negro de carbón. Los derivados de estireno de la presente invención se incorporan normalmente en el copolímero elastomérico que se copolimeriza con uno o más monómeros de diolefina conjugada y opcionalmente (y preferentemente) otros
- 20 monómeros que son susceptibles de copolimerizarse con ellos, tales como monómeros aromáticos de vinilo. En cualquier caso, las propiedades mejoradas del copolímero se logran debido a que los derivados de estireno de la presente invención mejoran la compatibilidad de la goma resultante con los tipos de relleno que normalmente se usan en los compuestos de goma, tales como sílice y/o negro de carbón.
- 25 La presente invención se refiere más específicamente a monómeros que son particularmente útiles para la copolimerización con monómeros de diolefina conjugados y opcionalmente monómeros aromáticos, para producir copolímeros elastoméricos que tienen mejor compatibilidad con los rellenos.

El monómero de la presente invención es un derivados de estireno de la fórmula estructural (I)

30



donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan y representan un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

35

- a) una unión simple;
- b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;
- 40 c) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- d) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- 45 e) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
- f) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar
- 50 independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
- g) -(CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de
- 55 carbono;

h)  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{SiR}_2)_n-\text{CH}_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

5 i)  $-(\text{OSiR}_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

10 j)  $-\text{CH}_2-(\text{OSiR}_2)_n-\text{CH}_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

15  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  pueden ser iguales o diferentes y cada  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono.

El empleo de estos derivados de estireno funcionalizados (que contienen la fracción  $\{(\text{R}^8)_3\text{Si}\}\{(\text{R}^7)_3\text{Si}\}\text{NSiR}^6\text{R}^5-(\text{R}^2)-\text{SiR}^3\text{R}^4-(\text{R}^1)-$  en su estructura) en la síntesis de los polímeros SBR no solo aumenta la afinidad de los polímeros modificados por los rellenos usados por medio de interacciones covalentes, sino que también proporciona interacciones covalentes entre el polímero modificado y el relleno, en particular sílice, debido a la reactividad de la fracción  $\{(\text{R}^8)_3\text{Si}\}\{(\text{R}^7)_3\text{Si}\}\text{NSiR}^6\text{R}^5-$ .

20

De manera sorprendente, se encontró que la preparación de compuestos de goma que se basan en gomas de estireno-butadieno con una pequeña cantidad de comonómero de estireno conduce a copolímeros que dan composiciones de goma que tienen a razón del 32% mejor agarre en húmedo y a razón del 24% mejor resistencia al rodado cuando se compara con los preparados en base a derivados de estireno no funcionalizados.

25

Además, se encontró que los derivados de estireno sustituidos por bis(trimetilsilil)amina o bis(trimetilsilil)aminoalquilo divulgados en la patente EP 2 772 515 A1 tienen una seria desventaja, en tanto que son hidrolíticamente inestables, debido a la alta reactividad del grupo  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-R-}$  con agua, en particular en condiciones ácidas o alcalinas (comparar organic letters 2001, 3, 2729). De este modo, la hidrólisis de los compuestos moleculares o macromoleculares que contienen, p. ej., la fracción  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-R-}$  conduce a la formación de  $\text{SiOSiMe}_3$ , con restauración simultánea de los grupos  $\text{H}_2\text{N-R-}$  libre los cuales en la composición de goma final pueden interactuar con el negro de carbón solamente mediante uniones no covalentes y con el sílice mediante unión de hidrógeno.

30

35

En contraste con aquellos derivados de estireno que contienen una fracción bis(trimetilsilil)amina  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N-R-}$ , véase, p. ej., la patente EP 2 772 515 A1, los compuestos empleados de acuerdo con la presente invención tienen un átomo de nitrógeno que está rodeado por tres grupos sililo, tales como  $e\{(\text{R}^8)_3\text{Si}\}\{(\text{R}^7)_3\text{Si}\}\text{NSiR}^6\text{R}^5-(\text{R}^2)-$ . Los derivados de estireno de la invención son sorprendentemente hidrolíticamente más estables (comparar Organometallic Chemistry 2002, 655, 115, que enseña derivados de  $(\text{RMe}_2\text{Si})_2\text{NSiMe}_3$  que se aíslan mediante extracción de la fase orgánica con una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

40

Además, y en contraste con los polímeros funcionalizados con  $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N-R-}]$  simples, cualquier hidrólisis parcial de los grupos del tipo  $\{(\text{R}^8)_3\text{Si}\}\{(\text{R}^7)_3\text{Si}\}\text{NSiR}^6\text{R}^5-\text{R}^2-$  en el copolímero funcionalizado de acuerdo con la presente invención conducirá de manera ventajosa a temperatura elevada a la formación de grupos silanol reactivos  $(\text{HOSiR}^6\text{R}^5-(\text{R}^2)-)$ . Estos grupos son capaces de la formación de una unión covalente estable con el relleno de sílice a través de una secuencia de unión  $[(\text{SiO}_2)_3\text{Si}]\text{-O-SiR}_2\text{R}^2-(\text{R}^1)-$ , mediante la reacción de condensación cruzada entre los grupos hidroxilo sobre la superficie del sílice,  $[(\text{SiO}_2)_3\text{Si}]\text{OH}$ , y polímero funcionalizado con  $\text{HOSiR}_2\text{R}^2-(\text{R}^1)$  como se divulga en J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16266 para conocer los derivados de trisililamina molecular del tipo  $(\text{RMe}_2\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{R}^1$ , usados en la modificación de la superficie de MCM-41. Más aún, las fracciones  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2$ -remanentes son capaces de interactuar con el relleno de negro de carbón (p. ej., carbón) por medio de una interacción no covalente.

45

50

De acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere al uso del derivado de estireno de fórmula estructural (I) como se define más arriba, en la producción de un copolímero elastomérico.

55

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para producir un copolímero elastomérico que comprende someter a uno o más monómeros dieno (preferentemente conjugados), opcionalmente uno o más monómeros aromáticos de vinilo y uno o más derivados de estireno de fórmula (I) a condiciones de polimerización aniónica.

60

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención se refiere a un copolímero elastomérico que comprende unidades de repetición que derivan de

- 5 A) 20% en peso a 99,95% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros de dieno (preferentemente conjugados);  
 B) 0% en peso a 60% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros aromáticos de vinilo; y  
 C) 0,05% en peso a 50% en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de fórmula (I).

10 De acuerdo con un cuarto aspecto, la invención se refiere a un método para preparar una goma que comprende vulcanizar el copolímero elastomérico de acuerdo con el tercer aspecto en presencia de uno o más agentes de vulcanización.

15 De acuerdo con un quinto aspecto, la invención se refiere a una goma que puede obtenerse de acuerdo con el método del cuarto aspecto.

De acuerdo con un sexto aspecto, la invención se refiere a una composición de goma que comprende x) un componente de goma que comprende una goma de acuerdo con el quinto aspecto.

20 De acuerdo con un séptimo aspecto, la invención se refiere a un componente de un neumático que comprende la composición de goma de acuerdo con el sexto aspecto.

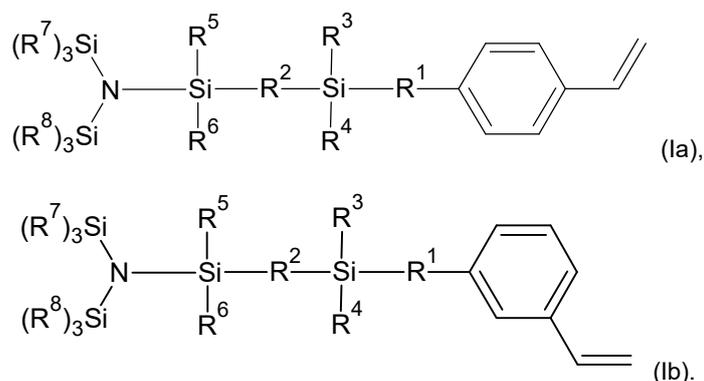
Finalmente, y de acuerdo con un octavo aspecto, la invención se refiere a un neumático que comprende el componente del neumático de acuerdo con el séptimo aspecto.

## 25 Descripción detallada de la invención

### El derivado de estireno

30 El derivado de estireno de acuerdo con la presente invención tiene la fórmula (I). Preferentemente, los dos sustituyentes en el anillo aromático están ubicados en la posición meta (es decir, en 1,3) o para (es decir, en 1,4) uno con relación a otro, más preferentemente en la posición para (1,4).

35 En una forma de realización preferida, el derivado de estireno es un isómero para o meta, es decir, tiene la fórmula (Ia) o (Ib)

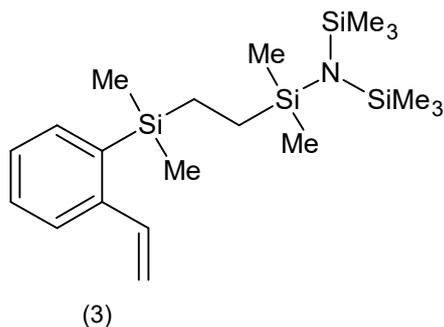
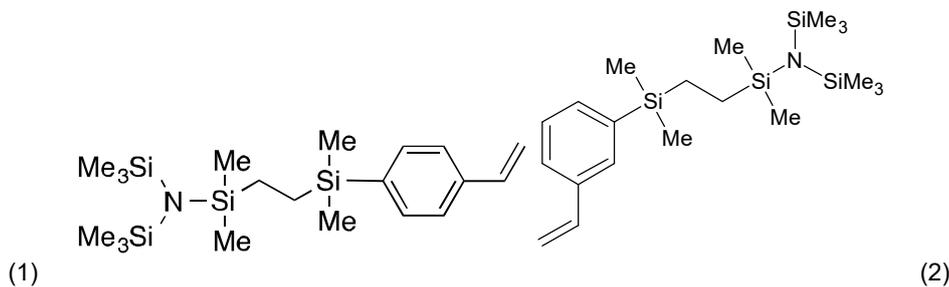


40 Se prefiere, además, que el derivado estireno tenga un R<sup>1</sup> seleccionado del grupo que consiste en:

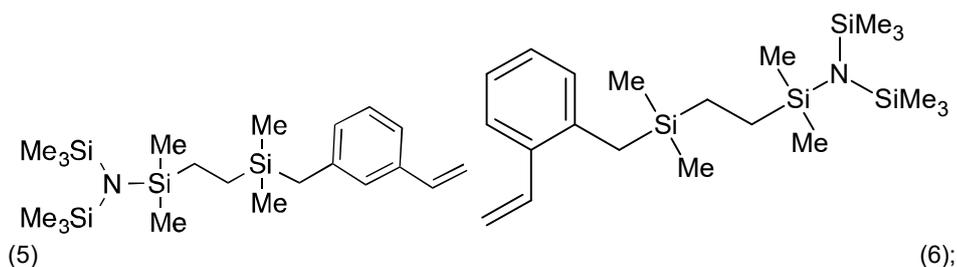
- a) una unión simple; y  
 b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12.

45 Más preferentemente, R<sup>1</sup> es b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 5, preferentemente n representa un número entero de 1 a 3, en particular n es 1.

Generalmente se prefiere que R<sup>2</sup> en el derivado de estireno de la fórmula (I) sea (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Los derivados de estireno a modo de ejemplo se seleccionan de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (3), (4), (5), y (6)



5



10 más preferentemente el derivado de estireno de fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (4) y (5);

mucho más preferentemente el derivado de estireno de fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (4) y (5).

15

Los detalles adicionales de los derivados de estireno de la invención y de los métodos para su preparación se divulgan en la solicitud internacional titulada "Estireno funcionalizado con [bis(trihidrocarbilsilil)aminosililo] y un método para su preparación", (PCT/EP2016/057735, referencia del abogado P 99715), presentada en fecha con la presente, donde la divulgación de esa solicitud se incorpora a la presente en su totalidad. La solicitud internacional PCT/EP2016/057735

20 (referencia del abogado P 99715) reivindica prioridad de la EP15461526.4 (referencia del abogado P97192). La patente EP15461526.4 se presentó en la misma fecha que la presente solicitud de prioridad, EP15461525.6.

Se prefiere además de acuerdo con el primer aspecto que el copolímero comprenda, además de las unidades derivadas del derivado de estireno de la fórmula (I), unidades derivadas de uno o más monómeros de dieno, y  
25 opcionalmente unidades derivadas de uno o más vinilos aromáticos. Preferentemente, el monómero dieno es un monómero dieno conjugado.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para producir un copolímero elastomérico que comprende someter a i) uno o más monómeros dieno, ii) opcionalmente uno o más monómeros aromáticos de  
30 vinilo y iii) uno o más derivados de estireno de fórmula (I) a condiciones de polimerización aniónica. Preferentemente, el monómero dieno es un monómero dieno conjugado.

El derivado de estireno de esta invención puede copolimerizarse en virtualmente cualquier tipo de goma sintética. Preferentemente, el derivado de estireno se copolimerizará con al menos un monómero de olefina conjugado, tal como  
35 1,3-butadieno o isopreno.

Normalmente, de 0,05% a 50% (en peso de los monómeros) del derivado de estireno de fórmula (I) se incluirá en la polimerización. Más normalmente, de 0,2% a 10% (en peso de los monómeros) del derivado de estireno de fórmula (I) se incluirá en el copolímero elastomérico. Normalmente pueden obtenerse ya buenos resultados mediante la inclusión del 0,3% al 5% (en peso de los monómeros) del derivado estireno de la fórmula (I) en el copolímero elastomérico. Normalmente se prefiere incorporar de 0,5% a 2% (en peso de los monómeros) del monómero funcionalizado de fórmula (I) en el copolímero elastomérico.

Puede incluirse al menos un monómero aromático de vinilo en la polimerización. En los casos en los cuales los monómeros aromáticos de vinilo, tales como estireno o  $\alpha$ -metil estireno, se polimericen en el copolímero de gama, se incluirán a un nivel de hasta 60%, preferentemente 10% a 60% (en peso de los monómeros). Los monómeros aromáticos de vinilo se incorporarán más normalmente en el copolímero elastomérico a un nivel que se encuentra dentro del rango de 10% a 50% (en peso de los monómeros), preferentemente 20% a 50% (en peso de los monómeros).

Por ejemplo, el copolímero elastomérico puede estar formado por unidades de repetición que derivan del 58% en peso al 90% (en peso de los monómeros) de 1,3-butadieno, de 8% a 40% (en peso de los monómeros) de estireno, y de 0,05% a 50% (en peso de los monómeros) del derivado de estireno de la fórmula (I).

De acuerdo con la presente invención, la polimerización y la recuperación del polímero se llevan a cabo de manera adecuada de acuerdo con varios métodos adecuados para los procesos de polimerización del monómero de dieno. Esto incluye las operaciones en partidas, semi-continuas o continuas en condiciones que excluyen las impurezas del aire u otras impurezas atmosféricas, en particular oxígeno y humedad. Preferentemente, la polimerización se realiza en partidas o de manera continua. El método de polimerización preferido desde el punto de vista comercial es la polimerización en solución aniónica.

En las operaciones en partida, el tiempo de polimerización de los monómeros funcionalizados puede variar según se desee. La polimerización en los procesos en partida puede terminarse cuando ya no se absorba monómero, o antes, si se desea, p. ej., si la mezcla de reacción se torna demasiado viscosa. En las operaciones continuas, la mezcla de la polimerización puede pasarse a través de un reactor de cualquier diseño apropiado. Las reacciones de polimerización en dichos casos se ajustan de manera apropiada mediante la variación del tiempo de permanencia. Los tiempos de permanencia varían con el tipo de sistema de reactor y oscilan, por ejemplo, de 10 a 15 minutos hasta 24 o más horas.

La temperatura en la reacción de polimerización está comprendida, preferentemente en un rango de desde -20 hasta 150°C, más preferentemente 0 hasta 120°C. La reacción de polimerización puede conducirse bajo la presión que aparezca en la reacción, pero preferentemente se conduce a una presión que es suficiente para mantener el monómero sustancialmente en una fase líquida. Es decir, la presión de polimerización usada difiere dependiendo de las sustancias individuales que se polimerizarán, del medio de polimerización usado y de la temperatura de polimerización empleada; sin embargo, puede usarse una presión más alta si es necesario, y dicha presión puede obtenerse mediante un medio apropiado tal como por presurización del reactor con el uso de un gas que sea inerte a la reacción de polimerización.

El derivado de estireno de esta invención puede incorporarse virtualmente en cualquier tipo de copolímero elastomérico que sea capaz de realizarse mediante polimerización en solución con un iniciador aniónico. La polimerización empleada en la síntesis de los copolímeros elastoméricos normalmente se llevará a cabo en un disolvente de hidrocarburo. Los disolventes usados en dichas polimerizaciones en solución normalmente contienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula y son líquidos en las condiciones de la polimerización. Algunos ejemplos representativos de los disolventes orgánicos adecuados incluyen pentano, isooctano, ciclohexano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, tetrahidro furano, y lo similar, juntos o en una mezcla.

En la polimerización en solución, normalmente hay un total de desde 5 hasta 30% en peso de monómeros en el medio de polimerización. Dichos medios de polimerización normalmente están comprendidos por el disolvente orgánico y los monómeros. En la mayoría de los casos, se prefiere que el medio de polimerización contenga de 10 a 25% en peso de monómeros. Generalmente se preferirá más que el medio de polimerización contenga 10 a 20% en peso de monómeros.

#### Monómeros de diolefina (dieno)

Los polímeros elastoméricos hechos mediante el proceso de esta invención pueden hacerse por medio de copolimerización aleatoria del derivado de estireno de la invención con diolefinas (dienos) (indistintamente conjugadas

o no conjugadas). Se prefieren generalmente los monómeros de diolefina conjugada que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Algunos ejemplos representativos de monómeros de dieno conjugados que se pueden polimerizar en copolímeros elastoméricos incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, y 4,5-dietil-1,3-octadieno. Preferentemente, el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno, isopreno, en particular 1,3-butadieno.

Preferentemente, la cantidad de A) monómeros de dieno conjugados es de 40 a 90% en peso, en peso del copolímero, preferentemente 50 a 90% en peso, en peso del copolímero, en particular 70 a 90% en peso, en peso del copolímero.

10 Los monómeros aromáticos sustituidos por vinilo también pueden copolimerizarse con uno o más monómeros de dieno en copolímeros elastoméricos, por ejemplo, goma de estireno-butadieno (SBR).

#### Monómeros aromáticos de vinilo

15 Algunos ejemplos representativos de monómeros aromáticos sustituidos por vinilo que pueden utilizarse en la síntesis de los copolímeros elastoméricos incluyen estireno, 1-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-dodecilestireno, 3-metil-5-n-hexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 3,5-difenilestireno, 2,3,4,5-tetraetilestireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno,  $\alpha$ -metilestireno, y lo similar. Preferentemente, el monómero aromático de vinilo se selecciona de estireno, 3-metilestireno y  $\alpha$ -metilestireno, en particular el monómero aromático de vinilo es estireno.

#### Copolímeros elastoméricos

25 Algunos ejemplos representativos de los copolímeros elastoméricos que pueden funcionalizarse mediante la utilización de los derivados de estireno de esta invención incluyen polibutadieno, poliisopreno, goma de estireno-butadieno (SBR), goma de  $\alpha$ -metilestireno-butadieno, goma de  $\alpha$ -metilestireno-isopreno, goma de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), goma de estireno-isopreno (SIR), goma de isopreno-butadieno (IBR), goma de  $\alpha$ -metilestireno-isopreno-butadieno y goma de  $\alpha$ -metilestireno-estireno-isopreno-butadieno. En los casos en los cuales el copolímero elastomérico está formado por unidades de repetición que derivan de dos o más monómeros, las unidades de repetición que derivan de diferentes monómeros, que incluyen el derivado de estireno, normalmente se distribuirán en un modo esencialmente aleatorio. Las unidades de repetición que derivan de los monómeros difieren del monómero en el sentido que normalmente se consume una unión doble en la reacción de polimerización.

30

35 El copolímero elastomérico puede hacerse mediante polimerización en solución en un proceso en partidas o en un proceso continuo mediante la carga continua de al menos un monómero diolefínico conjugado, el derivado de estireno, y cualquier monómero opcional adicional en una zona de polimerización. La zona de polimerización habitualmente será un reactor de polimerización o una serie de reactores de polimerización. La zona de polimerización normalmente proporcionará agitación para mantener los monómeros, el polímero, el iniciador y el modificador bien dispersos en todo el disolvente orgánico en la zona de polimerización. Dichas polimerizaciones continuas habitualmente se conducen en un sistema de múltiples reactores. El copolímero elastomérico como se sintetiza se extrae continuamente de la zona de polimerización. La incorporación creciente, o un agente de transferencia de cadena, tal como 1,2-butadieno, pueden usarse para evitar la excesiva formación de gel. La conversión de monómero lograda en la zona de polimerización normalmente será de al menos el 85%. Se prefiere que la conversión monomérica sea de al menos

40

45 alrededor del 90%.

#### Iniciador aniónico.

La polimerización normalmente se iniciará con un iniciador aniónico, tal como un compuesto de litio orgánico, un compuesto de amida de litio o un átomo de nitrógeno que contiene un iniciador funcionalizado. Como el compuesto de litio orgánico, se prefieren aquellos que tienen un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos son metil litio, etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, *sec*-butil litio, *ter*-octil litio, n-decil litio, fenil litio, 2-naftil litio, 2-butilfenil litio, 4-fenilbutil litio, ciclohexil litio, ciclopentil litio, y un producto de reacción de diisopropenilbenceno con butil litio. Se prefieren el n-butil litio y el *sec*-butil litio.

50

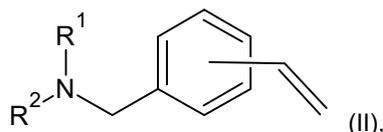
55 Los ejemplos de compuestos amida de litio son la hexametenilamida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametenilamida de litio, dodecametenilamida de litio, dimetilamida de litio, dietilamida de litio, dibutilamida de litio, dipropilamida de litio, diheptilamida de litio, dihexilamida de litio, dioctilamida de litio, di-2-etilhexilamida de litio, didecilamida de litio, *N*-metilpiperadida de litio, etilpropilamida de litio, etilbutilamida de litio, etilbencilamida de litio y

60 metilfenetilamida de litio. Se prefiere desde el punto de vista de la capacidad de iniciación de la polimerización se encuentran las amidas de litio cíclicas tales como hexametenilamida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio,

heptametenimida de litio y dodecametenimida de litio; y particularmente se prefieren hexametenimida de litio, pirrolidida de litio y piperiduro de litio.

5 El compuesto amida de litio, si está presente, se prepara, en general de antemano a partir de una amina secundaria y un compuesto de litio y luego se usa en la polimerización; sin embargo, puede prepararse en el sistema de polimerización (*in situ*). La cantidad de iniciador de litio utilizado variará con los monómeros que se polimerizan y con el peso molecular que se desee para el polímero que se sintetiza.

10 El iniciador funcionalizado se realiza, preferentemente, mediante la reacción de un compuesto de litio orgánico, tal como n-butil litio, con una vinilbencilamina representada por la siguiente fórmula (II):



15 donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno de manera independiente representan un grupo alquilo o un grupo aralquilo, o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> están unidos uno al otro para formar un grupo cíclico que opcionalmente contiene al menos un nitrógeno, tal como un heteroátomo. La proporción molar de compuesto de litio orgánico a vinilbencilamina es preferentemente de 0,5:1 a 1:1. Normalmente se prefiere incorporar de 0,05% a 1% (en peso de los monómeros) del iniciador funcionalizado de fórmula (II) en el copolímero elastomérico.

20 Los detalles adicionales de los iniciadores funcionalizados a base de vinilbencilamina de la fórmula (II) se divulgan en la solicitud internacional titulada "Iniciadores para la copolimerización de monómeros de dieno y monómeros aromáticos de vinilo" (PCT/EP2016/057757, referencia del abogado P 99716), presentada en la misma fecha que esta, cuya divulgación se incorpora a la presente en su totalidad. La solicitud internacional PCT/EP2016/057757 (referencia del abogado P 99716) reivindica prioridad de la EP15461524.9 (referencia del abogado P94711). La patente  
25 EP15461524.9 se presentó en la misma fecha que la presente solicitud de prioridad, EP15461525.6.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un copolímero elastomérico que comprende unidades de repetición que derivan de

30 A) 20% en peso a 99,95% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómero(s) de dieno;  
B) 0% en peso a 60% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros aromáticos de vinilo; y  
C) 0,05% en peso a 50% en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de fórmula (I).

35 Preferentemente, el monómero dieno es un dieno conjugado. Más preferentemente, el monómero de dieno conjugado se selecciona de 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, y 4,5-dietil-1,3-octadieno. Mucho más preferentemente, el monómero de dieno conjugado se selecciona de 1,3-butadieno e isopreno, y en particular el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno.

40 Normalmente, la cantidad de A) monómeros de dieno conjugados es de 40 a 90% en peso, en peso del copolímero, preferentemente 50 a 90% en peso, en peso del copolímero, en particular 60 a 90% en peso, en peso del copolímero.

45 Preferentemente, e monómero aromáticos de vinilo en el copolímero elastomérico se selecciona de n estireno, 1-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-dodecilestireno, 3-metil-5-n-hexilestireno, 4-fenil-estireno, 2-etil-4-bencil-estireno, 3,5-difenilestireno, 2,3,4,5-tetrailestireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno y α-metilestireno. Las vinilbencilaminas de la fórmula (II) también son monómeros aromáticos de vinilo adecuados.

50 Más preferentemente, el monómero aromático de vinilo se selecciona de estireno, 3-metilestireno y α-metilestireno, y el monómero aromático de vinilo es en particular estireno. Mucho más preferentemente, el componente B) es estireno.

Normalmente, la cantidad de B) monómeros aromáticos de vinilo es de 10 a 60% en peso, en peso del copolímero, preferentemente 10 a 50% en peso, en peso del copolímero, en particular 20 a 50% en peso, en peso del copolímero.

55 Preferentemente, el copolímero elastomérico comprende el componente derivado de estireno C) en una cantidad de 0,05 a 50% en peso, en peso del copolímero, preferentemente 0,2 a 10% en peso, en peso del copolímero, en

particular 0,5 a 2% en peso, en peso del copolímero.

#### Modificadores polares

- 5 El proceso de polimerización de esta invención se conduce normalmente en presencia de modificadores polares, tales como aminas terciarias, alcoholatos o éteres de alquiltetrahidrofurfurilo. Algunos ejemplos representativos de los modificadores polares específicos que pueden usarse incluyen metiltetrahidrofurfuril éter, etiltetrahidrofurfuril éter, propiltetrahidrofurfuril éter, butiltetrahidrofurfuril éter, hexiltetrahidrofurfuril éter, octiltetrahidrofurfuril éter, dodeciltetrahidrofurfuril éter, dietil éter, di-n-propil éter, diisopropil éter, di-n-butil éter, tetrahidrofurano, dioxano, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, trietilenglicol dimetil éter, trimetilamina, trietilamina, *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, *N*-metilmorfolina, *N*-etilmorfolina y *N*-fenilmorfolina.

Un compuesto de potasio o sodio puede agregarse junto con el iniciador de polimerización cuando se desea aumentar la reactividad del iniciador de polimerización o cuando se desea disponer el compuesto aromáticos de vinilo al azar en el polímero obtenido o para permitir que el polímero obtenido contenga el compuesto aromáticos de vinilo como cadena simple. Como el potasio o el sodio agregados junto con el iniciador de polimerización, pueden usarse, por ejemplo, alcóxidos y fenóxidos, tipificados por isopropóxido, ter-butóxido, ter-amilóxido, n-heptanóxido, mentóxido, bencióxido y fenóxido; sales de potasio o sodio de ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido dodecibencensulfónico, ácido tetradecibencensulfónico, ácido hexadecibencensulfónico, ácido octadecibencensulfónico y lo similar.

20 El modificador polar normalmente se empleará a un nivel en el cual la proporción molar del modificador polar al iniciador de litio se encuentra dentro del rango de alrededor de 0,01:1 hasta alrededor de 5:1. El compuesto de potasio o de sodio se agrega preferentemente en una cantidad de 0,005 a 0,5 moles por equivalente molar del metal alcalino del iniciador de polimerización. Cuando la cantidad es menor que 0,005 equivalentes molares, el efecto de la incorporación del compuesto de potasio (el aumento en la reactividad del iniciador de polimerización y la aleatorización o la incorporación de la cadena individual del compuesto aromático de vinilo) puede no aparecer. Mientras tanto, cuando la cantidad es mayor que 0,5 equivalentes molares, puede haber una reducción en la actividad de la polimerización y una reducción sorprendente en la productividad, más aún, puede haber una reducción en la eficiencia de la modificación en la reacción de modificación primaria.

30 Preferentemente, el copolímero elastomérico de la invención comprende unidades que tienen una estructura de estrella que se producen mediante la reacción del copolímero lineal vivo terminado con metal con uno o más agentes de acoplamiento.

35 El agente de acoplamiento puede ser un agente de acoplamiento de haluro de estaño. Preferentemente, el agente de acoplamiento de haluro de estaño es tetracloruro de estaño.

Alternativamente, el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de haluro de silicio. Preferentemente, el agente de acoplamiento de haluro de silicio se selecciona de tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrafluoruro de silicio, tetrayoduro de silicio, hexaclorodisilano, hexabromodisilano, hexafluorodisilano, hexayododisilano, octaclorotrisilano, octabromotrisilano, octafluorotrisilano, octayodotrisilano, hexaclorodisiloxano, 2,2,4,4,6,6-hexacloro-2,4,6-trisilaheptano, 1,2,3,4,5,6-hexakis[2-(metildiclorosilil)etil]benceno y haluros de alquil silicio de la fórmula general (III)

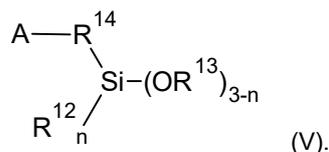
45 
$$R^9_n\text{-Si-X}_{4-n} \text{ (III)},$$

donde  $R^9$  es un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; n es un número entero de 0 a 2; y X puede ser un átomo de cloro, de bromo, de flúor o de yodo.

50 Preferentemente, la fracción de unidades que tienen estructura de estrella en el copolímero elastomérico está comprendida entre 15 y 75%, en peso del polímero.

Se prefiere de manera adicional que el copolímero elastomérico contenga una o más fracciones reactivas hacia una superficie de sílice. Preferentemente, la fracción deriva de las unidades de la fórmula general (IV) o (V)

$$R^{10}_n\text{-Si-(OR}^{11}\text{)}_{4-n} \text{ (IV)},$$



En la fórmula general (IV),  $\text{R}^{10}$  y  $\text{R}^{11}$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente alifático que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono;  $n$  es un número entero de 0 a 2; cuando hay una pluralidad de  $\text{OR}^{11}$ s, la pluralidad de  $\text{OR}^{11}$  puede ser igual o diferente entre sí; y no hay protones activos en la molécula.

En la fórmula general (V), A es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en epoxi, tioepoxi, isocianato, imina, amina terciaria cíclica, amina terciaria acíclica, piridina, silazano y disulfuro;  $\text{R}^{14}$  es un enlace simple o un grupo hidrocarburo divalente;  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{13}$  son cada uno en forma independiente un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono;  $b$  es un número entero de 0 a 2; cuando hay una pluralidad de  $\text{OR}^{13}$ , la pluralidad de  $\text{OR}^{13}$  pueden ser iguales o diferentes unos de otros; y no hay protón activo en la molécula.

#### 15 Agente de acoplamiento

La polimerización se lleva a cabo normalmente hasta que se logren altas conversiones de al menos alrededor del 90%. La polimerización luego se termina normalmente mediante la incorporación de un agente de acoplamiento. Por ejemplo, un haluro de estaño y/o un haluro de silicio pueden usarse como agente de acoplamiento. El haluro de estaño y/o el haluro de silicio se agregan en forma continua en los casos en los que se desea acoplamiento asimétrico. Los agentes de acoplamiento pueden, en una solución de hidrocarburo, agregarse a la mezcla de polimerización con mezclado apropiado para distribución y reacción.

Debe observarse que, de acuerdo con la presente invención, la fracción de cadenas (co)poliméricas acopladas puede variar entre 15 y 75%, lo cual se logra mediante la incorporación controlada del agente de acoplamiento, en la cantidad requerida para unir la porción deseada de las cadenas (co)poliméricas. La cantidad exacta del agente de acoplamiento se calcula en base al grupo funcional teórico y a la fracción de acoplamiento requerida.

#### Agentes de funcionalización

Para obtener las fracciones que contienen polímero reactivas hacia una superficie de sílice, la funcionalización puede efectuarse usando un agente de funcionalización, p. ej., de la fórmula general (IV) y (V) anteriores. Debe observarse que el agente de funcionalización reacciona con cualquier cadena polimérica viva remanente que no reaccionó anteriormente con el agente de acoplamiento. Las cantidades recomendadas de agente de funcionalización deben estar comprendidas en el rango de 0,01 a 10 mol por 1 mol de extremos de cadena viva, más preferentemente está en el rango de 0,1 mol a 1 mol por 1 mol de extremos de cadena viva, para obtener la viscosidad de Mooney deseada.

Un cuarto aspecto de la invención es a un método para preparar una goma que comprende vulcanizar el copolímero elastomérico de acuerdo con el tercer aspecto en presencia de uno o más agentes de vulcanización.

Un quinto aspecto de la invención es a una goma que puede obtenerse de acuerdo con el método del cuarto aspecto.

Un sexto aspecto de la invención es una composición de goma que comprende x) un componente de goma de acuerdo con el quinto aspecto. Preferentemente, el componente de goma x) también comprende uno o más polímeros de goma adicionales. Los polímeros de goma adicionales se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en goma natural, goma de isopreno sintético, goma de butadieno, goma de estireno-butadieno, goma de copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina, goma de copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno, goma de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, goma de cloropreno y goma de butilo halogenado.

También, preferentemente, la composición de goma comprende, además y) uno o más rellenos. Preferentemente, el relleno se selecciona del grupo que consiste en sílice y negro de carbón. Más preferentemente, la composición de goma comprende y) tanto sílice como negro de carbón.

Normalmente, la composición comprende una cantidad de componente de relleno y) de 10 a 150 partes en masa relativa a 100 partes en masa del componente de goma x) (phr), preferentemente la cantidad de componente y) es 20 a 140 phr, más preferentemente la cantidad de componente y) es de 50 a 130 phr.

De acuerdo con el séptimo aspecto, la invención se refiere a un componente de un neumático que comprende la composición de goma de un sexto aspecto. Preferentemente, el componente del neumático es una banda de rodamiento de neumático.

5

De acuerdo con el octavo aspecto, la invención se refiere a un neumático que comprende el componente del séptimo aspecto.

### **Descripción de la preparación polimérica**

10

La preparación del sistema polimérico de la presente invención normalmente y preferentemente comprende las siguientes etapas:

#### Etapa 1 - Síntesis del polímero

15

El polímero se prepara mediante la formación de una solución de uno o más monómeros polimerizables aniómicamente en un disolvente y el inicio de la polimerización de los monómeros con el iniciador de alquil litio.

Los copolímeros preferentemente comprenden

20

- de 99,8 a 30 por ciento en peso de unidades derivadas de dieno,
- de 0 a 60 por ciento en peso de unidades derivadas de hidrocarburo aromático de monovinilo, y
- de 0,5 a 2% por ciento en peso de unidades derivadas del derivado de estireno de la presente invención.

25 Los copolímeros descritos de acuerdo con la presente invención normalmente tienen un contenido de 1,2-microestructura en un rango de desde 5% hasta 100%, preferentemente de desde 10% hasta 90% y mucho más preferentemente de desde 20% hasta 80%, en base al contenido de dieno.

Para obtener una estructura aleatoria del copolímero y/o para aumentar el contenido de la estructura de vinilo, especialmente cuando se usan monómeros de estireno y butadieno, un modificador puede agregarse opcionalmente a la polimerización con el uso entre 0 y 90 o más equivalentes molares por equivalente de litio. La cantidad específica depende del tipo de modificador y de la cantidad de vinilo deseado, el nivel de estireno empleado y la temperatura de la polimerización.

30

35 Para iniciar la polimerización, el disolvente y todos los monómeros se cargan al reactor, a lo cual le sigue la incorporación del modificador. Después de la estabilización del rango de temperatura, debe agregarse iniciador. La mezcla de la reacción debe agitarse. La reacción debe llevarse a cabo en condiciones anhidras, anaeróbicas. La reacción puede llevarse a cabo durante alrededor de 0,1 hasta 24 horas, dependiendo de la temperatura, del peso molecular del producto deseado, y del modificador usado. El (co)polímero resultante se somete de manera adicional a las etapas 2 y 3, como se indica más abajo.

40

#### Etapa 2 – Acoplamiento

El acoplamiento normalmente se realiza mediante la incorporación de un agente de acoplamiento seleccionado al sistema de (co)polímeros que resulta de la Etapa 1, en condiciones similares o cercanas a las condiciones de polimerización descritas más arriba.

45

Debe observarse que, de acuerdo con la presente invención, la fracción de cadenas (co)poliméricas acopladas variarán de 15 a 75%, lo cual se logra mediante la incorporación controlada del agente de acoplamiento, en la cantidad requerida para unir la porción deseada de las cadenas (co)poliméricas. La cantidad exacta del agente de acoplamiento se calcula en base al grupo funcional teórico y a la fracción de acoplamiento requerida.

50

El grupo funcional del agente de acoplamiento debe comprenderse como el número teórico de extremos de cadena vivos que pueden sufrir una reacción con el agente de acoplamiento específico.

55

#### Etapa 3 – Funcionalización

En esta etapa, el agente de funcionalización responsable de la formación de interacciones fuertes con rellenos, tales como sílice o negro de carbón, se agrega a la solución (co)polimérica, proporcionando de esta manera el (co)polímero final.

60

Cualquier compuesto que contenga al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en azufre, oxígeno, silicio y nitrógeno y que sea reactivo hacia la cadena polimérica viva puede usarse como compuesto de terminación funcional.

5 La cantidad de agente de funcionalización usado depende de su funcionalidad (es decir, del número de grupos capaces de formar uniones con las cadenas poliméricas vivas) y la cantidad de cadenas poliméricas vivas. Una persona capacitada en la técnica conoce bien que el caso de los agentes de funcionalización que llevan un grupo funcional superior a 1, la cantidad controlada de manera exacta de agente de acoplamiento usado permite influir en forma adicional en las propiedades del (co)polímero y es decir, introducir acoplamiento adicional. Una cantidad preferida de agente de funcionalización está comprendida en el rango de desde 0,01 a 10 mol por 1 mol de extremos de cadena  
10 viva, más preferentemente se usa de 0,1 mol a 1 mol por 1 mol de extremos de cadena viva, para obtener la viscosidad de Mooney deseada.

Luego de la incorporación del agente de funcionalización, pueden agregarse de ser necesario antioxidantes y/o alcoholes para detener la reacción de polimerización.

15 La presente invención se describe específicamente a continuación por medio de los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se restringe bajo ningún concepto a estos ejemplos.

## EJEMPLOS

20 Con el propósito de proporcionar más detalles sobre la síntesis y sobre las propiedades de los elastómeros preparados de acuerdo con la presente invención, los copolímeros de estireno-butadieno funcionalizados con micro y macro estructura exactamente controladas y con grupos funcionales de varios tipos, se describen en los ejemplos 2-4 a continuación, y se comparan con el copolímero no funcionalizado como descrito en el Ejemplo 1. "Partes por cien de goma", "phr" y "%" se basan en la masa, a menos que se especifique de otro modo. Los métodos de medición y los  
25 métodos de evaluación de las propiedades se muestran a continuación.

### Polimerización

#### 30 Etapa de inertización:

Se agregó cicloxano (1.200 g) a un reactor de dos litros purgado con nitrógeno y se trató con 1 gramo de solución de n-butil litio 1,6 M en ciclohexano. La solución se calentó hasta 70°C y se agitó vigorosamente durante 10 minutos para realizar la limpieza y la inertización del reactor. Luego de eso, se extrajo el disolvente por medio de una válvula de  
35 drenaje y el nitrógeno se purgó nuevamente.

#### Síntesis del precursor iniciador de vinilbencilamina

La 1-(4-etenilbencil)pirrolidina (EPP) se sintetizó de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente US 5.015.551  
40 A.

#### Ejemplo 1 (muestra de referencia)

Se agregó cicloxano (820 g) al reactor de dos litros inerte, seguido de la incorporación de estireno (31 g) y de 1,3-butadieno (117 g). Se retiró el inhibidor de estireno y de 1,3-butadieno. Luego, se agregó tetrametiletilendiamina (TMEDA, 2,21 mmol), para proporcionar la incorporación aleatoria del monómero de estireno y para aumentar el contenido de vinilo de las unidades de butadieno. La solución dentro del reactor se calentó hasta 60°C y se agitó de manera continua durante todo el proceso. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se agregó n-butil litio (0,045 mmol) para realizar la desactivación de las impurezas residuales. Luego, se agregó n-butil litio (0,845 mmol) para  
50 iniciar el proceso de polimerización. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 60 minutos. Después de este tiempo, se agregó tetracloruro de silicio ( $5,25 \times 10^{-5}$  mol) a la solución polimérica como agente de acoplamiento. El acoplamiento se realizó durante 5 minutos. La solución de reacción se terminó con el uso de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno (1 mmol) y se estabilizó rápidamente mediante la incorporación de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (a 1,0 phr de polímero). La solución polimérica se trató con isopropanol, y ocurrió la  
55 precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

#### Ejemplo 2

Se agregó ciclohexano (820 g) al reactor inerte de dos litros, seguido de la incorporación de estireno (31 g), 1-[[N,N-bis(trimetilsililamina)](dimetilsilil)]-2-[(4-vinilfenil)dimetilsilil]etano (3,4 g) y 1,3-butadieno (117 g). Se retiró el inhibidor de estireno y de 1,3-butadieno. Luego, se agregó tetrametiletilendiamina (TMEDA, 2,21 mmol), para proporcionar la

incorporación aleatoria del monómero de estireno y para aumentar el contenido de vinilo de las unidades de butadieno. La solución dentro del reactor se calentó hasta 60°C y se agitó de manera continua durante todo el proceso. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se agregó n-butil litio (0,045 mmol) para realizar la desactivación de las impurezas residuales. Luego, se agregó n-butil litio (0,84 mmol) para iniciar el proceso de polimerización. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 60 minutos. Después de este tiempo, se agregó tetracloruro de silicio ( $6,30 \times 10^{-5}$  mol) a la solución polimérica como agente de acoplamiento. El acoplamiento se realizó durante 5 minutos. La solución de reacción se terminó con el uso de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno (1 mmol) y se estabilizó rápidamente mediante la incorporación de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (a 1,0 phr de polímero). La solución polimérica se trató con isopropanol, y ocurrió la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

### Ejemplo 3

Se agregó ciclohexano (820 g) al reactor inerte de dos litros, seguido de la incorporación de estireno (31 g), 1-[[N,N-bis(trimetilsililamina))(dimetilsilil)]-2-[(4-vinilfenil)dimetilsilil]etano (3,4 g) y 1,3-butadieno (117 g). Se retiró el inhibidor de estireno y de 1,3-butadieno. Luego, se agregó tetrametiletilendiamina (TMEDA, 2,21 mmol) como randomizador de estireno y para aumentar el contenido de vinilo de las unidades que contribuyeron al butadieno. La solución dentro del reactor se calentó hasta 60°C y se agitó de manera continua durante todo el proceso. Cuando se alcanzó la temperatura, se agregó n-butil litio (0,045 mmol) al reactor para realizar la desactivación de las impurezas residuales. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 60 minutos. La funcionalización se realizó con el uso de un derivado alcoxisilano, y (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) (1,26 mmol) se agregó a la solución polimérica. La funcionalización se llevó a cabo durante 20 minutos a 60°C. La solución de reacción se terminó con el uso de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno (1 mmol) y se estabilizó rápidamente mediante la incorporación de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (a 1,0 phr de polímero). La solución polimérica se trató con isopropanol, y ocurrió la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

### Ejemplo 4 (polimerización continua)

El copolímero de butadieno-estireno se preparó en una cadena continua de dos reactores de 600 litros de capacidad cada uno, donde cada reactor estaba equipado con un agitador de paleta triple. La velocidad de la agitación fue de 30-50 rpm y el factor de relleno al nivel de 50%. En el primer reactor, se administraron dosis de hexano, estireno, butadieno y 1-[[N,N-bis(trimetilsililamina))(dimetilsilil)]-2-[(4-vinilfenil)dimetilsilil]etano (como solución en hexano), con caudales de flujo de 200,00 kg/h, 8,00 kg/h, 35,00 kg/h, y 0,32 kg/h, respectivamente. El caudal de flujo de n-butil litio (n-BuLi, como solución en hexano) fue de 0,08 kg/h, y el caudal de flujo de 1-(4-etenilbencil)pirrolidina (como solución en hexano) fue de 0,30 kg/h. Los chorros de n-BuLi y EBP se mezclaron en el caño, antes de ingresar al reactor y el tiempo de contacto fue de alrededor de 5 min. La temperatura en los reactores se mantuvo constante a 80°C. Para obtener goma  $\omega$ -funcionalizada, se agregó (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) en la salida del reactor, en la entrada de la mezcladora dinámica provista de un agitador controlado a una velocidad de rotación de 500 rpm, en una proporción de GPTMS/ n-BuLi activo = 1,30. La reacción de funcionalización se realizó a 80°C. Luego de 5 minutos, se agregó 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (1,0 phr) como antioxidante. Los polímeros se recuperaron mediante una operación de recuperación convencional con el uso de desprendimiento por vapor del disolvente, se secaron en un sistema de deshidratación del tipo tornillo a 70°C, y luego se secó durante 40 minutos en la secadora.

### 45 Caracterización

#### *Contenido de vinilo (%)*

Determinado por  $^1\text{H-NRM}$  a 600 MHz, en base a BS ISO 21561:2005

50

#### *Contenido de estireno adherido (%)*

Determinado por  $^1\text{H-NRM}$  a 600 MHz, en base a BS ISO 21561:2005

### 55 *Determinación del peso molecular*

Se realizó cromatografía por permeación de geles por medio de múltiples columnas del Polymer Standards Services PSS (con columna guía) con el uso de THF como eluyente y para la preparación de las muestras. Se llevaron a cabo mediciones de difracción de la luz del láser desde múltiples ángulos con el uso del detector de difracción de luz Wyatt Technologies Dawn Heleos II, detector DAD (PDA) Agilent 1260 Infinity UV-VIS y detector del índice refractivo Agilent 1260 Infinity.

*Temperatura de transición del vidrio(°C)*

Determinada en base a PN-EN ISO 11357-1:2009

5

*Viscosidad de Mooney (ML 1+4/100°C)*

Determinada en base a ASTM D 1646-07, con el uso de un rotor L en las condiciones de precalentamiento = 1 minuto, tiempo operativo del rotor = 4 minutos y temperatura = 100°C

10

*Características de vulcanización*

Determinadas en base a ASTM D6204, con el uso del analizador de procesamiento de goma RPA 2000 Alpha Technologies, tiempo operativo = 30 minutos, y temperatura = 170°C

15

*Evaluación y medición de las propiedades de la composición de la goma*

Una composición de goma vulcanizada se preparó con el uso de un polímero obtenido en cada uno de los Ejemplos, y se midió para los siguientes parámetros experimentales.

20

i) *Anticipadores de neumáticos (tan δ a 60°C, tan δ a 0°C, tan δ a -10°C, J'' at 30°C)*

Una composición de goma vulcanizado se usó como muestra experimental y se midió para determinar este parámetro, con el uso de un analizador mecánico dinámico (DMA 450+ MetraviB) en un modo de cizallamiento en las condiciones de cepa de tensión = 2%, frecuencia = 10 Hz, en el rango de temperatura de desde -70 hasta 70°C, con una tasa de calentamiento de 2,5 K/min.

25

ii) *Resiliencia al rebote*

30 Determinada en base a ISO 4662

La Tabla 1 muestra los resultados de la caracterización para las cuatro muestras sintetizadas para este estudio.

**Tabla 1**

Ejemplo	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Contenido de vinilo [%] <sup>1</sup>	Contenido de estireno [%]	Mooney	Tg [°C]
<b>1 (ref.)</b>	223.000	323.000	1,44	61,90	20,45	60,4	-26,8
<b>2</b>	222.000	397.000	1,78	61,90	21,20	56,2	-25,4
<b>3</b>	221.000	316.000	1,43	61,70	21,15	59,7	-25,4
<b>4</b>	246.000	387.000	1,57	58,57	21,65	66,7	-27,0

35 <sup>1</sup> En base al contenido de 1,3-butadieno

**Formación de compuestos**

Con el uso de cada una de las gomas obtenidas en los Ejemplos 2 y 3 y de la Muestra de referencia 1, se realizó la formación de compuestos de acuerdo con la "receta para la formación de compuestos de la composición de goma" que se muestra en la Tabla 2. Los compuestos se mezclaron en dos etapas en el tipo de Banbury de mezcladores internos (350E Brabender GmbH & Co. KG): etapa 1 en la línea de mezclado blanca, etapa 2 en la negra. El tiempo de acondicionamiento entre las etapas 1 y 2 fue de 24 horas. En la tercera etapa, los agentes de vulcanización se mezclaron en el compuesto en un molino de dos rodillos a 50°C. El tiempo de acondicionamiento entre las etapas 2 y 3 fue de 4 horas. Luego, cada composición de goma no vulcanizada se vulcanizó a 170°C, durante T<sub>95+1,5</sub> minutos (en base a los resultados de RPA), para obtener las composiciones de goma (composiciones vulcanizadas). Cada composición de goma vulcanizada se evaluó y se midió para determinar las propiedades de tensión mencionadas más arriba, los anticipadores de neumáticos y la resiliencia al rebote. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

40

45

Tabla 2

Componente	phr
SBR	75
Goma de polibutadieno <sup>1</sup>	25
Sílice <sup>2</sup>	80
Negro carbono <sup>3</sup>	10
Ácido esteárico	2
Óxido de zinc	3
Extendedor de aceite <sup>4</sup>	37,5
6PPD <sup>5</sup>	2
Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro <sup>6</sup>	6,4
N-ter-butil-2-benzotiazol sulfenamida <sup>7</sup>	1,7
1,3-Difenilguanidina <sup>8</sup>	2
Azufre	1,5

<sup>1</sup> Synteca 44, un producto de Synthos

<sup>2</sup> Zeosil 1165MP, un producto de Solvay

<sup>3</sup> ISAF-N234, un producto de Cabot corporation

<sup>4</sup> VivaTec 500, un producto de Klaus Dahleke KG

<sup>5</sup> VULKANOX 4020/LG, un producto de Lanxess

<sup>6</sup> Si 69, un producto de Evonik

<sup>7</sup> LUVOMAXX TBBS, un producto de Lehmann & Voss & Co. KG

<sup>8</sup> DENAX, un producto de Draslovka a.s.

10

Tabla 3

Ejemplo	Resiliencia al rebote, [%]	Anticipadores de neumáticos			
		tan $\delta$ (60°C) <sup>1</sup>	tan $\delta$ , (0°C) <sup>2</sup>	tan $\delta$ , (-10°C) <sup>3</sup>	J'' (30°C) <sup>4</sup> , [Pa <sup>-1</sup> ]
1 (ref.)	32,68	0,1716	0,5108	0,6540	4,44·10 <sup>-8</sup>
2	35,68	0,1418	0,6564	0,7547	5,66·10 <sup>-8</sup>
3	37,92	0,1310	0,6761	0,7958	5,78·10 <sup>-8</sup>
4	37,96	0,1640	0,6049	0,8048	7,08·10 <sup>-8</sup>

<sup>1</sup> Resistencia al rodado (es mejor si es más baja)

<sup>2</sup> Tracción en húmedo (es mejor si es más alta)

<sup>3</sup> Tracción sobre hielo (es mejor si es más alta)

15 <sup>4</sup> Tracción en seco (es mejor si es más alta)

20 Resulta evidente a partir de estos resultados que en una mezcla de sílice, según se juzga en base a las propiedades en el estado vulcanizado, la SSBR 3 de acuerdo con la invención imparte a la correspondiente composición de goma 3 propiedades de refuerzo que son superiores a las obtenidas con la SSBR 1 de control y con la otra SBR 2 de acuerdo con la invención. Más aún, los datos de la Tabla 3 muestran que la SSBR 4 obtenidos en una polimerización continua tiene mejores propiedades de refuerzo en comparación con la SSBR 1 de control.

25 Además, los anticipadores de neumáticos de la composición de goma 3 de acuerdo con la invención se mejoran con relación a la composición de goma de control 1 y de las composiciones de goma 2 y 4 de acuerdo con la invención. Más aún, dichos anticipadores de neumáticos se mejoran para la composición de goma 2 de acuerdo con la invención

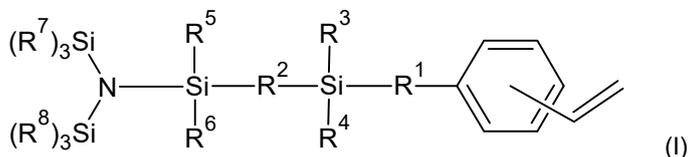
con relación a la composición de goma de control 1. Además, los anticipadores de neumáticos se mejoran para la composición de goma 4 de acuerdo con la invención con relación a la composición de goma de control 1 y además las propiedades de tracción en hielo y de tracción en seco se mejoran con relación a las de la composición de goma 1, 2 y 3.

5

Ciertas formas de realización representativas y ciertos detalles se han mostrado con el objetivo de ilustrar la presente invención, resultará evidente para aquellas personas con experiencia en esta técnica que pueden realizarse varios cambios y varias modificaciones sin alejarse del alcance de la presente invención, cuyo alcance se define mediante las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. El uso de un derivado de estireno de la fórmula (I)



donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan y representan un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

- 10 a) una unión simple;  
 b)  $-(CH_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12;  
 c)  $-(CH_2CH_2Y)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 d)  $-CH_2-(CH_2CH_2Y)_n-CH_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 15 e)  $-(CH_2CH_2NR)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 f)  $-CH_2-(CH_2CH_2NR)_n-CH_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que  
 20 contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 g)  $-(CH_2SiR_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 h)  $-CH_2-(CH_2SiR_2)_n-CH_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente  
 25 un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 i)  $-(OSiR_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y  
 30 j)  $-CH_2-(OSiR_2)_n-CH_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos  
 35 de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden ser iguales o diferentes y cada R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono, en la producción de un copolímero elastomérico.

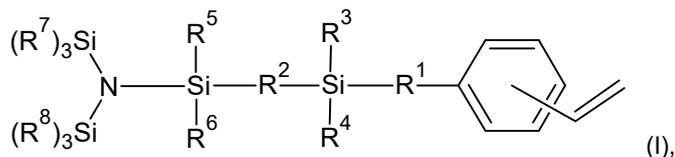
40

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero comprenda, además de las unidades derivadas del derivado de estireno de la fórmula (I), unidades derivadas de uno o más monómeros de dieno y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromáticos.

45 preferentemente donde el monómero dieno es un monómero dieno conjugado.

3. Un método para producir un copolímero elastomérico que comprende someter a

- uno o más monómeros de dieno,  
 50 - opcionalmente uno o más monómeros aromáticos de vinilo y  
 - uno o más derivados de estireno de la fórmula (I)



donde  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes y representan y representan un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

- 5
- una unión simple;
  - $-(CH_2)_n-$ , donde  $n$  representa un número entero de 1 a 12;
  - $-(CH_2CH_2Y)_n-$ , donde  $n$  representa un número entero de 1 a 12, e  $Y$  puede ser independientemente oxígeno o azufre;
  - $-(CH_2-(CH_2CH_2Y)_n-CH_2-$ , donde  $n$  representa un número entero de 1 a 12, e  $Y$  puede ser independientemente oxígeno o azufre;
  - $-(CH_2CH_2NR)_n-$ , donde  $n$  representa un número entero de 1 a 12, y  $R$  puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
  - $-(CH_2-(CH_2CH_2NR)_n-CH_2-$ , donde  $n$  representa un número entero de 1 a 12, y  $R$  puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
  - $-(CH_2SiR_2)_n-$ , donde  $n$  representa un número entero de 1 a 12, y  $R$  puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
  - $-(CH_2-(CH_2SiR_2)_n-CH_2-$ , donde  $n$  representa un número entero de 1 a 12, y  $R$  puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
  - $-(OSiR_2)_n-$ , donde  $n$  representa un número entero de 1 a 12, y  $R$  puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y
  - $-(CH_2-(OSiR_2)_n-CH_2-$ , donde  $n$  representa un número entero de 1 a 12, y  $R$  puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

30 donde  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

$R^7$  y  $R^8$  pueden ser iguales o diferentes y cada  $R^7$  y  $R^8$  representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono,

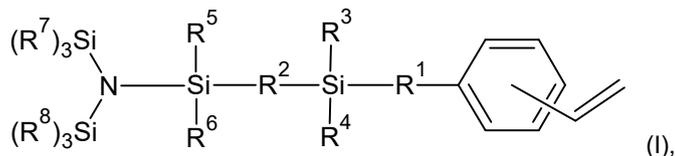
35 a condiciones de polimerización aniónicas,

preferentemente donde la polimerización se realiza en partidas o de manera continua.

40 4. Un copolímero elastomérico caracterizado porque comprende unidades de repetición que derivan de

- 20% en peso a 99,95% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómero(s) de dieno;
- 0% en peso a 60% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros aromáticos de vinilo; y
- 0,05% en peso a 50% en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de fórmula (I)

45



donde  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes y representan y representan un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

- 50 a) una unión simple;

- b)  $-(CH_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12;
- c)  $-(CH_2CH_2Y)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- d)  $-CH_2-(CH_2CH_2Y)_n-CH_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- 5 e)  $-(CH_2CH_2NR)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
- f)  $-CH_2-(CH_2CH_2NR)_n-CH_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
- 10 g)  $-(CH_2SiR_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
- h)  $-CH_2-(CH_2SiR_2)_n-CH_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
- 15 i)  $-(OSiR_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y
- 20 j)  $-CH_2-(OSiR_2)_n-CH_2-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

donde  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

$R^7$  y  $R^8$  pueden ser iguales o diferentes y cada  $R^7$  y  $R^8$  representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono.

- 30 5. El copolímero elastomérico de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el monómero de dieno es un monómero de dieno conjugado,

preferentemente donde el monómero de dieno conjugado se selecciona de 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, y 4,5-dietil-1,3-octadieno.

más preferentemente donde el monómero de dieno conjugado se selecciona de 1,3-butadieno e isopreno,

en particular donde el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno.

- 40 6. El copolímero elastomérico de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la cantidad de A) monómeros de dieno conjugados es de 40 a 90% en peso, en peso del copolímero, preferentemente 50 a 90% en peso, en peso del copolímero, en particular 60 a 90% en peso, en peso del copolímero.

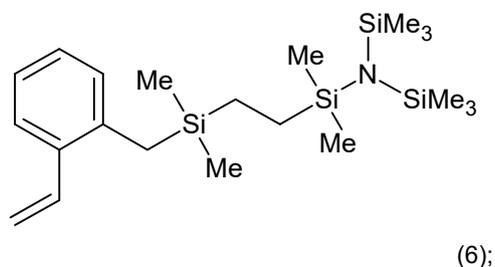
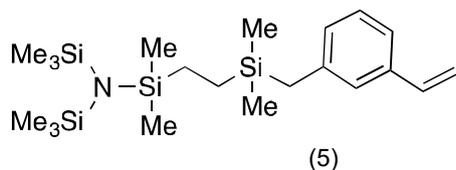
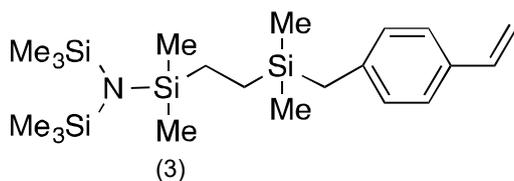
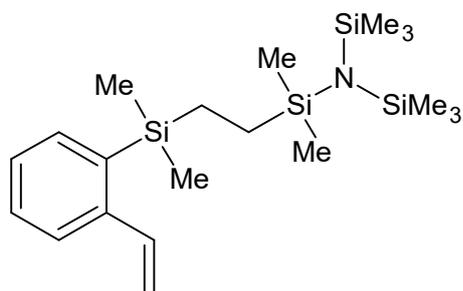
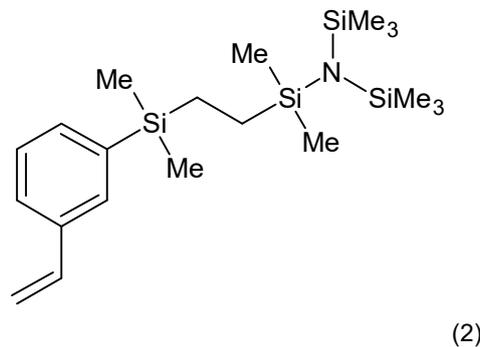
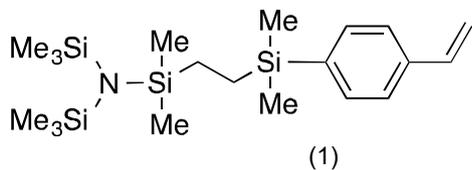
- 45 7. El copolímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 6, caracterizado porque el monómero aromáticos de vinilo se selecciona de n estireno, 1-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-dodecilestireno, 3-metil-5-n-hexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 3,5-difenilestireno, 2,3,4,5-tetraestireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno, 4-dodecil-2-vinilnaftaleno y  $\alpha$ -metilestireno,

- 50 preferentemente donde el monómero aromáticos de vinilo se selecciona de estireno, 3-metilestireno y  $\alpha$ -metilestireno, en particular donde el monómero aromático de vinilo es estireno.

- 55 8. El copolímero elastomérico de acuerdo con la cualquiera de las reivindicaciones 7 a 7, caracterizado porque la cantidad de B) monómeros aromáticos de vinilo es de 10 a 60% en peso, en peso del copolímero, preferentemente 10 a 50% en peso, en peso del copolímero, en particular 20 a 50% en peso, en peso del copolímero.

9. El copolímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 caracterizado porque  $R^2$  del derivado de estireno de la fórmula (I) es  $(CH_2)_2$ ;

- 60 preferentemente donde el derivado de estireno selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (3), (4), (5), y (6)



más preferentemente donde el derivado de estireno de fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (4) y (5);

15 mucho más preferentemente donde el derivado de estireno de fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (4) y (5).

10. El copolímero elastomérico de acuerdo con la cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, caracterizado porque la cantidad de C) es de 0,05 a 50% en peso, en peso del copolímero, preferentemente 0,2 a 10% en peso, en peso del copolímero, en particular 0,5 a 2% en peso, en peso del copolímero.

11. El copolímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, caracterizado porque el copolímero comprende unidades que tienen una estructura de estrella y se producen mediante la reacción del copolímero lineal vivo terminado con metal con uno o más agentes de acoplamiento.

25 12. El copolímero elastomérico de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de haluro de estaño,

preferentemente donde el agente de acoplamiento de haluro de estaño es tetracloruro de estaño.

13. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de haluro de silicio,

5

preferentemente, donde el agente de acoplamiento de haluro de silicio se selecciona de tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrafluoruro de silicio, tetrayoduro de silicio, hexaclorodisilano, hexabromodisilano, hexafluorodisilano, hexayododisilano, octaclorotrisilano, octabromotrisilano, octafluorotrisilano, octayodotrisilano, hexaclorodisiloxano, 2,2,4,4,6,6-hexafluoro-2,4,6-trisilaheptano, 1,2,3,4,5,6-hexakis[2-(metildiclorosilil)etil]benceno y

10 haluros de alquil silicio de la fórmula general (III)



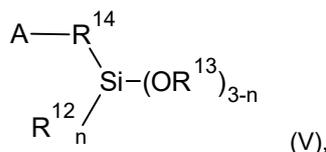
15 donde  $R^9$  es un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; n es un número entero de 0 a 2; y X puede ser un átomo de cloro, de bromo, de flúor o de yodo.

14. El copolímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque la fracción de unidades que tienen estructura de estrella está comprendida entre 15 y 75%, en peso del

20 copolímero.

15. El copolímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 14, caracterizado porque una o más fracciones reactivas hacia la superficie de sílice están presentes, preferentemente donde la fracción deriva de las unidas de la fórmula general (IV) o (V)

25



30 donde, en la fórmula general (IV),  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son cada uno independientemente un grupo hidrocarburo monovalente alifático que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono; n es un número entero de 0 a 2; cuando hay una pluralidad de  $OR^{11}$ s, la pluralidad de  $OR^{11}$  puede ser igual o diferente entre sí; y no hay protones activos en la molécula, y

35 donde, en la fórmula general (V), A es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en epoxi, tioepoxi, isocianato, imina, amina terciaria cíclica, amina terciaria acíclica, piridina, silazano y disulfuro;  $R^{14}$  es un enlace simple o un grupo hidrocarburo divalente;  $R^{12}$  y  $R^{13}$  son cada uno en forma independiente un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene 6 a 18 átomos de carbono; b es un número entero de 0 a 2; cuando

40 hay una pluralidad de  $OR^{13}$ , la pluralidad de  $OR^{13}$  pueden ser iguales o diferentes unos de otros; y no hay protón activo en la molécula.

16. Un método para preparar una goma caracterizado porque comprende vulcanizar un copolímero elastomérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15 en presencia de uno o más agentes de

45 vulcanización.

17. Una goma susceptible de obtenerse de acuerdo con el método de la reivindicación 16.

18. Una composición de goma caracterizada porque comprende x) un componente de goma que comprende

50 la goma de acuerdo con la reivindicación 17.

19. La composición de goma de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizada porque comprende, además, y) uno o más rellenos,

55 preferentemente donde el relleno se selecciona del grupo que consiste en sílice y negro de carbón,

preferentemente donde la composición de goma comprende y) tanto sílice como negro de carbón.

20. La composición de goma de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizada porque la cantidad de componente de relleno y) es de 10 a 150 partes en pasa con relación a 100 partes en masa del componente de goma x) (phr),

preferentemente donde la cantidad de componente y) es de 20 a 140 phr,

más preferentemente donde la cantidad de componente y) es de 30 a 130 phr.

10

21. La composición de goma de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20 caracterizada porque el componente de goma x) también comprende uno o más polímeros de goma adicionales.

22. La composición de goma de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizada porque el polímero de gama adicional se selecciona del grupo que consiste en goma natural, goma de isopreno sintético, goma de butadieno, goma de estireno-butadieno, goma de copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina, goma de copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno, goma de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, goma de cloropreno y goma de butilo halogenado.

23. Un componente de neumático caracterizado porque comprende la composición de neumático de la reivindicación 22,

20

preferentemente donde el componente del neumático es una banda de rodamiento de neumático.

24. Un neumático caracterizado porque comprende el componente del neumático de la reivindicación 23.