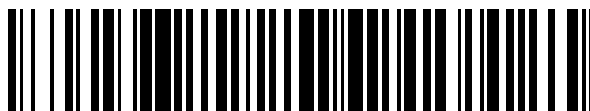


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 773**

51 Int. Cl.:

C08C 19/00 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01)
C08G 69/20 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2014** **PCT/EP2014/065027**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016** **WO16008507**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2014** **E 14746974 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018** **EP 3169712**

54 Título: **Compuestos de diarileteno sustituidos con aminosililo para polimerización aniónica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RÖSSLE, MICHAEL;
DÖRING, CHRISTIAN;
THIELE, SVEN;
HEIDENREICH, DANIEL;
SCHÜBEL, NADINE y
JACOBI, CHRISTIANE

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 700 773 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

Compuestos de diarileteno sustituidos con aminosililo para polimerización aniónica

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a compuestos de diarileteno sustituidos con aminosililo que pueden usarse como monómeros modificadores en una polimerización aniónica, como modificadores de extremos de cadena y como precursores de iniciadores de la polimerización para uso en la polimerización aniónica. La invención también se refiere a polímeros, incluyendo polímeros modificados (modificados en los extremos de la cadena o en la cadena principal), preparados con los compuestos novedosos, como monómeros modificadores y/o precursores de iniciador, y a composiciones de polímero fabricadas a partir de los mismos. Asimismo, la invención se refiere al uso de estas composiciones en la preparación de composiciones vulcanizadas y artículos preparados a partir de las mismas. Las composiciones de polímero son útiles en la preparación de composiciones elastoméricas vulcanizadas y, por lo tanto, entrecruzadas que tienen una pérdida de histéresis relativamente baja, buenas propiedades de agarre y alta resistencia a la abrasión. Tales composiciones son útiles en muchos artículos, incluyendo bandas de rodadura de neumáticos con baja acumulación de calor, resistencia a la rodadura baja y resistencia a la abrasión alta, en combinación con un buen equilibrio de otras propiedades físicas y químicas deseables, por ejemplo, agarre en mojado, agarre en hielo, resistencia a la tracción y excelente procesabilidad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El aumento de los precios del petróleo y la legislación nacional, que requiere la reducción de emisiones de dióxido de carbono en la automoción, fuerzan a los productores de neumáticos y caucho a producir neumáticos de «bajo consumo de combustible» y, por tanto, que permiten el ahorro de combustible. Una estrategia general para obtener neumáticos de bajo consumo de combustible es producir formulaciones de neumáticos que tengan una pérdida de histéresis reducida. Una fuente principal de histéresis en los polímeros elastoméricos vulcanizados se atribuye a los extremos libres de las cadenas de polímero, es decir, la sección de la cadena de polímero elastomérico entre el último enlace cruzado y el extremo de la cadena de polímero. Este extremo libre del polímero no participa en el proceso recuperable elásticamente eficiente y, como consecuencia, la energía transmitida a esta sección del polímero se pierde. La energía disipada conduce a 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 carga en la composición de polímero elastomérico vulcanizado. La histéresis de una composición de polímero elastomérico entrecruzado está relacionada con su valor $\tan \delta$ a 60 °C (véase la norma ISO 4664-1:2005; Caucho, vulcanizado o termoplástico. Determinación de propiedades dinámicas. Parte 1: Directrices generales). En general, se prefieren composiciones de polímero elastomérico vulcanizado que tengan valores de $\tan \delta$ a 60 °C relativamente bajos, ya que tienen una pérdida de histéresis inferior. En el producto de neumático final, esto se traduce en una resistencia a la rodadura inferior y un mayor ahorro de combustible.

En general, se acepta que se pueda fabricar un neumático con resistencia a la rodadura inferior a expensas del deterioro de las propiedades de agarre en mojado. Por ejemplo, en una solución aleatoria de caucho de estireno-butadieno (SSBR aleatoria), la concentración de la unidad de poliestireno se reduce con respecto a la concentración de la unidad de polibutadieno totales, y la concentración de la unidad de 1,2-polibutadieno se mantiene constante, la temperatura de transición vítrea del SSBR se reduce y, como consecuencia, tanto $\tan \delta$ a 60 °C como $\tan \delta$ a 0 °C se reducen, lo que corresponde, en general, a una mejor resistencia a la rodadura y un deterioro del comportamiento de agarre en mojado del neumático. De forma similar, si en una SSBR aleatoria, la concentración de la unidad de 1,2-polibutadieno se reduce con respecto a la concentración de la unidad de polibutadieno total, y la concentración de la unidad de poliestireno se mantiene constante, la temperatura de transición vítrea del SSBR se reduce y, como consecuencia, tanto $\tan \delta$ a 60 °C como $\tan \delta$ a 0 °C se reducen, lo que corresponde, en general, a una mejor resistencia a la rodadura y un deterioro del comportamiento de agarre en mojado del neumático. Por consiguiente, cuando se evalúa el comportamiento del vulcanizado de caucho correctamente, se deben monitorizar tanto la resistencia a la rodadura, relacionada con $\tan \delta$ a 60 °C, como el agarre en mojado, relacionada con $\tan \delta$ a 0 °C, junto con la acumulación de calor del neumático.

Hirao y col., Prog. Polym. Sci. 30 (2005) 111-182, describen la construcción de polímeros multifuncionalizados, polímeros ramificados estrella y polímeros ramificados dendríticos.

El documento WO 2011/002830 A2 describe polímeros funcionalizados y sus correspondientes vulcanizados, donde los polímeros funcionalizados se obtienen haciendo reaccionar un polímero que comprende un extremo de cadena activo con compuestos de 1,1-difeniletileno específicos.

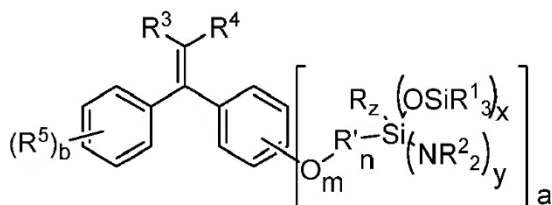
M. Kubo y col., *Macromolecules* 2003, 36, 9264-2966 describen la síntesis de poli(ácido acrílico) cíclico y poliacrilato de potasio cíclico.

- 5 J. Kim y col. en «Functional Polymers», ACS Symposium Series, 1998, 704, 85-95 describen la síntesis aniónica de macromonómeros que llevan grupos amino usando derivados del difeniletileno.

Hay una necesidad de polímeros, incluyendo polímeros modificados, que se puedan usar para optimizar aún más las propiedades dinámicas de vulcanizados que contienen sílice y negro de humo, incluyendo la pérdida de histéresis
 10 baja y resistencia a la abrasión alta, en lo que respecta a un alto agarre en mojado, baja resistencia a la rodadura y alta resistencia a la abrasión en neumáticos. Además, hay una necesidad de reducir aún más la acumulación de calor del vulcanizado durante su exposición térmica bajo esfuerzo mecánico. Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

15 RESUMEN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un compuesto de la Fórmula 1 siguiente:



Fórmula 1

20 donde

cada R se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, donde R puede estar conectado a uno de los dos anillos de benceno de la Fórmula 1 para formar un anillo junto con el átomo de Si del grupo aminosililo; R' es un grupo metileno;

cada R¹ se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido;

cada R² se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, donde los grupos R² pueden estar conectados entre sí para formar un anillo junto con el átomo de nitrógeno unido al Si;

R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y vinilo;

cada R⁵ se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo alquiltio C₁-C₆, y un grupo amina que lleva dos sustituyentes seleccionados independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₆ y un grupo sililo que lleva tres sustituyentes seleccionados independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₆ y un grupo fenilo;

a ≥ 1; b ≥ 0; a + b ≤ 10;

m = 0 o 1;

40 n = 0 a 12;

x = 0, 1 o 2; y = 1, 2 o 3; z = 0, 1 o 2; x + y + z = 3; o x + y + z = 2 cuando el átomo de silicio del grupo aminosililo está unido dos veces a los anillos de benceno a través de grupos R' o enlaces sencillos;

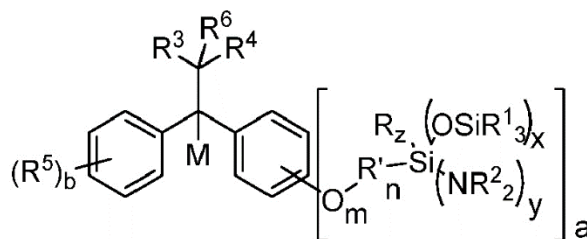
con la condición de que, cuando m = 1, entonces n = 1 a 12, y cuando m = n = 0, entonces, x = 1 o 2.

donde el uno o más grupos aminosililo pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno, los grupos aminosililo plurales pueden ser diferentes entre sí, y el uno o más grupos R⁵ pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno. El número de átomos de carbono especificado para un «grupo orgánico» o un «grupo hidrocarburo» no incluye los de cualquiera de los sustituyentes opcionales.

El compuesto de Fórmula 1 se puede usar como un monómero modificador en una polimerización aniónica y como
 50 un precursor para un iniciador de la polimerización.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un iniciador de la polimerización de la Fórmula 2

siguiente:



Fórmula 2

5 donde

cada R se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, donde R puede estar conectado a uno de los dos anillos de benceno de la Fórmula 1 para formar un anillo junto con el átomo de Si del grupo aminosililo; R' es un grupo

10 metileno;

cada R¹ se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido;

cada R² se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, donde los grupos R² pueden estar conectados entre sí para

15 formar un anillo junto con el átomo de nitrógeno unido al Si;

R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y vinilo;

cada R⁵ se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo alquiltio C₁-C₆, y un grupo amina que lleva dos sustituyentes seleccionados independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₆ y un grupo

20 sililo que lleva tres sustituyentes seleccionados independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₆ y un grupo fenilo;

R⁶ se selecciona de entre alquilo C₁-C₆, fenilo y bencilo;

M es un metal alcalino seleccionado de entre litio, sodio y potasio;

a ≥ 1; b ≥ 0; a + b ≤ 10;

25 m = 0 o 1;

n = 0 a 12;

x = 0, 1 o 2; y = 1, 2 o 3; z = 0, 1 o 2; x + y + z = 3; o x + y + z = 2 cuando el átomo de silicio del grupo aminosililo está unido dos veces a los anillos de benceno a través de grupos R' o enlaces sencillos;

con la condición de que, cuando m = 1, entonces n = 1 a 12 y, cuando m = n = 0, entonces, x = 1 o 2; donde el uno o

30 más grupos aminosililo pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno, los grupos aminosililo plurales pueden ser diferentes entre sí, y el uno o más grupos R⁵ pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno. El número de átomos de carbono indicado para un «grupo orgánico» o un «grupo hidrocarburo» no incluye los de cualquiera de los sustituyentes opcionales.

35 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para fabricar el iniciador de la polimerización de Fórmula 2 como se ha definido en el segundo aspecto de la invención, que comprende la etapa de hacer reaccionar (i) un compuesto de Fórmula 1 como se ha definido en el primer aspecto de la invención con (ii) al menos un compuesto de la Fórmula 3 siguiente:

40

R⁶M

Fórmula 3

donde R⁶ y M son como se ha definido para la Fórmula 2 en el segundo aspecto de la invención.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un polímero, incluyendo un polímero modificado, que es el producto

45 de la reacción de

i) un iniciador de la polimerización de Fórmula 2 y

ii) uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, o

50 i') un iniciador de la polimerización distinto del de Fórmula 2,

ii') uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más

monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, y
 iii') un compuesto de Fórmula 1 que se usa como agente modificador de la cadena principal y/o agente modificador de extremos de cadena.

5 En un quinto aspecto, la invención proporciona un procedimiento para fabricar el polímero de la invención, incluyendo el polímero modificado, que comprende la etapa de hacer reaccionar

i) un iniciador de la polimerización de Fórmula 2 y

ii) uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más

10 monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, o

i') un iniciador de la polimerización distinto del de Fórmula 2,

ii') uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, y

15 de extremos de cadena.
 iii') un compuesto de Fórmula 1 que se usa como agente modificador de la cadena principal y/o agente modificador de extremos de cadena.

En un sexto aspecto, la invención proporciona una primera composición de polímero que comprende el polímero de la invención, incluyendo el polímero modificado, y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden al, o se forman como consecuencia del, procedimiento de polimerización usado para
 20 fabricar el polímero y (ii) componentes que permanecen tras la eliminación de disolvente del procedimiento de polimerización. Los componentes que se añaden al procedimiento de polimerización incluyen, en particular, aceites (aceites diluyentes), estabilizantes y polímeros adicionales.

En un séptimo aspecto, la invención proporciona una segunda composición de polímero que comprende el polímero de la invención, incluyendo el polímero modificado, y una o más cargas. La segunda composición de polímero es el
 25 resultado del mezclado mecánico del polímero de la invención, incluyendo el polímero modificado, como se obtiene tras la eliminación de disolvente del procedimiento de polimerización, y una o más cargas y componentes opcionales adicionales.

30 La primera y segunda composiciones de polímero pueden comprender opcionalmente además al menos un agente vulcanizante.

En un octavo aspecto, la invención proporciona una composición de polímero vulcanizado, que se obtiene vulcanizando la primera o la segunda composición de polímero, que comprende al menos un agente vulcanizante.
 35

En un noveno aspecto, la invención proporciona un procedimiento para fabricar la composición de polímero vulcanizado del séptimo aspecto, que comprende la etapa de vulcanizar la primera o segunda composición de polímero, que comprende al menos un agente vulcanizante.

40 En un décimo aspecto, la invención proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de polímero vulcanizado de la invención. El artículo puede ser, por ejemplo, un neumático, una banda de rodadura de neumático, una pared lateral de neumático, una pieza de automóvil, un componente del calzado, una bola de golf, un cinturón, una junta estática, una junta dinámica o una manguera.

45 De acuerdo con la invención, se encontró que el iniciador de la polimerización de Fórmula 2 de la presente invención es capaz de proporcionar un polímero, tal como SSBR, que presenta una acumulación de calor reducida, mejor tan δ a 60 °C (resistencia a la rodadura) y mejor resistencia a la abrasión, en combinación con una viscosidad de Mooney (CML1-4) baja cuando se usa en una composición de polímero con carga de sílice, es decir, un equilibrio beneficioso de mejoras de tan δ a baja y alta temperatura con tan solo un pequeño aumento de la viscosidad de Mooney para
 50 las composiciones de polímero con carga de sílice en comparación con la viscosidad de Mooney del polímero. Esto conduce a buenas propiedades de procesamiento. Por otra parte, se ha encontrado que el compuesto de Fórmula 1 se puede usar como un precursor de un iniciador de la polimerización como se describe en el presente documento, como un comonomero en una polimerización aniónica de dienos conjugados y/o monómeros de vinilo aromáticos, donde actúa como un monómero modificador, y como un agente modificador de extremos de cadena.

55

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Un grupo orgánico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono es un grupo hidrocarburo que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos (seleccionados de entre N, O y S) y que está unido a través de un átomo de carbono. Los
 60 grupos orgánicos como los representados por R, R¹ y R² en las Fórmulas 1 y 2 se seleccionan de entre un grupo

alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂. El grupo alifático puede ser lineal, ramificado o cíclico y puede ser saturado o insaturado, tal como un grupo alquilo o un grupo alquenilo. El grupo aromático puede ser aromático homocíclico o aromático heterocíclico. El grupo alifático lineal puede ser un grupo alifático C₁-C₁₂ lineal y se ejemplifica mediante metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo y n-dodecilo, vinilo, propenilo y butenilo. El grupo alifático ramificado puede ser un grupo alifático C₃-C₁₂ ramificado y se ejemplifica mediante i-propilo, terc-butilo, sec-butilo, isopentilo, neopentilo e isohexilo, isopropenilo e isoprenilo. El grupo alifático cíclico puede ser un grupo alifático C₃-C₁₂ cíclico y se ejemplifica mediante ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo y cicloheptenilo. El grupo aromático homocíclico puede ser un grupo aromático C₆-C₁₂ homocíclico y se ejemplifica mediante fenilo y naftilo. El grupo aromático heterocíclico puede ser un grupo aromático C₃-C₁₂ heterocíclico y se ejemplifica mediante tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, furanilo, tiofenilo, pirazinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirrolilo, piridinilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzofuranilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinoxalinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido, indolilo, quinolinilo, isoquinolinilo y fenazinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido.

Un grupo orgánico y un grupo hidrocarburo como se definen en el presente documento pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes, que pueden ser los mismos o diferentes. Los sustituyentes opcionales ejemplares para el grupo orgánico y el grupo hidrocarburo son un grupo alquilo C₁-C₁₂, un grupo arilo C₆-C₁₂, un grupo heteroarilo C₄-C₁₂, grupo alcoxi C₁-C₆, grupo alquiltio C₁-C₆, un grupo di(alquil C₁-C₆)amino, un grupo difenilamino, un grupo di(alquil C₁-C₆)fosfino, un grupo difenilfosfina, un grupo ariloxi C₆-C₁₂, un grupo arilitio C₆-C₁₂, un grupo tri(alquil C₁-C₆)sililo, un grupo tri(aril C₆-C₁₂)sililo y un grupo tri(alquil C₁-C₆ y aril C₆-C₁₂ mezclados)sililo.

DIARILETENO SUSTITUIDO CON AMINOSILO

El compuesto del primer aspecto de la invención es un diarileteno sustituido con aminosililo de Fórmula 1 como se ha definido anteriormente. Se caracteriza por un enlace olefínico en conjugación con dos anillos de benceno y por uno o más grupos aminosililo específicos unidos a uno cualquiera de los dos anillos de benceno.

Haciendo reaccionar el compuesto del primer aspecto de la invención con un compuesto organometálico R⁶M de Fórmula 3, es posible producir el compuesto (iniciador de la polimerización) de Fórmula 2 de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

En una realización, cada R se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄, alquilarilo C₇ y arilo C₆.

En una realización, n y m son cada uno 0, es decir, el átomo de Si del grupo aminosililo está unido directamente al anillo de benceno. En otra realización, R' es metileno, m es 0 y n es 3, es decir, el átomo de Si del grupo aminosililo está unido al anillo de benceno a través de un grupo n-propilo (-CH₂CH₂CH₂-).

En una realización, cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆ y arilo C₆-C₁₀.

En una realización, cada R² se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₈ y arilo C₇-C₈.

En una realización, R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, metilo y vinilo y más preferiblemente son ambos hidrógeno.

En una realización, cada R⁵ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅, alquilarilo C₇-C₁₂ y arilo C₆-C₁₂ lineal o ramificado, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅, alquilarilo C₇ y arilo C₆, más preferiblemente se selecciona independientemente de alquilo C₁-C₅.

El compuesto de diarileteno sustituido con aminosililo de Fórmula 1 contiene al menos un grupo aminosililo en uno de los anillos de benceno (a ≥ 1, y ≥ 1). En una realización preferida, a es 1. En otra realización preferida, el compuesto de Fórmula 1 no contiene un grupo R⁵ (b = 0). El grupo que conecta el sustituyente aminosililo y el anillo de benceno puede ser un enlace sencillo (m = n = 0) o una cadena de alquilo que tenga hasta 12 átomos de carbono (R' = metileno, m = 0 y n = 1-12), preferiblemente un enlace sencillo o una cadena de n-propilo (es decir, m = n = 0, o R' = metileno y m = 0 y n = 3). En el caso de que n sea al menos 1, el sustituyente aminosililo está desacoplado electrónicamente del sistema aromático del anillo de benceno, lo que puede mejorar la estabilidad del anión formado

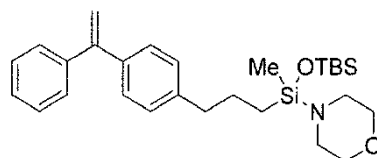
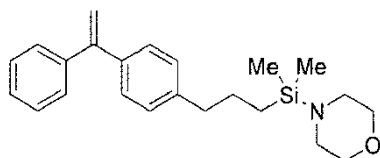
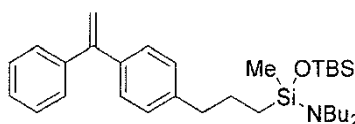
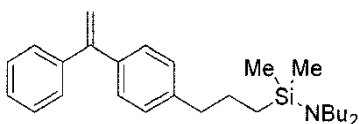
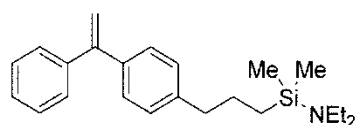
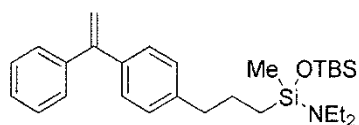
en el compuesto de Fórmula 2 y puede reducir la influencia del grupo aminosililo sobre la cinética de polimerización. Cuando $m = n = 0$, entonces el grupo aminosililo lleva al menos un grupo siloxi ($x = 1$ o 2). En este caso, es preferible que $a = 1$, $b = 0$, $x = 1$ o 2 , $y = 1$ o 2 y $z = 0$ o 1 , e incluso es más preferible que $a = 1$ o 2 , $b = 0$, $x = 1$, $y = 1$ y $z = 1$.

5

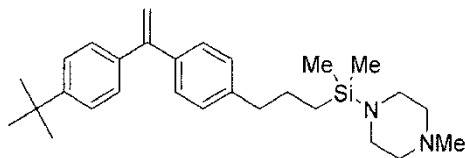
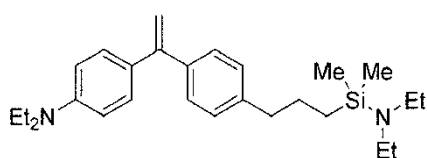
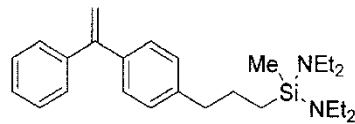
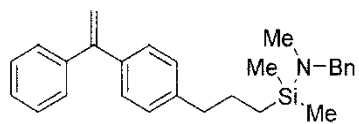
En una realización preferida del compuesto de Fórmula 1, cada R se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_5 y arilo C_6 , cada R^1 se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_4 y arilo C_6 , cada R^2 se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_8 y alquilarilo C_7-C_{10} , R^3 y R^4 son cada uno hidrógeno, cada R^5 se selecciona independientemente de entre alquilo C_1-C_4 , R' es metileno, $a = 1$ o 2 , $b = 0$ o 1 , $m = 0$, $n = 0, 1, 2$ o 3 ,
10 $x = 1$ o 2 , $y = 1$ o 2 y $z = 0$ o 1 .

Los compuestos de Fórmula 1 preferidos se ejemplifican mediante los siguientes:

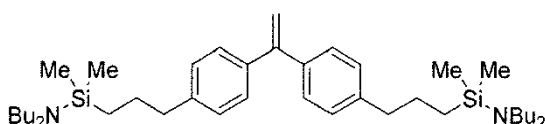
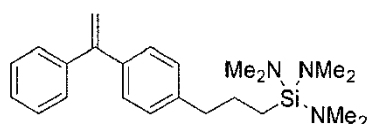
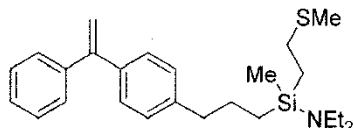
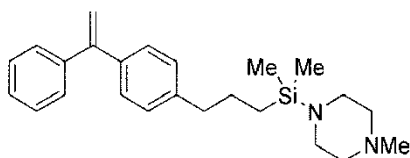
15

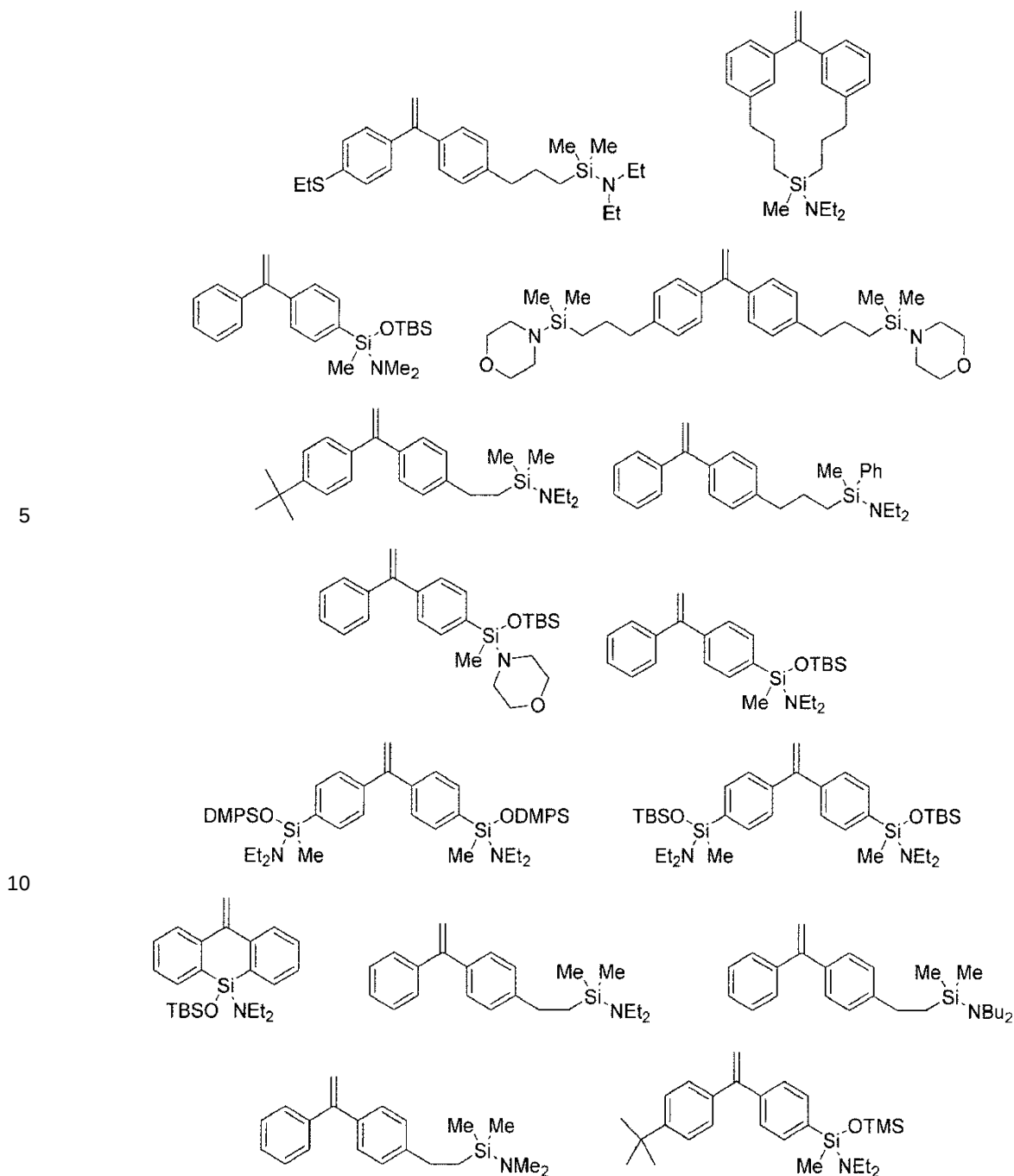


20



25





El iniciador de la polimerización del segundo aspecto de la invención es un compuesto de Fórmula 2 como se ha definido anteriormente. El iniciador de la polimerización de la invención está caracterizado por uno o más grupos aminosililo específicos unidos a uno o ambos anillos de benceno e incluye un átomo metálico M. El metal alcalino M normalmente formará un catión metálico y el electrón complementario (par de electrones) puede estar deslocalizado en los dos anillos de benceno.

En el iniciador de Fórmula 2, R, R', R¹, R², R³, R⁴, R⁵, a, b, m, n, x, y, y z y las realizaciones preferidas de los mismos se definen como para el compuesto de Fórmula 1 anterior.

R⁶ se selecciona de entre alquilo C₁-C₆, fenilo y bencilo y se selecciona preferiblemente de entre metilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo y fenilo, más preferiblemente n-butilo. M se selecciona de entre litio, sodio y potasio y es preferiblemente litio.

5 En una realización preferida del iniciador de Fórmula 2, cada R se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅ y arilo C₆, cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄ y arilo C₆, cada R² se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₈ y alquilarilo C₇-C₁₀, R³ y R⁴ son cada uno hidrógeno, cada R⁵ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄, R⁶ se selecciona de entre metilo, etilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, fenilo y bencilo, M es litio, a = 1 o 2, b = 0 o 1, m = 0 y R' es metileno y n = 1, 2 o 3, x = 0 o 1, y = 1 o 2 y z = 0 o 1.

Los iniciadores de Fórmula 2 preferidos se ejemplifican mediante los productos de la reacción de n-butililitio con los ejemplos (estructuras químicas) explícitos del compuesto de Fórmula 1 mostrado anteriormente.

15 PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR EL INICIADOR DE LA POLIMERIZACIÓN

Los iniciadores de la polimerización de Fórmula 2 de la invención se producen, como en el tercer aspecto de la invención, a partir de los compuestos de Fórmula 1 correspondientes que contienen un enlace olefínico en conjugación con dos anillos de benceno.

El procedimiento para fabricar el iniciador de la polimerización de Fórmula 2 comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto de Fórmula 1 con al menos un compuesto de Fórmula 3. La reacción se lleva a cabo normalmente en un disolvente orgánico o una mezcla de dos o más disolventes orgánicos que no desactivan el iniciador de la polimerización de Fórmula 2 cuando se usa posteriormente en el procedimiento de polimerización. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen disolventes de hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, ciclohexano, metilciclohexano, heptano, buteno, propeno, penteno, hexano, octano, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno. La reacción se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia adicional de bases de Lewis tales como trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), N,N'-dimetilpiperazina, tetrametiletilendiamina (TMEDA), éter dietílico, dioxano, éter dimetílico del etilenglicol (glyme), diglyme y éteres corona tales como 12-corona-4, 15-corona-5 y 18-corona-6.

La reacción se lleva a cabo normalmente en una relación de compuesto de Fórmula 3 a compuesto de Fórmula 1, en términos de equivalentes molares, de 0,5 a 4 (0,5:1 a 4:1), preferiblemente de 0,8 a 1,5 e incluso más preferiblemente de 0,9 a 1,1. La reacción se lleva a cabo normalmente durante un periodo de 2 segundos a 3 días, preferiblemente de 5 segundos a 2 días, incluso más preferiblemente de 10 segundos a 10 horas, a una temperatura que varía de -10 °C a 130 °C, preferiblemente de 0 °C a 100 °C e incluso más preferiblemente de 20 °C a 50 °C.

Para aumentar la estabilidad durante el almacenamiento (vida útil de almacenamiento) del iniciador de la polimerización, es posible poner en contacto la mezcla de reacción resultante que contiene el iniciador de la polimerización e incluye el metal M con una cantidad limitada de uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y compuestos de vinilo aromáticos, seleccionados preferiblemente de entre estireno, butadieno e isopreno. Con este fin, se usa debidamente una cantidad de hasta 1000 equivalentes, preferiblemente hasta 200 equivalentes, lo más preferiblemente hasta 75 equivalentes de monómero polimerizable por equivalente de metal alcalino.

POLÍMERO

El polímero del cuarto aspecto de la invención, incluyendo el polímero modificado, es el producto de la reacción de:

- 50 i) un iniciador de la polimerización de Fórmula 2 y
- ii) uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, o
- i') un iniciador de la polimerización distinto del de Fórmula 2,
- 55 ii') uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, y
- iii') un compuesto de Fórmula 1 que se usa como agente modificador de la cadena principal y/o agente modificador de extremos de cadena.

60 Un iniciador de la polimerización distinto del de Fórmula 2 puede ser cualquier iniciador para polimerización aniónica

conocido convencionalmente, tal como n-butilitio.

Generalmente, para producir un polímero de la invención, se puede usar uno o una mezcla de dos o más iniciadores de la polimerización de la invención o compuestos de Fórmula 1.

5

El iniciador de la polimerización de Fórmula 2 se puede hacer reaccionar con una fracción de la cantidad total de monómeros necesaria para fabricar el polímero deseado y, a continuación, se puede almacenar durante un periodo de tiempo, por ejemplo, de segundos a semanas, antes de hacerlo reaccionar adicionalmente con la cantidad restante de monómeros para completar el procedimiento de polimerización. En una realización, la fracción de la

10

cantidad total de monómeros es de 1 a 40 equivalentes de monómero con respecto a la cantidad de iniciador de la polimerización.

El polímero de la invención puede ser un polímero modificado que esté modificado terminalmente (en los extremos de cadena) y/o en la cadena principal. Para obtener un polímero modificado en la cadena principal, la polimerización

15

se lleva a cabo en presencia de uno o más agentes modificadores de la cadena principal, tales como un compuesto de Fórmula 1, que se añaden continuamente o intermitentemente a medida que avanza la polimerización. Para obtener un polímero modificado en los extremos de la cadena, se añaden uno o más agentes modificadores de extremos de cadena como se describen a continuación y que incluyen un compuesto de Fórmula 1 tras la reacción de polimerización.

20

Los restos resultantes del procedimiento de modificación de extremos de cadena usando agentes modificadores de extremos de cadena que tienen un grupo terminal trihidrocarbilsililo, incluyendo trialquilsililo, trialquilarilsililo y triarilsililo; grupo trihidrocarbilestannilo, incluyendo trialquilestannilo, trialquilarilestannilo y triarilestannilo; grupo dihidrocarbilsilendiilo, incluyendo dialquilsilendiilo, dialquilarilsilendiilo y diarilsilendiilo; o grupo dihidrocarbilestannendiilo, incluyendo dialquilestannendiilo, dialquilarilestannendiilo y diarilestannendiilo, se cree que funcionan como grupos protectores, que impiden una reacción posterior imprevista de la cadena de polímero. Tales grupos protectores pueden eliminarse mediante exposición a un compuesto que contenga un grupo hidroxilo (-OH) reactivo, tal como agua, alcoholes, ácidos aniónicos o ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácidos carboxílicos). Tales condiciones están presentes habitualmente durante la vulcanización. En aquellos casos donde el grupo terminal del agente modificador de extremos de cadena tenga enlaces sulfuro, la exposición a un grupo hidroxilo reactivo y la desprotección conducirán a la formación de un grupo tiol (-SH) desprotegido como grupo terminal de la cadena de polímero. En función de las condiciones de preparación del polímero modificado (p. ej., destilación al vapor), puede estar presente tanto el polímero modificado desprotegido como el modificado protegido.

35

Se cree que ciertos grupos terminales del polímero, tales como un grupo tiol desprotegido, son reactivos contra cargas tales como sílice y/o negro de humo, lo que puede conducir a una distribución más homogénea de la carga dentro de una composición de polímero.

40

El producto de reacción en forma de un polímero modificado en los extremos de la cadena contiene habitualmente grupos silanol y grupos alcoxisililo en una cantidad total de 0,0001 a 3,00 mmol/gramo de polímero, preferiblemente de 0,0005 a 1,8 mmol/gramo, más preferiblemente de 0,0010 a 1,0 mmol/gramo e incluso más preferiblemente de 0,0020 a 0,2 mmol/gramo.

45

El producto de reacción en forma de un polímero modificado en los extremos de la cadena contiene preferiblemente grupos sulfuro (en forma de grupos tiol y/o grupos protectores con enlaces sulfuro) en una cantidad total de 0,0001 a 0,80 mmol/gramo de polímero, preferiblemente de 0,0005 a 0,50 mmol/gramo, más preferiblemente de 0,0010 a 0,30 mmol/gramo e incluso más preferiblemente de 0,0020 a 0,20 mmol/gramo de polímero.

50

Para la mayoría de aplicaciones, el polímero de la invención es preferiblemente un homopolímero derivado de una diolefina conjugada, un copolímero derivado de dos o más diolefinas conjugadas o de una diolefina conjugada y un monómero de vinilo aromático, o un terpolímero de uno o dos tipos de diolefinas conjugadas con uno o dos tipos de compuestos de vinilo aromáticos. Los ejemplos de polímeros particularmente útiles incluyen homopolímeros de butadieno e isopreno y co- y terpolímeros aleatorios o de bloque de butadieno, isopreno y estireno, especialmente

55

un copolímero aleatorio de butadieno con isopreno y un copolímero aleatorio o de bloque de butadieno con estireno.

Aunque no hay limitaciones específicas en lo que respecta a la cantidad de monómero de vinilo aromático usado en el polímero, para la mayoría de aplicaciones, los monómeros de vinilo aromáticos representan del 1 al 60 %, preferiblemente del 2 al 55 % y más preferiblemente del 5 al 50 % en peso, con respecto al peso total del polímero.

60

Una cantidad inferior al 2 % en peso puede conducir a un deterioro del equilibrio entre resistencia a la rodadura,

- deslizamiento en mojado y resistencia a la abrasión y a resistencia a la tracción reducida, mientras que una cantidad superior al 60 % en peso puede conducir a mayor pérdida de histéresis. El polímero puede ser un copolímero de bloque o aleatorio de un monómero de vinilo aromático, y preferiblemente un 40 % en peso o más de las unidades de monómero de vinilo aromático están conectadas individualmente, y un 10 % en peso o menos son «bloques»
- 5 poliméricos de ocho o más monómeros de vinilo aromáticos conectados sucesivamente (la longitud de las unidades de vinilo aromáticas conectadas sucesivamente se puede medir mediante un procedimiento de ozonólisis-cromatografía de filtración en gel desarrollado por Tanaka y col. (Polymer, Vol. 22, pág. 1721-1723 (1981)). Los copolímeros fuera de este intervalo tienden a presentar mayor pérdida de histéresis.
- 10 Aunque no hay limitaciones específicas en lo que respecta al contenido de enlaces 1,2- y/o enlaces 3,4- (en lo sucesivo denominado «contenido de enlace vinílico») de la parte de diolefina conjugada del polímero, para la mayoría de aplicaciones, el contenido de enlace vinílico es inferior al 90 % en peso, en particular, preferiblemente inferior al 80 % en peso (con respecto al peso total del polímero). Si el contenido de vinilo del polímero supera el 90 % en peso, el producto resultante puede presentar resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión
- 15 deterioradas y una pérdida de histéresis relativamente grande.

MONÓMEROS

- Los monómeros usados en la preparación del polímero de la invención son uno o más monómeros polimerizables
- 20 seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos. Además, y opcionalmente, se pueden usar uno o más comonómeros.

- Los dienos conjugados adecuados incluyen dienos conjugados tales como 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-
- 25 heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno y 1,3-ciclooctadieno y una combinación de dos o más de los mismos. 1,3-butadieno e isopreno son los dienos conjugados preferidos, y 1,3-butadieno es uno particularmente preferido.

- Los compuestos de vinilo aromáticos adecuados incluyen estireno, estireno sustituido con alquilo C₁₋₄, tal como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno y estilbino, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencildimetilamina, éter (4-vinilbencil)dimetilaminoetilico, N,N-dimetilaminoetilestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina y compuestos de Fórmula 1 y una combinación de dos o
- 30 más compuestos vinílicos aromáticos. El estireno es un compuesto de vinilo aromático particularmente preferido.

- Además de los dienos conjugados y compuestos de vinilo aromáticos mencionados anteriormente, es posible hacer uso de uno o más comonómeros seleccionados de entre olefinas y diolefinas no conjugadas, tales como α -olefinas C₂-C₂₀ y diolefinas C₄-C₂₀ no conjugadas, especialmente norbornadieno, etilidennorborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno y divinilbenceno, incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Los divinilbencenos, en particular, actuarán como agente ramificador. Asimismo, pueden usarse
- 40 uno o más compuestos de Fórmula 1 como comonómeros para la modificación de la cadena principal del polímero.

- En una realización, la cantidad de divinilbenceno, incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, es del 1 % molar o inferior (con respecto a la cantidad molar total de los monómeros usados para fabricar el polímero). En otra realización, la cantidad de compuestos de Fórmula 1 es del 5 % molar o inferior,
- 45 preferiblemente inferior al 1 % molar.

AGENTES MODIFICADORES DE EXTREMOS DE CADENA

- Se pueden usar uno o más agentes modificadores de extremos de cadena en la reacción de polimerización de la presente invención para controlar adicionalmente las propiedades del polímero haciendo reaccionar los extremos
- 50 terminales de las cadenas de polímero del polímero de la invención. Generalmente, se pueden usar agentes modificadores de extremos de cadena en omega de silano-sulfuro de acuerdo con se desvela en los documentos WO 2007/047943, WO 2009/148932, US 6.229.036, US 2013/0131263 y EP 2 085 419 para este fin. Otros agentes modificadores de extremos de cadena adecuados para su uso en la presente invención son los descritos en el
- 55 documento WO 2014/040640 y los modificadores de silano-sulfuro descritos en el documento WO 2014/040639. Asimismo, de acuerdo con la presente invención, también es posible hacer uso de uno o más compuestos de Fórmula 1 como agente modificador de extremos de cadena.

- Los agentes modificadores de extremos de cadena se pueden añadir intermitentemente (a intervalos regulares o
- 60 irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero preferiblemente se añaden a una tasa de conversión de

la polimerización superior al 80 por ciento y más preferiblemente a una tasa de conversión superior al 90 por ciento. Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de cadena del polímero no se han terminado antes de la reacción con el agente modificador de extremos de cadena; es decir, están presentes extremos de cadena de polímero vivos y son capaces de reaccionar con el agente modificador.

5

AGENTES ALEATORIZANTES

Se pueden añadir opcionalmente compuestos aleatorizantes, como se conocen convencionalmente en la técnica (también conocidos como compuestos coordinadores polares), con el fin de ajustar la microestructura (es decir, el contenido de enlaces vinílicos) de la parte de dieno conjugado del polímero, o para ajustar la distribución de la composición de cualquier monómero de vinilo aromático y de los enlaces vinílicos en la cadena de polímero. Se puede usar una combinación de dos o más compuestos aleatorizantes. Los compuestos aleatorizantes útiles en la invención se ejemplifican generalmente mediante compuestos de base de Lewis. Las bases de Lewis adecuadas para su uso en la presente invención son, por ejemplo, compuestos de éter tales como dietil éter, di-n-butil éter, dietil éter del etilenglicol, dibutil éter del etilenglicol, dimetil éter del dietilenglicol, dimetil éter del propilenglicol, dietil éter del propilenglicol, dibutil éter del propilenglicol, éteres (alquil C₁-C₈) tetrahidrofurílicos (incluyendo éter metiltetrahidrofurílico, éter etiltetrahidrofurílico, éter propiltetrahidrofurílico, éter butiltetrahidrofurílico, éter hexiltetrahidrofurílico y éter octiltetrahidrofurílico), tetrahidrofurano, 2,2-(bistetrahidrofurfuril)propano, bistetrahidrofurfurilformal, éter metílico del alcohol tetrahidrofurfurílico, éter etílico del alcohol tetrahidrofurfurílico, 20 butílico del alcohol tetrahidrofurfurílico, α-metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano, y aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, dipiperidinoetano, éter metílico de la N,N-dietiletanolamina, éter etílico de la N,N-dietiletanolamina, N,N-dietiletanolamina y dimetil-N,N-tetrahidrofurfurilamina. Se pueden añadir alcoholatos de Na y K para aumentar la velocidad de reacción. Los ejemplos de compuestos aleatorizantes se identifican en el documento WO 2009/148932. El compuesto 25 aleatorizante se añadirá habitualmente en una relación molar de compuesto aleatorizante a compuesto iniciador de 0,012:1 a 10:1, preferiblemente de 0,1:1 a 8:1 y más preferiblemente de 0,25:1 a aproximadamente 6:1.

AGENTES DE ACOPLAMIENTO

30 Para controlar adicionalmente el peso molecular del polímero y las propiedades del polímero, se puede usar un agente de acoplamiento («agente de conexión») como componente adicional en el procedimiento de la invención. Un agente de acoplamiento reducirá la pérdida de histéresis reduciendo el número de extremos de cadena libres del polímero elastomérico y/o reduciendo la viscosidad de la solución de polímero, en comparación con las macromoléculas de polímero lineal esencialmente no acopladas de idéntico peso molecular. Los agentes de 35 acoplamiento tales como el tetracloruro de estaño pueden funcionalizar el extremo de cadena del polímero y reaccionar con componentes de una composición elastomérica, por ejemplo, con una carga o con partes insaturadas de un polímero. Los agentes de acoplamiento ejemplares se describen en los documentos US 3.281.383, US 3.244.664 y US 3.692.874 (p. ej., tetraclorosilano); US 3.978.103, US 4.048.206, US 4.474.908 y US 6.777.569 (mercaptosilanos bloqueados); US 3.078.254 (hidrocarburo sustituido con múltiples halógenos, tal 40 como 1,3,5-tri(bromometil)benceno); US 4.616.069 (compuesto de estaño y compuesto de amino o amina orgánico); y US 2005/0124740. Generalmente, el agente modificador de extremos de cadena se añade antes, durante o después de la adición del agente de acoplamiento, y la reacción de modificación se lleva a cabo preferiblemente después de la adición del agente de acoplamiento. La cantidad total de agentes de acoplamiento usada afectará a la viscosidad de Mooney del polímero acoplado y está habitualmente en el intervalo de 0,001 a 4,5 45 miliequivalentes por 100 gramos del polímero elastomérico, por ejemplo, de 0,01 a aproximadamente 1,5 miliequivalentes por 100 gramos de polímero.

PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR POLÍMERO

50 El procedimiento para fabricar el polímero de acuerdo con el quinto aspecto de la invención comprende las etapas de hacer reaccionar

- i) un iniciador de la polimerización de Fórmula 2 y
- ii) uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, o
- 55 i') un iniciador de la polimerización distinto del de Fórmula 2,
- ii') uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, y
- iii') un compuesto de Fórmula 1 que se usa como agente modificador de la cadena principal y/o agente modificador 60 de extremos de cadena.

Un iniciador de la polimerización distinto del de Fórmula 2 puede ser cualquier iniciador para polimerización aniónica conocido convencionalmente, tal como n-butilitio.

- 5 En una realización preferida, el procedimiento para fabricar el polímero modificado comprende las etapas de
 en primer lugar, hacer reaccionar un iniciador de la polimerización de Fórmula 2 con uno o más monómeros
 polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables
 seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos formando, por tanto, un polímero aniónico vivo, y
 hacer reaccionar adicionalmente el polímero aniónico vivo con un agente modificador de extremos de cadena como
 10 se ha descrito anteriormente formando, por tanto, un polímero modificado en los extremos de la cadena.

El procedimiento para fabricar el polímero se lleva a cabo convencionalmente en un disolvente de polimerización en
 forma de una polimerización en solución, donde el polímero formado es sustancialmente soluble en la mezcla de
 reacción, o en forma de una polimerización en suspensión/slurry, donde el polímero formado es sustancialmente
 15 insoluble en el medio de reacción. Los disolventes de polimerización adecuados incluyen disolventes alifáticos no
 polares y aromáticos no polares, preferiblemente hexano, heptano, butano, pentano, isopar, ciclohexano, tolueno y
 benceno. La polimerización en solución normalmente tiene lugar a presiones inferiores, preferiblemente por debajo
 de 10 MPa, preferiblemente en un intervalo de temperatura de 0 a 120 °C. La polimerización se realiza generalmente
 en condiciones de polimerización por lotes, continua o semicontinua.

20 La información aplicable de forma general acerca de las tecnologías de polimerización que incluyen compuestos
 iniciadores de la polimerización; compuestos coordinadores polares y acelerantes, cada uno de ellos para aumentar
 la reactividad del iniciador, para disponer aleatoriamente las unidades de 1,2-polibutadieno o 1,2-poliisopreno o 3,4-
 poliisopreno introducidas en el polímero; las cantidades de cada compuesto; el uno o más monómeros y las
 25 condiciones de proceso adecuadas se describen en el documento WO 2009/148932.

COMPOSICIONES DE POLÍMERO

La primera composición de polímero de acuerdo con el sexto aspecto de la invención comprende el polímero de la
 30 invención, incluyendo el polímero modificado, y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i)
 componentes que se añaden al, o se forman como consecuencia del, procedimiento de polimerización usado para
 fabricar el polímero y (ii) componentes que permanecen tras la eliminación de disolvente del procedimiento de
 polimerización. Generalmente, la primera composición de polímero es el resultado libre de disolvente del
 procedimiento para fabricar el polímero, que comprende además componentes seleccionados de entre aceites
 35 (aceites diluyentes), estabilizantes y polímeros adicionales (no inventivos). Los aceites adecuados son como se
 definen en el presente documento. Los polímeros adicionales pueden fabricarse por separado, por ejemplo, en un
 reactor de polimerización diferente, en solución y pueden añadirse al reactor antes de la finalización del
 procedimiento de fabricación de polímero para el polímero.

40 En la primera composición, el polímero presente está compuesto preferiblemente por al menos un 15 % en peso del
 polímero como se ha obtenido en la reacción de polimerización, más preferiblemente al menos un 30 % en peso e
 incluso más preferiblemente al menos un 45 % en peso. La cantidad restante de polímero está compuesta por los
 polímeros adicionales mencionados anteriormente. Los ejemplos de polímeros adecuados se identifican en el
 documento WO 2009/148932 e incluyen preferiblemente copolímero de estireno-butadieno, cauchos naturales
 45 poliisopreno y polibutadieno. Es deseable que tales polímeros adicionales tengan una viscosidad de Mooney (ML 1 +
 4, 100 °C, como se mide conforme a la norma ASTM D1646 (2004)), en el intervalo de 20 a 150, preferiblemente de
 30 a 100.

La segunda composición de polímero de acuerdo con el séptimo aspecto de la invención comprende el polímero de
 50 la invención, incluyendo el polímero modificado, y una o más cargas. La segunda composición de polímero es
 habitualmente el resultado de un procedimiento de mezclado mecánico que implica al polímero de la invención y una
 o más cargas. Habitualmente incluye componentes que se añaden a, y se mezclan mecánicamente con, el polímero
 o la primera composición de polímero.

55 La primera y segunda composiciones de polímero pueden comprender opcionalmente además al menos un agente
 vulcanizante como se define más adelante.

La segunda composición de polímero que comprende cargas puede prepararse amasando la primera composición de
 polímero, que comprende opcionalmente uno o más componentes seleccionados de entre aceites, estabilizantes y
 60 polímeros adicionales, y una o más cargas en una amasadora de 140 a 180 °C.

Como alternativa, la segunda composición de polímero puede prepararse amasando la primera composición de polímero y una o más cargas en una amasadora de 140 a 180 °C para formar una segunda composición «en primera fase». La formación de la segunda composición «en primera fase» puede implicar una o más etapas de mezclado, preferiblemente de 2 a 7 etapas de mezclado. Tras su enfriamiento, se añaden agentes vulcanizantes tales como azufre, acelerantes de la vulcanización, opcionalmente óxido de zinc y similares a la segunda composición «en primera fase» y la segunda composición «en segunda fase» resultante se mezcla usando un mezclador interno tipo Banbury o rotores engranados o un molino de cilindros abierto para obtener la forma deseada.

10 ACEITES

Se pueden usar uno o más aceites, incluyendo polímeros líquidos, en combinación con el polímero no entrecruzado para reducir la viscosidad o los valores de Mooney o para mejorar la procesabilidad de la primera composición de polímero y diversas propiedades de comportamiento de las segundas composiciones de polímero (vulcanizado).

Se pueden añadir aceites y polímeros líquidos al polímero antes del final del procedimiento de preparación del polímero y en forma de un componente independiente del procedimiento de preparación de la primera o segunda composición de polímero de acuerdo con las presentes enseñanzas. Para consultar ejemplos representativos y la clasificación de los aceites, véanse los documentos WO 2009/148932 y US 2005/0159513. Para saber más acerca de los polímeros líquidos, véanse los ejemplos de los documentos US 8030406 B2 y US 7868081 B2. Los aceites ejemplares incluyen, por ejemplo, aceites diluyentes convencionalmente conocidos tales como aceites diluyentes aromáticos, nafténicos y parafínicos, por ejemplo, MES (solvente de extracción suave), TDAE (extracto aromático destilado y tratado), aceites de caucho a líquido (RTL), aceites de biomasa a líquido (BTL), facticios, resinas diluyentes o polímeros líquidos (tales como BR líquido) que tienen un peso molecular medio (determinado mediante CFG de acuerdo con la norma BS ISO 11344:2004) de 500 a 20 000 g/mol. Además, se pueden usar aceites nativos, incluyendo aceites vegetales, como aceites diluyentes. Los aceites representativos también incluyen variaciones funcionalizadas de estos aceites, particularmente aceites epoxidizados o hidroxilados. Los aceites pueden contener concentraciones variables de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos y pueden tener temperaturas de transición vítrea diferentes.

Las composiciones de polímero pueden contener uno o más aceites en una cantidad total de 0 a 70 phr, preferiblemente de 0,1 a 60 phr, más preferiblemente de 0,1 a 50 phr. Cuando se usan polímeros líquidos como aceites diluyentes en las composiciones de polímero de la presente invención, no se toman en cuenta cuando se calcula la composición de la matriz polimérica.

AUXILIARES DE PROCESAMIENTO

Se pueden añadir auxiliares de procesamiento a la primera composición de polímero. Normalmente, se añaden para reducir la viscosidad. Como resultado, el periodo de mezclado se reduce y/o el número de etapas de mezclado se reduce y, por consiguiente, se consume menos energía y/o se consigue un rendimiento superior en el curso del procedimiento de extrusión del compuesto de caucho. Los auxiliares de procesamiento representativos se describen en el documento 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). Los ejemplos de auxiliares de procesamiento representativos incluyen, en particular:

(A) ácidos grasos, incluyendo ácido oleico, prioleno, pristereno y ácido esteárico;

(B) sales de ácidos grasos, incluyendo 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 dispersantes, incluyendo 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 dispersantes para cargas blancas muy activas, incluyendo Struktol W33 y WB42.

CARGAS

La segunda composición de la invención comprende una o más cargas, que sirven como agentes de refuerzo. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen negro de humo (incluyendo negro de humo electroconductor), nanotubos de carbono (NTC) (incluyendo NTC discretos, fibras de carbono huecas (FCH) y NTC modificados que llevan uno o más

grupos funcionales, tales como grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y carbonilo), grafito, grafeno (incluyendo láminas de grafeno discretas), sílice, carga de fase dual carbono-sílice, arcillas (silicatos estratificados, incluyendo nanoarcilla y organoarcilla exfoliada) carbonato de calcio, carbonato de magnesio, lignina, cargas amorfas, tales como cargas a base de partículas de vidrio, cargas a base de almidón, y combinaciones de las mismas. Ejemplos adicionales de cargas adecuadas se describen en el documento WO 2009/148932.

Los ejemplos de negro de humo adecuado incluyen el fabricado convencionalmente mediante un procedimiento en horno, por ejemplo, que tenga una superficie específica de adsorción de nitrógeno de 50-200 m²/g y una absorción de aceite DBP de 80-200 ml/100 gramos, tal como negro de humo de la clase FEF, HAF, ISAF o SAF, y negro de humo electroconductor. En algunas realizaciones, se usa negro de humo de alto grado de aglomeración. El negro de humo se usa habitualmente en una cantidad de 2 a 100 partes en peso, o de 5 a 100 partes en peso, o de 10 a 100 partes en peso, o de 10 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

Los ejemplos de cargas de sílice adecuadas incluyen sílice de procesamiento en húmedo, sílice de procesamiento en seco y sílice de tipo silicato sintética. La sílice con un diámetro de partícula pequeño y una superficie grande presenta un alto efecto de refuerzo. La sílice de diámetro pequeño y alto grado de aglomeración (es decir, que tiene una superficie grande y alta capacidad de absorción de aceite) presenta una excelente dispersibilidad en la composición de polímero, lo que deriva en una procesabilidad superior. Un diámetro de partícula de sílice promedio en términos de diámetro de partícula primario puede ser de 5 a 60 nm, o de 10 a 35 nm. La superficie específica de las partículas de sílice (medida mediante el procedimiento BET) puede ser de 35 a 300 m²/g. La sílice se usa habitualmente en una cantidad de 10 a 100 partes en peso, o de 30 a 100 partes en peso, o de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

Las cargas de sílice se pueden usar en combinación con otras cargas, incluyendo negro de humo, nanotubos de carbono, carga de fase dual carbono-silicio, grafeno, grafito, arcilla, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y combinaciones de las mismas.

El negro de humo y la sílice se pueden añadir juntos, en cuyo caso, la cantidad total de negro de humo y sílice es de 30 a 100 partes en peso o de 30 a 95 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total.

La carga de fase dual carbono-silicio denominada negro de humo recubierto de sílice se fabrica recubriendo con sílice sobre la superficie del negro de humo y se comercializa bajo la marca comercial CRX2000, CRX2002 o CRX2006 (productos de Cabot Co.). La carga de fase dual carbono-silicio se añade en las mismas cantidades que se han descrito anteriormente con respecto a la sílice.

AGENTES DE ACOPLAMIENTO DE SILANO

En algunas realizaciones, se añade un agente de acoplamiento de silano (usado para la compatibilización de polímero y cargas) a la composición que comprende el polímero de la invención y sílice, silicato estratificado (tal como magadiita) o carga de fase dual carbono-sílice. La cantidad habitual de un agente de acoplamiento de silano añadida es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en peso y, en algunas realizaciones, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 partes en peso por 100 partes en peso de la cantidad total de sílice y/o carga de fase dual 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, incluyendo Si230 ((EtO)₃Si(CH₂)₃Cl), Si225 ((EtO)₃SiCH=CH₂), A189 ((EtO)₃Si(CH₂)₃SH), [(EtO)₃Si(CH₂)₃S_x(CH₂)₃Si(OEt)₃] con x = 3,75 (Si69) o 2,35 (Si75), Si264 ((EtO)₃Si(CH₂)₃SCN) y Si363 ((EtO)Si((CH₂-CH₂-O)₅(CH₂)₁₂CH₃)₂(CH₂)₃SH) (Evonic Industries AG), 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano (NXT) y
- (B) silanos monofuncionales, incluyendo Si203 ((EtO)₃-Si-C₃H₇) y Si208 ((EtO)₃-Si-C₈H₁₇).

Se facilitan ejemplos de agentes de acoplamiento de silano adecuados adicionales en el documento WO 2009/148932 e incluyen tetrasulfuro de bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propilo), disulfuro de bis-(3-hidroxi-dimetilsilil-propilo), tetrasulfuro de bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etilo), disulfuro de bis-(2-hidroxi-dimetilsilil-etilo), tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propil-N,N-dimetiltiocarbamoilo y tetrasulfuro de 3-hidroxi-dimetilsilil-propilbenzotiazol.

AGENTES VULCANIZANTES

Cualquier agente vulcanizante convencionalmente usado en la fabricación de productos de caucho puede usarse en la invención, y puede usarse cualquier combinación de dos o más agentes vulcanizantes.

- El azufre, los compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre, los sistemas acelerantes de azufre y los peróxidos son los agentes vulcanizantes más comunes. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre incluyen ditiomorfolina (DTDM), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), disulfuro de tetraetiltiuram (TEDT) y tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT). Los ejemplos de acelerantes de azufre incluyen derivados de amina, derivados de guanidina, productos de la condensación de aldehído-amina, tiazoles, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Los ejemplos de peróxidos incluyen peróxidos de di-*terc*-butilo, di-(*terc*-butilperoxitrimetilciclohexano), di-(*terc*-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de diclorobenzoilo, peróxidos de dicumilo, peróxido de *terc*-butilcumilo, dimetil-di(*terc*-butilperoxi)hexano, dimetil-di(*terc*-butilperoxi)hexino y di(*terc*-butilperoxi)valerato de butilo (Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000).
- 15 Se pueden encontrar más ejemplos e información adicional en lo que respecta a agentes vulcanizantes en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3ª ed., (Wiley Interscience, N.Y. 1982), volumen 20, pág. 365-468, (específicamente «Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials» pág. 390-402).

- Se puede usar un acelerante de la vulcanización de tipo amida de sulfeno, tipo guanidina o tipo tiuram junto con un agente vulcanizante de acuerdo con proceda. Se pueden añadir opcionalmente otros aditivos tales como blanco de zinc, auxiliares de la vulcanización, preventivos del envejecimiento, adyuvantes de procesamiento y similares. Un agente vulcanizante se añade habitualmente a la composición de polímero en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso o, en algunas realizaciones, de 1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso del polímero total. Se facilitan ejemplos de acelerantes de la vulcanización y cantidades añadidas de los mismos con respecto al polímero total en el documento WO 2009/148932.

Los sistemas acelerantes de azufre pueden o no contener óxido de zinc. El óxido de zinc se usa preferiblemente como un componente del sistema acelerante de azufre.

30 COMPOSICIÓN DE POLÍMERO VULCANIZADO

- La composición de polímero vulcanizado de acuerdo con el octavo aspecto de la invención se obtiene vulcanizando la primera o la segunda composición de polímero, que comprende al menos un agente vulcanizante. Puesto que las composiciones de polímero elastomérico vulcanizado de la invención presentan baja resistencia a la rodadura, baja acumulación de calor y superior comportamiento de deslizamiento en mojado, son muy adecuadas para su uso en la fabricación de neumáticos, bandas de rodadura de neumáticos, paredes laterales y carcasas de neumáticos, así como en otros productos industriales tales como cinturones, mangueras, amortiguadores de vibraciones y componentes del calzado.
- 40 La composición de polímero vulcanizado es el resultado de un procedimiento de formación de enlaces cruzados polímero-polímero reactivo que se realiza sobre (i) una mezcla del polímero y al menos un agente vulcanizante, (ii) la primera composición de polímero que comprende al menos un agente vulcanizante, o (iii) la segunda composición de polímero que comprende al menos un agente vulcanizante. Por lo tanto, el procedimiento reactivo convierte un polímero esencialmente no entrecruzado o una composición de polímero esencialmente no entrecruzado, particularmente una primera composición de polímero o segunda composición de polímero que contienen, cada una, al menos un agente vulcanizante en una composición de polímero vulcanizado (o entrecruzado).

- La composición de polímero entrecruzado (vulcanizado) de la invención presenta una acumulación de calor reducida, mayor resiliencia por rebote a 60 °C y un buen equilibrio de propiedades físicas, incluyendo una o más de las siguientes: resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción, módulo y desgarró, mientras que una composición que comprende el polímero no entrecruzado (antes de la vulcanización) mantiene buenas características de procesamiento. La composición es útil en la preparación de bandas de rodadura de neumáticos que tienen una resistencia a la rodadura inferior y una acumulación de calor inferior, a la vez que mantienen buenas propiedades de desgaste.

- Para un polímero vulcanizado, el contenido de gel es preferiblemente superior al 50 por ciento en peso, más preferiblemente superior al 75 por ciento en peso e incluso más preferiblemente superior al 90 por ciento en peso, con respecto al peso del polímero. El contenido de gel se puede determinar disolviendo 0,2 gramos de polímero en 150 ml de tolueno durante 24 horas a temperatura ambiente, separando las sustancias insolubles, secando las sustancias insolubles y midiendo la cantidad de sustancias insolubles.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de polímero vulcanizado de la invención. El artículo puede ser un neumático, una banda de rodadura de neumático, una pared lateral de neumático, una pieza de automóvil, un componente del calzado, una bola de golf, un cinturón, una junta estática, una junta dinámica o una manguera.

- Para producir neumáticos de vehículo, los polímeros adicionales siguientes son de particular interés para su uso en combinación con el polímero de la invención: caucho natural; polibutadieno de bajo cis (LCBR) que comprende menos del 20 por ciento en peso de 1,2-polibutadieno, cauchos SBR en emulsión (ESBR) y SBR en solución (SSBR) con una temperatura de transición vítrea superior a -50°C ; caucho de polibutadieno con un alto contenido en unidades cis-1,4 ($>90\%$), tal como el obtenido usando catalizadores a base níquel, cobalto, titanio, vanadio, gadolinio o neodimio; y caucho de polibutadieno con un contenido vinílico del 0 al 75% ; y combinaciones de los mismos; caucho de polibutadieno con un alto contenido en unidades trans-1,4 ($>75\%$) o SBR que contiene, por ejemplo, entre el 5 y 45% en peso de estireno y que tiene un alto contenido de trans-1,4-polibutadieno ($>75\%$) en la fracción de polibutadieno del copolímero (cada tipo de polímero, SBR o BR, puede obtenerse con uno o más compuestos iniciadores que comprenden compuestos de metales alcalinotérreos, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 6.693.160; 6.627.715; 6.489.415; 6.103.842; 5.753.579; 5.086.136 y 3.629.213; o usando catalizadores a base de cobalto, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 6.310.152; 5.834.573; 5.753.761; 5.448.002 y 5.089.574 y en la solicitud de patente de Estados Unidos con n.º de publicación 2003/0065114; o usando catalizadores a base de vanadio, tal como se describe en los documentos EP 1 367 069; JP 11301794 y US 3.951.936; o usando catalizadores a base de neodimio, tal como se describe en los documentos EP 0 964 008, EP 0 924 214 y las patentes de Estados Unidos 6.184.168; 6.018.007; 4.931.376; 5.134.199 y 4.689.368).
- La composición de la invención también se puede usar para producir poliestireno de alto impacto (HIPS) y copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) modificado con butadieno (véase, por ejemplo, el documento WO 2009/148932).

DEFINICIONES

- A menos que se indique específicamente lo contrario, la expresión «polímero», como se usa en el presente documento, está destinada a abarcar tanto polímero no modificado como polímero modificado (es decir, modificado en los extremos de cadena y modificado en la cadena principal).
- Los grupos alquilo, como se definen en el presente documento, tanto como tales como en asociación con otros grupos, tales como alquilarilo, incluyen tanto grupos alquilo de cadena lineal, tales como metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), n-butilo (Bu), n-pentilo, n-hexilo, etc., como grupos alquilo ramificados, tales como isopropilo, terc-butilo, etc., y grupos cicloalquilo, tales como ciclohexilo. Propilo abarca n-propilo e isopropilo. Butilo abarca n-butilo, sec-butilo, isobutilo y terc-butilo.
- Los grupos arilo, como se definen en el presente documento, incluyen fenilo, bifenilo y otros compuestos bencenoides. Los grupos arilo preferiblemente contienen solo un anillo aromático y lo más preferiblemente contienen un anillo aromático C_6 .
- Grupos alquilarilo, como se define en el presente documento, se refiere a una combinación de uno o más grupos arilo unidos a uno o más grupos alquilo, por ejemplo, en forma de alquilarilo, arilalquilo, alquilarilalquilo y arilalquilarilo. Los grupos alquilarilo preferiblemente contienen solo un anillo aromático y lo más preferiblemente contienen un anillo aromático C_6 .
- La expresión «se selecciona independientemente de entre [lista de grupos químicos]» (énfasis añadido) en lo que respecta a la definición de residuos químicos plurales está destinada a indicar que cada residuo se puede seleccionar independientemente de la lista de grupos químicos. Por ejemplo, en un compuesto SiR_4 , donde cada R «se selecciona independientemente de entre metilo, etilo, propilo y butilo», los cuatro grupos pueden ser idénticos (tal como en el tetrametilsilano $\text{Si}(\text{Me})_4$) o totalmente o en parte diferentes (tal como en trimetil(propil)silano).
- Temperatura ambiente (TA o ta) se refiere a una temperatura de 20°C .
Otras abreviaturas: DMPS = dimetilfenilsililo, TBS = terc-butildimetilsililo, TEA = trietilamina, THF = tetrahidrofurano, DCM = diclorometano, MTBE = éter terc-butilmetílico.

EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la invención y no se deben interpretar como limitantes.

- 5 Los análisis de pesos moleculares se llevaron a cabo mediante SEC/RI usando un cromatógrafo HEWLETT PACKARD HP 1100. El THF eluyente se desgasificó en línea. La velocidad de flujo de disolvente fue de 1,0 ml/min. Se inyectaron 100 µL de solución de polímero por análisis. Los análisis se llevaron a cabo a 40 °C. Los pesos moleculares se calcularon inicialmente en base a una calibración con poliestireno y se facilitaron en las tablas como poliestireno. Los pesos moleculares reales (pesos moleculares de SSBR) se determinaron dividiendo por un factor derivado de una comparación previa entre pesos moleculares de SEC/RI y SEC/MALLS. El valor del factor depende de la composición del polímero (contenido de estireno y butadieno). Se usó un factor de 1,52 para el SSBR con un 21 % y 25 % de estireno. Se usó M_p (como SSBR) para el cálculo de las relaciones molares de TMEDA.

- 15 Se realizó espectroscopía RMN en un espectrómetro BRUKER Avance 400 con una sonda BBO de 5 mm. Los disolventes, las frecuencias y la temperatura se facilitan en los datos de caracterización.

Se usó espectroscopía EITF con medidas en reflectancia total atenuada para determinar el contenido vinílico y el contenido de estireno.

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

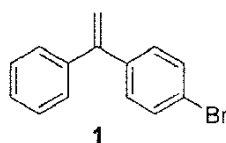
Peso	: aprox. 10-12 mg
Recipiente de la muestra	: Alu/S
Intervalo de temperatura	: (-140 ...80) °C
Velocidad de calentamiento	: 20 K/min respectivamente 5 K/min
Velocidad de enfriamiento	: enfriamiento libre
Gas de purga	: 20 ml de Ar/min
Agente refrigerante	: nitrógeno líquido

Cada muestra se midió al menos una vez. Las mediciones contienen dos ciclos de calentamiento. El segundo ciclo de calentamiento se usó para determinar la temperatura de transición vítrea.

- 25 Se realizaron mediciones de las propiedades reológicas del no vulcanizado de acuerdo con la norma ASTM D5289-95 usando un reómetro de corte sin rotor (MDR 2000 E) para caracterizar las características de curado. Las probetas se vulcanizaron mediante t95 a 160 °C, especialmente para los ensayos de dureza y resiliencia por rebote, se vulcanizaron mediante t95 + 5 min a 160 °C. La resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y los módulos al 100 % y 300 % de deformación se midieron de acuerdo con la norma ASTM D412 en un aparato de ensayo Zwick Z010. La abrasión DIN se midió de acuerdo con la norma DIN 53516 (01/06/1987). La dureza Shore A (ASTM D2240) y la resiliencia por rebote (ISO 4662) se midieron a 0 °C, TA y 60 °C. Las propiedades dinámicas como tan δ a 0 °C y 60 °C se midieron usando un espectrómetro dinámico Eplexor 150N/500N fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania) aplicando una deformación dinámica por tracción del -2 % a una frecuencia de 2 Hz.
- 35 La acumulación de calor se midió de acuerdo con la norma ASTM D623, procedimiento A, en un flexómetro «Goodrich» de Doli.

Preparación y caracterización de modificadores y productos intermedios:

- 40 **1-(4-bromofenil)-1-fenileteno (1)**



- 45 Preparación de solución de Grignard mediante adición gota a gota de bromobenceno (8,68 g, 55,3 mmol, 1,1 equiv.) a virutas de magnesio activado (1,59 g, 65,3 mmol, 1,3 equiv.) en Et₂O (80 ml). La mezcla de reacción oscura se agitó a la temperatura de reflujo durante 1,5 h y a ta durante 16 h.

a) Se añadió una solución de bromoacetofenona (10,0 g, 50,2 mmol, 1,0 equiv.) en Et₂O (20 ml) a ta gota a gota. Tras calentar a reflujo la mezcla de reacción durante 3,5 h. A ta, se añadió lentamente agua (100 ml) seguida de HCl

ac. dil. (1 M, 50 ml). Se separaron las fases y se lavó la fase orgánica con agua (3 x 50 ml). Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio, se filtró el agente desecante y se eliminó el disolvente a presión reducida. El aceite amarillo bruto (16,1 g) se usó directamente sin purificación adicional.

- 5 b) Se disolvió alcohol bruto en tolueno (150 ml). Se añadió p-TosOH hidratado (400 mg) y se calentó la mezcla de reacción a reflujo con una trampa de Dean Stark durante 3 h. Se lavó la mezcla de reacción a ta con agua (30 ml) y se secó la capa orgánica sobre sulfato de sodio, se filtró el agente desecante y se eliminó el disolvente a presión reducida. La destilación al vacío proporcionó el compuesto del título **1** (10,2 g, 39,4 mmol, 78 %) en forma de aceite amarillento (véase C. A. van Walree, V. E. M. Kaats-Richters, S. J. Veen, B. Wieczorek, J. h. van der Wiel, B. C. van der Wiel, Eur. J. Org. Chem. 2004, 3046-3056).

P_m del $C_{14}H_{11}Br$ = 259,15 g mol⁻¹

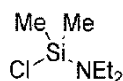
pf = 150-156 °C (1,6 mbar).

- 15 **RMN** ¹H (400 MHz, 20 °C, CDCl₃): δ = 7,45-7,43 (m, 2 H); 7,34-7,29 (m, 5 H); 7,23-7,19 (m, 2 H); 5,46 (d, J = 1,0 Hz, 1 H); 5,44 (d, J = 1,0 Hz, 1 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, CDCl₃): δ = 148,99 (C); 140,90 (C); 140,39 (C); 131,29 (2 CH); 129,88 (2 CH); 128,26 (2 CH); 128,17 (2 CH); 127,93 (CH); 121,77 (C); 114,73 (CH₂) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 258 (M⁺, 56); 178 (M⁺, 100); 89 (21); 51 (8).

20 (Dietilamino)(cloro)dimetilsilano (2a)



2a

- Se agitó una solución de diclorodimetilsilano (5,00 g, 38,7 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (4,31 g, 42,6 mmol, 1,1 equiv.) en THF anhidro (5 ml) a ta. Se añadió gota a gota una solución de dietilamina (2,83 g, 38,7 mmol, 1,0 equiv.) en THF (3 ml) (se produjo precipitación voluminosa). La mezcla de reacción se agitó a ta durante 16 h. La filtración y eliminación del disolvente proporcionaron un residuo que se purificó mediante destilación al vacío. Se obtuvo cloroaminosilano **2a** (4,58 g, 27,6 mmol, 71 %) en forma de líquido incoloro.

P_m del $C_6H_{16}ClNSi$ = 165,74 g mol⁻¹

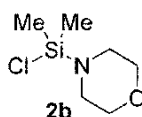
- 30 pf = 77-80 °C (30 mbar).

RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 2,69 (q, J = 7,1 Hz, 4 H); 0,89 (t, J = 6,9 Hz, 6 H); 0,31 (s, 6 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 40,07 (2 CH₂); 15,38 (2 CH₃); 1,94 (2 CH₃) ppm.

(Morfolino)(cloro)dimetilsilano (2b)

35



2b

- Se agitó una solución de diclorodimetilsilano (15,0 g, 116 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (12,3 g, 122 mmol, 1,1 equiv.) en THF anhidro (30 ml) a ta. Se añadió gota a gota una solución de morfolina (10,1 g, 116 mmol, 1,0 equiv.) en THF (15 ml) (se produjo precipitación voluminosa). La mezcla de reacción se agitó a ta durante 16 h. La filtración y eliminación del disolvente proporcionaron un residuo que se purificó mediante destilación al vacío. Se obtuvo cloroaminosilano **2b** (8,8 g, 49 mmol, 42 %) en forma de líquido incoloro.

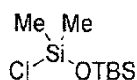
P_m del $C_6H_{14}ClNSi$ = 179,72 g mol⁻¹

pf = 53-55 °C (4 mbar).

- 45 **RMN** ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 3,39-3,37 (m, 4 H); 2,63-2,61 (m, 4 H); 0,19 (s, 6 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 67,85 (2 CH₂); 45,24 (2 CH₂); 0,91 (2 CH₃) ppm.

(terc-butildimetilsiloxi)(cloro)dimetilsilano (2c)



2c

50

Se trató una solución de TBSOH (10,3 g, 77,5 mmol, 1,0 equiv.) en THF (50 ml) con TEA (8,61 g, 85,3 mmol, 1,1 equiv.) a ta. A continuación, se añadió diclorodimetilsilano (10,0 g, 77,5 mmol, 1,0 equiv.) gota a gota y se agitó la mezcla de reacción a ta durante 16 h. La filtración y eliminación del disolvente proporcionaron un residuo que se purificó mediante destilación al vacío. Se obtuvo clorosilano **2c** (11,5 g, 51,1 mmol, 66 %) en forma de líquido incoloro.

P_m del $C_8H_{26}OClSi_2$ = 224,88 g mol⁻¹

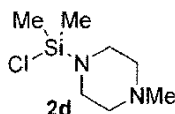
pf = 76-77 °C (40 mbar).

RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 0,90 (s, 9 H); 0,29 (s, 6 H); 0,07 (s, 6 H) ppm.

10 **RMN ¹³C** (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 25,67 (3 CH₃); 18,12 (C); 4,08 (2 CH₃); -3,09 (2 CH₃) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 236 (M⁺, 0,1); 221 (M⁺-CH₃, 1); 179 (M⁺-C₄H₉, 100); 137 (9); 93 (Me₂SiCl⁺, 8).

1-(clorodimetilsilil)-4-metilpiperazina (**2d**)



15

Se agitó una solución de diclorodimetilsilano (10,0 g, 77,5 mmol, 1,0 equiv.) en MTBE anhidro (25 ml) a ta. Independientemente, se trató una solución de metilpiperazina (7,76 g, 77,5 mmol, 1,0 equiv.) en ciclohexano (20 ml) gota a gota con solución de nBuLi (24,6 g, 77,5 mmol, 1,0 equiv.). Tras unos minutos, se añadió lentamente esta suspensión a la solución de silano en MTBE. La mezcla de reacción se diluyó con ciclohexano (50 ml) y se agitó a ta durante 17 h. La filtración y eliminación del disolvente proporcionaron un residuo que se purificó mediante destilación al vacío. Se obtuvo cloroaminosilano **2d** (8,87 g, 46,0 mmol, 59 %) en forma de líquido incoloro.

P_m del $C_7H_{17}ClN_2Si$ = 192,76 g mol⁻¹

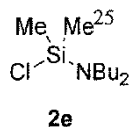
pf = 92-97 °C (25 mbar).

25 **RMN ¹H** (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 2,84 (t, J = 4,9 Hz, 4 H); 2,09 (t, J = 4,6 Hz, 4 H); 2,10 (s, 3 H); 0,26 (s, 6 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 56,32 (2 CH₂); 46,73 (CH₃); 45,12 (2 CH₂); 1,26 (2 CH₃) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 192 (M⁺, 100); 177 (M⁺-CH₃, 17); 157 (45); 121 (63); 93 (Me₂SiCl⁺, 64).

30 (Dibutilamino)(cloro)dimetilsilano (**2e**)



Se agitó una solución de diclorodimetilsilano (5,00 g, 38,7 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (4,31 g, 42,6 mmol, 1,1 equiv.) en THF anhidro (10 ml) a ta. Se añadió gota a gota una solución de dibutilamina (5,00 g, 38,7 mmol, 1,0 equiv.) en THF (5 ml) (se produjo precipitación voluminosa). La mezcla de reacción se agitó a ta durante 16 h. La filtración y eliminación del disolvente proporcionaron un residuo que se purificó mediante destilación al vacío. Se obtuvo cloroaminosilano **2e** (6,76 g, 30,5 mmol, 79%) en forma de líquido incoloro.

P_m del $C_{10}H_{24}ClNSi$ = 221,85 g mol⁻¹

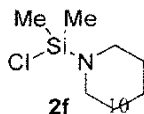
40 **pf** = 93-95 °C (20 mbar).

RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 2,73-2,62 (m, 4 H); 1,41-1,33 (m, 4 H); 1,15 (sext, J = 7,4 Hz, 4 H); 0,85 (t, J = 7,3 Hz, 6 H); 0,36 (s, 6 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 46,12 (2 CH₂); 32,04 (2 CH₂); 20,54 (2 CH₂); 14,24 (2 CH₃); 2,18 (2 CH₃) ppm.

45 **CG-EM** (IE, 70 eV): m/z (%) = 221 (M⁺, 5); 178 (100); 136 (66); 93 (Me₂SiCl⁺, 26).

(N-piperidino)(cloro)dimetilsilano (**2f**)



50

Se agitó una solución de diclorodimetilsilano (5,00 g, 38,7 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (4,31 g, 42,6 mmol, 1,1 equiv.) en THF anhidro (10 ml) a ta. Se añadió gota a gota una solución de piperidina (3,30 g, 38,7 mmol, 1,0 equiv.) en THF (10 ml) (se produjo precipitación voluminosa). La mezcla de reacción se agitó a ta durante 18 h. La filtración y eliminación del disolvente proporcionaron un residuo que se purificó mediante destilación al vacío. Se obtuvo cloroaminosilano **2f** (2,26 g, 12,7 mmol, 33%) en forma de líquido incoloro.

P_m del $C_7H_{16}ClNSi$ = 177,75 g mol⁻¹

pf = 105-107 °C (20 mbar).

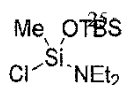
RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 2,74 (t, J = 5,2 Hz, 4 H); 1,41-1,36 (m, 2 H); 1,32-1,26 (m, 4 H); 0,29 (s, 6 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 46,17 (2 CH₂); 27,37 (2 CH₂); 25,46 (CH₂); 1,40 (2 CH₃) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 177 (M⁺, 29); 176 (M⁺-H, 100); 162 (M⁺-CH₃, 17); 142 (17); 120 (11), 93 (Me₂SiCl⁺, 26).

(Dietilamino)(terc-butildimetilsiloxi)(cloro)metilsilano (2g)

15



2g

Se agitó una solución de triclorometilsilano (5,00 g, 33,4 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (6,77 g, 66,9 mmol, 2,0 equiv.) en THF anhidro (100 ml) a ta. Se añadió TBSOH (4,42 g, 33,4 mmol, 1,0 equiv.) y se agitó la mezcla durante 1,5 h. A continuación, se añadió dietilamina (2,45 g, 33,4 mmol, 1,0 equiv.) lentamente y se produjo precipitación voluminosa. La mezcla de reacción se agitó a ta durante 3 días. La filtración y eliminación del disolvente proporcionaron un residuo que se purificó mediante destilación al vacío. Se obtuvo cloroaminosilano **2g** (7,64 g, 27,1 mmol, 81 %) en forma de líquido incoloro.

P_m del $C_{11}H_{28}ClNOSi_2$ = 281,97 g mol⁻¹

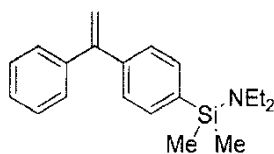
pf = 77-79 °C (5 mbar).

RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 2,80 (q, J = 7,2 Hz, 4 H); 0,96 (t, J = 7,1 Hz, 6 H); 0,94 (s, 9 H); 0,37 (s, 3 H); 0,14 (s, 3 H); 0,13 (s, 3 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 39,15 (2 CH₂); 25,74 (3 CH₃); 18,28 (C); 15,34 (2 CH₃); 1,74 (CH₃); -3,13 (2 CH₃) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 177 (M⁺, 29); 176 (M⁺-H, 100); 162 (M⁺-CH₃, 17); 142 (17); 120 (11), 93 (Me₂SiCl⁺, 26).

N,N-dietil-1,1-dimetil-1-[4-(1-fenilvinil)fenil]silanamina (I-1a)



I-1a

35

Se añadió solución de nBuLi (3,25 g, 10,1 mmol, 1,05 equiv.) en ciclohexano a una solución de bromoareno **1** (2,50 g, 9,65 mmol, 1,00 equiv.) en THF (45 ml) a -80 °C. Tras 30 min a esta temperatura, se permitió que la mezcla se calentara a ta. Se agitó la solución durante 10 min a ta. A -80 °C, se añadió cloroaminosilano **2a** (2,20 g, 14,5 mmol, 1,50 equiv.) y posteriormente se permitió que la mezcla se agitara 30 min a ta. Como resultado, se produjo un cambio de color a amarillo brillante para indicar la conversión total. A continuación, se añadió dietilamina (318 mg, 4,34 mmol, 0,45 equiv.) y se redujo el disolvente. La adición de ciclohexano (50 ml) y la filtración seguida de eliminación del disolvente proporcionaron un residuo aceitoso que se destiló al vacío. Se obtuvo **I-1a** (1,70 g, 5,49 mmol, 57 %) en forma de aceite incoloro.

P_m del $C_{20}H_{27}NSi$ = 309,53 g mol⁻¹

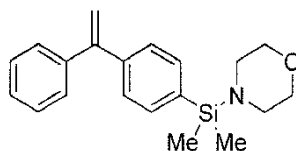
pf = 160-165 °C (6,6 x 10⁻³ mbar).

RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 7,56-7,54 (m, 2 H); 7,42-7,40 (m, 2 H); 7,35-7,32 (m, 2 H); 7,11-7,09 (m, 3 H); 5,44 (d, J = 1,4 Hz, 1 H); 5,40 (d, J = 1,3 Hz, 1 H); 2,79 (q, J = 7,0 Hz, 4 H); 0,99 (t, J = 7,0 Hz, 6 H); 0,32 (s, 6 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 150,82 (C); 142,47 (C); 141,99 (C); 140,23 (C); 134,17 (2 CH); 128,72 (2 CH); 128,49 (2 CH); 128,03 (2 CH); 127,95 (CH); 114,39 (CH₂); 40,47 (2CH₂); 16,04 (2CH₃); -1,01 (2 CH₃) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 309 (M^+ , 9); 294 (M^+-CH_3 , 95); 237 (M^+-NEt_2 , 100); 178 (7); 147 (7), 103 (4).

4-{dimetil[4-(1-fenilvinil)fenil]silil}morfolina (I-1b)



I-1b

Se añadió solución de $nBuLi$ (7,72 g, 24,3 mmol, 1,05 equiv.) en ciclohexano a una solución de bromoareno **1** (6,00 g, 23,2 mmol, 1,00 equiv.) en THF (70 ml) a $-80^\circ C$. Tras 30 min a esta temperatura, se permitió que la mezcla se calentara a ta. Se agitó la solución durante 10 min a ta. A $-80^\circ C$, se añadió cloroaminosilano **2b** (5,83 g, 32,4 mmol, 1,40 equiv.) y posteriormente se permitió que la mezcla se agitara 30 min a ta. Como resultado, se produjo un cambio de color a amarillo brillante para indicar la conversión total. A continuación, se añadió morfolina (1,51 g, 17,4 mmol, 0,75 equiv.) y se redujo el disolvente. La adición de ciclohexano (50 ml) y la filtración seguida de eliminación del disolvente proporcionaron un residuo aceitoso que se destiló al vacío. Se obtuvo **I-1b** (5,78 g, 17,9 mmol, 77 %) en forma de aceite amarillo.

P_m del $C_{20}H_{25}NOSi$ = $323,51 \text{ g mol}^{-1}$

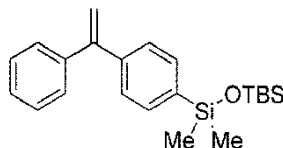
pf = $163-170^\circ C$ (6×10^{-3} mbar).

RMN 1H (400 MHz, $20^\circ C$, C_6D_6): δ = 7,49-7,47 (m, 2 H); 7,41-7,39 (m, 2 H); 7,35-7,32 (m, 2 H); 7,12-7,10 (m, 3 H); 5,45 (d, J = 1,3 Hz, 1 H); 5,40 (d, J = 1,3 Hz, 1 H); 3,45-3,42 (m, 4 H); 2,71-2,69 (m, 4 H); 0,21 (s, 6 H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, $20^\circ C$, C_6D_6): δ = 150,71 (C); 142,80 (C); 141,87 (C); 138,62 (C); 134,18 (2 CH); 128,68 (2 CH); 128,52 (2 CH); 128,09 (2 CH); 128,02 (CH); 114,56 (CH_2); 68,56 ($2CH_2$); 46,05 ($2CH_2$); -2,31 (2 CH_3) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 323 (M^+ , 65); 308 (M^+-CH_3 , 41); 278 (7); 237 ($M^+-NC_4H_8O$, 100); 206 (7); 178 (13); 145 (3), 118 (8).

1-(terc-butildimetilsiloxi)-1,1-dimetil-1-[4-(1-fenilvinil)fenil]silano (I-1c)



I-1c

Se añadió solución de $nBuLi$ (5,78 g, 18,2 mmol, 1,05 equiv.) en ciclohexano a una solución de bromoareno **1** (4,50 g, 17,4 mmol, 1,00 equiv.) en THF (50 ml) a $-80^\circ C$. Tras 30 min a esta temperatura, se permitió que la mezcla se calentara a ta. Se agitó la solución durante 10 min a ta. A $-80^\circ C$, se añadió clorosiloxisilano **2c** (5,47 g, 24,3 mmol, 1,40 equiv.) y posteriormente se permitió que la mezcla se agitara 30 min a ta. Como resultado, se produjo un cambio de color a amarillo brillante para indicar la conversión total. A continuación, se añadió TBSON (1,61 g, 12,2 mmol, 0,70 equiv.) y se redujo el disolvente. La adición de ciclohexano (50 ml) y la filtración seguida de eliminación del disolvente proporcionaron un residuo aceitoso que se destiló al vacío. Se obtuvo **I-1c** (5,49 g, 14,9 mmol, 86 %) en forma de aceite amarillo.

P_m del $C_{22}H_{32}OSi_2$ = $368,67 \text{ g mol}^{-1}$

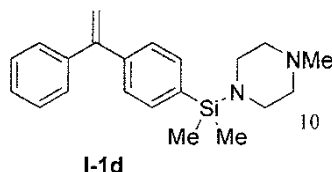
pf = $145-150^\circ C$ ($6,8 \times 10^{-3}$ mbar).

RMN 1H (400 MHz, $20^\circ C$, C_6D_6): δ = 7,57-7,55 (m, 2 H); 7,40-7,38 (m, 2 H); 7,33-7,30 (m, 2 H); 7,11-7,08 (m, 3 H); 5,42 (d, J = 1,3 Hz, 1 H); 5,39 (d, J = 1,3 Hz, 1 H); 0,94 (s, 9 H); 0,34 (s, 6 H); 0,07 (s, 6 H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, $20^\circ C$, C_6D_6): δ = 150,72 (C); 142,91 (C); 141,92 (C); 139,65 (C); 133,36 (2 CH); 128,68 (2 CH); 128,51 (2 CH); 128,10 (2 CH); 128,00 (CH); 114,55 (CH_2); 25,93 (3 CH_3); 18,32 (C); 1,11 ($2CH_3$); -2,68 (2 CH_3) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 368 (M^+ , 1); 353 (M^+-CH_3 , 2); 311 ($M^+-C_4H_9$, 100); 221 (49), 193 (18); 155 (9); 103 (8); 73 (12).

1-{dimetil[4-(1-fenilvinil)fenil]silil}-4-metilpiperazina (I-1d)

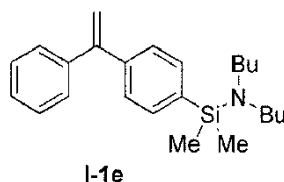


Se añadió solución de nBuLi (260 mg, 0,810 mmol, 1,05 equiv.) en ciclohexano a una solución de bromoareno **1** (200 mg, 0,772 mmol, 1,00 equiv.) en THF (3 ml) a -80 °C. Tras 30 min a esta temperatura, se permitió que la mezcla se calentara a ta. Se agitó la solución durante 10 min a ta. A -80 °C, se añadió cloroaminosilano **2d** (179 mg, 0,926 mmol, 1,20 equiv.) y posteriormente se permitió que la mezcla se agitara 30 min a ta. Como resultado, se produjo un cambio de color a amarillo brillante para indicar la conversión total. El análisis por CG/EM indicó la conversión del bromoareno **1** al compuesto del título **I-1d**. Pureza: 74 %.

P_m del $C_{29}H_{28}N_2Si$ = 336,55 g mol⁻¹

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 336 (M^+ , 63); 321 (M^+-CH_3 , 6); 294 (8); 266 (19), 237 ($M^+-N_2C_5H_{11}$, 100); 156 (17); 99 (9).

N,N-dibutil-1,1-dimetil-1-[4-(1-fenilvinil)fenil]silanamina (I-1e)

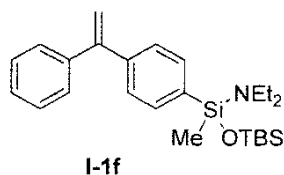


Se añadió solución de nBuLi (260 mg, 0,810 mmol, 1,05 equiv.) en ciclohexano a una solución de bromoareno **1** (200 mg, 0,772 mmol, 1,00 equiv.) en THF (3 ml) a -80 °C. Tras 30 min a esta temperatura, se permitió que la mezcla se calentara a ta. Se agitó la solución durante 10 min a ta. A -80 °C, se añadió cloroaminosilano **2e** (240 mg, 1,08 mmol, 1,40 equiv.) y posteriormente se permitió que la mezcla se agitara 30 min a ta. Como resultado, se produjo un cambio de color a amarillo brillante para indicar la conversión total. A continuación, se añadió dibutilamina (50 mg, 0,39 mmol, 0,50 equiv.) y ciclohexano (5 ml). El análisis por CG/EM indicó la conversión del bromoareno **1** al compuesto del título **I-1e**. Pureza: 62 %.

P_m del $C_{24}H_{35}NSi$ = 365,63 g mol⁻¹

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 365 (M^+ , 4); 350 (M^+-CH_3 , 3); 322 ($M^+-C_3H_7$, 100); 280 (4), 237 ($M^+-NC_8H_{18}$, 100); 178 (7); 118 (12).

N,N-dietyl-1-[(terc-butildimetil)siloxi]-1-metil-1-[4-(1-fenilvinil)fenil]-silanamina (I-1f)



Se añadió solución de nBuLi (2,60 g, 8,10 mmol, 1,05 equiv.) en ciclohexano a una solución de bromoareno **1** (2,00 g, 7,72 mmol, 1,00 equiv.) en THF (25 ml) a -80 °C. Tras 30 min a esta temperatura, se permitió que la mezcla se calentara a ta. Se agitó la solución durante 10 min a ta. A -80 °C, se añadió cloroaminosilano **2g** (3,05 g, 10,8 mmol, 1,40 equiv.) y posteriormente se permitió que la mezcla se agitara 30 min a ta. Como resultado, se produjo un cambio de color a amarillo brillante para indicar la conversión total. A continuación, se añadió dietilamina (452 mg, 6,18 mmol, 0,80 equiv.) y se redujo el disolvente. La adición de ciclohexano (25 ml) y la filtración seguida de eliminación de todos los materiales volátiles (a 4×10^{-3} mbar y 90 °C) produjo un residuo aceitoso **I-1f** (2,30 g, 5,40 mmol, 70 %) en forma de aceite incoloro con pureza del 90 %.

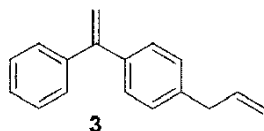
P_m del $C_{25}H_{39}NOSi_2$ = 425,77 g mol⁻¹

RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): δ = 7,73-7,71 (m, 2 H); 7,43-7,41 (m, 2 H); 7,33-7,31 (m, 2 H); 7,11-7,08 (m, 3 H); 5,43 (d, J = 1,2 Hz, 1 H); 5,37 (d, J = 1,2 Hz, 1 H); 2,88 (dq, J = 14,0 Hz, J = 7,0 Hz, 2 H); 2,84 (dq, J = 14,1 Hz, J = 6,9 Hz, 2 H); 1,01 (s, 9 H); 0,97 (t, J = 7,0 Hz, 6 H); 0,36 (s, 3 H); 0,15 (s, 6 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, C_6D_6): δ = 150,78 (C); 142,76 (C); 142,00 (C); 138,58 (C); 134,50 (2 CH); 128,73 (2 CH);

128,49 (2 CH); 127,97 (2 CH); 127,92 (CH); 114,53 (CH₂); 39,85 (2 CH₂); 26,06 (3 CH₃); 18,54 (C); 15,90 (2 CH₃); -0,75 (CH₃); -2,61 (CH₃); -2,62 (CH₃) ppm. **CG-EM** (IE, 70 eV): m/z (%) = 425 (M⁺, 7); 410 (M⁺-CH₃, 100); 368 (15); 311 (23); 281 (3); 221 (21); 193 (46); 147 (24); 103 (11); 73 (13).

5 1-ali-4-(1-fenilvinil)benceno (3)



Se añadió aliltributilina (1,25 g, 3,78 mmol, 1,40 equiv.) a una solución de Br-DPE **1** (700 mg, 2,70 mmol, 1,00 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (53 mg, 0,05 mmol, 1,7 % molar), PPh₃ (14 mg, 0,05 mmol, 2 % molar) y LiCl (457 mg, 10,8 mmol, 4,00 equiv.) en DMF anhidro (7 ml) a ta. La mezcla se agitó en argón a 90 °C durante 3 h. La mezcla de reacción marrón se enfrió a ta y, a continuación, se añadió ciclohexano (25 ml) y solución acuosa saturada de NaHCO₃ (25 ml). Se separaron las capas. La fase acuosa se extrajo con EA (20 ml) y las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (3 x 15 ml). La fase orgánica se secó sobre Na₂SO₄, se filtró el agente desecante y se eliminó el disolvente a presión reducida. El aceite amarillo bruto se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH/EA = 100:0 a 95:5). Se obtuvo areno **3** (570 mg, 2,60 mmol, 96 %) en forma de aceite incoloro.

P_m del C₁₇H₁₆ = 220,31 g mol⁻¹

R_f = 0,65 (ciclohexano/EA = 10:1).

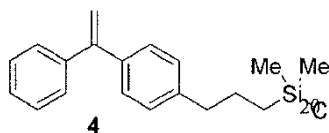
RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, CDCl₃): δ = 7,34-7,30 (m, 5 H); 7,28-7,26 (m, 2 H); 7,17-7,15 (m, 2 H); 5,99 (ddt, J = 16,9 Hz, J = 10,1 Hz, J = 6,8 Hz, 1 H); 5,44 (d, J = 1,2 Hz, 1 H); 5,43 (d, J = 1,2 Hz, 1 H); 5,10 (ddt, J = 16,9 Hz, J = 1,7 Hz, J = 1,6 Hz, 1 H); 5,09 (dtd, J = 10,0 Hz, J = 1,6 Hz, J = 1,2 Hz, 1 H); 3,40 (d, J = 6,7 Hz, 1 H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, 20 °C, CDCl₃): δ = 149,79 (C); 141,57 (C); 139,64 (C); 139,27 (C); 137,29 (CH); 128,34 (2 CH); 128,30 (2 CH); 128,27 (2 CH); 128,11 (2 CH); 127,65 (CH); 115,92 (CH₂); 113,88 (CH₂); 39,93 (CH₂) ppm.

TF-IR (RTA) 1/λ = 3078 (w); 3052 (w); 3024 (w); 2924 (m); 2850 (w); 1802 (w); 1609 (w); 1492 (m); 1444 (m); 1327 (w); 992 (m); 895 (m); 776 (s); 699 (s) cm⁻¹.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 220 (M⁺, 100); 205 (31); 178 (49); 141 (14); 117 (50); 103 (73); 91 (15); 77 (23).

Clorodimetil{3-[4-(1-fenilvinil)fenil]propil}silano (4)



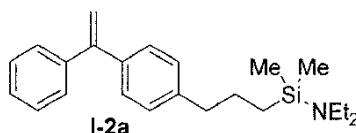
30

Se diluyó una solución de alil-DPE **3** (2,0 g, 2,27 mmol, 25 % en peso en ciclohexano) con THF (1,0 ml). Tras adición de clorodimetilsilano (225 mg, 2,38 mmol, 1,05 equiv.), se añadió una solución de catalizador de Karstedt en xileno (2,1-2,4 % en peso de Pt, 20 mg, 2,3 μmol, 0,1 % molar) y se agitó la mezcla de reacción a ta durante 3 h. Se tomó una alícuota de CG/EM y mostró la masa molecular correcta. El compuesto del título se usó directamente para preparar silanoaminas.

P_m del C₁₉H₂₃ClSi = 314,93 g mol⁻¹

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 314 (M⁺, 63); 286 (9); 193 (100); 165 (9); 141 (1); 115 (10); 93 (Me₂SiCl⁺, 92); 65 (9).

40 N,N-dietildimetil{3-[4-(1-fenilvinil)fenil]propil}silanamina (I-2a)



Se diluyó una solución de alil-DPE **3** (2,0 g, 2,27 mmol, 25 % en peso en ciclohexano) con THF (1,0 ml). Tras adición de clorodimetilsilano (225 mg, 2,38 mmol, 1,05 equiv.), se añadió una solución de catalizador de Karstedt en xileno (2,1-2,4 % en peso de Pt, 20 mg, 2,3 μmol, 0,1 % molar) y se agitó la mezcla de reacción a ta durante 4 h. A continuación, se añadió dietilamina (498 mg, 6,81 mmol, 3,0 equiv.) y se agitó la mezcla de reacción durante 16 h más. Tras la filtración y eliminación de todos los materiales volátiles al vacío (4 x 10⁻³ mbar, 90 °C), se obtuvo silanamina **I-2a** (577 mg, 1,64 mmol, 72 %) en forma de un aceite parduzco. Pureza: 95 % (RMN).

P_m del $C_{23}H_{33}NSi$ = 351,61 g mol⁻¹

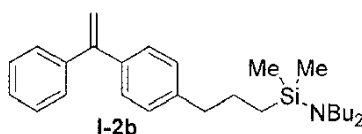
RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 7,36-7,32 (m, 4 H); 7,14-7,06 (m, 5H); 5,41 (d, J = 1,4 Hz, 1 H); 5,36 (d, J = 1,4 Hz, 1 H); 2,71 (q, J = 7,0 Hz, 4 H); 2,57 (t, J = 7,6 Hz, 2 H); 1,69-1,61 (m, 2 H); 0,93 (t, J = 7,6 Hz, 6 H); 0,61-0,56 (m, 2 H); 0,06 (s, 6 H) ppm.

5 **RMN ¹³C** (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 150,66 (C); 142,69 (C); 142,25 (C); 139,48 (C); 128,73 (4 CH); 128,67 (2 CH); 128,47 (2 CH); 127,90 (CH); 113,73 (CH₂); 40,32 (2 CH₂); 40,05 (CH₂); 26,53 (CH₂); 17,19 (CH₂); 16,18 (2CH₃); -1,59 (2 CH₃) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 351 (M⁺, 23); 336 (M⁺-CH₃, 13); 279 (M⁺-NC₂H₁₀, 100); 250 (6), 220 (4); 175 (17); 130 (69); 102 (25); 59 (71).

10

***N,N*-dibutildimetil{3-[4-(1-fenilvinil)fenil]propil}silanamina (I-2b)**



15 Se diluyó una solución de alil-DPE **3** (2,0 g, 2,27 mmol, 25 % en peso en ciclohexano) con THF (1,0 ml). Tras adición de clorodimetilsilano (225 mg, 2,38 mmol, 1,05 equiv.), se añadió una solución de catalizador de Karstedt en xileno (2,1-2,4 % en peso de Pt, 20 mg, 2,3 μ mol, 0,1 % molar) y se agitó la mezcla de reacción a ta durante 4 h. A continuación, se añadió dibutilamina (616 mg, 4,77 mmol, 2,0 equiv.) y se agitó la mezcla de reacción durante 16 h más. Tras la filtración y eliminación de todos los materiales volátiles al vacío (4 x 10⁻³ mbar, 90 °C), se obtuvo silanamina **I-2b** (734 mg, 1,80 mmol, 79 %) en forma de un aceite parduzco. Pureza: aproximadamente 95 % (RMN).

P_m del $C_{27}H_{41}NSi$ = 407,71 g mol⁻¹

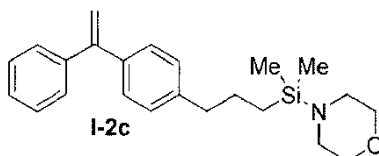
RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 7,37-7,32 (m, 4 H); 7,11-7,07 (m, 5H); 5,41 (d, J = 1,4 Hz, 1 H); 5,36 (d, J = 1,4 Hz, 1 H); 2,73-2,69 (m, 4 H); 2,59 (t, J = 7,6 Hz, 2 H); 1,72-1,64 (m, 2 H); 1,43-1,36 (m, 4 H); 1,21 (sext, J = 7,6 Hz, 4 H); 0,90 (t, J = 7,3 Hz, 6 H); 0,66-0,61 (m, 2 H); 0,10 (s, 6 H) ppm.

25 **RMN ¹³C** (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 150,66 (C); 142,67 (C); 142,25 (C); 139,48 (C); 128,75 (2 CH); 128,73 (2 CH); 128,67 (2 CH); 128,46 (2 CH); 127,90 (CH); 113,73 (CH₂); 46,72 (2 CH₂); 40,08 (CH₂); 32,96 (2 CH₂); 26,59 (CH₂); 20,69 (2 CH₂); 17,17 (CH₂); 14,42 (2 CH₃); -1,48 (2 CH₃) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 407 (M⁺, 11); 364 (54); 279 (M⁺-NBu₂, 100), 220 (6); 175 (31); 135 (17); 86 (28); 59 (61).

30

4-<dimetil{3-[4-(1-fenilvinil)fenil]propil}silil>morfolina (I-2c)



35 Se diluyó una solución de alil-DPE **3** (2,0 g, 2,27 mmol, 25 % en peso en ciclohexano) con THF (1,0 ml). Tras adición de clorodimetilsilano (225 mg, 2,38 mmol, 1,05 equiv.), se añadió una solución de catalizador de Karstedt en xileno (2,1-2,4 % en peso de Pt, 20 mg, 2,3 μ mol, 0,1 % molar) y se agitó la mezcla de reacción a ta durante 4 h. A continuación, se añadió morfolina (593 mg, 6,81 mmol, 3,0 equiv.) y se agitó la mezcla de reacción durante 16 h más. Tras la filtración y eliminación de todos los materiales volátiles al vacío (4 x 10⁻³ mbar, 90 °C), se obtuvo silanamina **I-2c** (458 mg, 1,25 mmol, 55 %) en forma de un aceite parduzco. Pureza: 95 % (RMN).

P_m del $C_{23}H_{31}NOSi$ = 365,59 g mol⁻¹

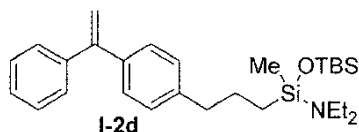
RMN ¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 7,37-7,33 (m, 4 H); 7,13-7,06 (m, 5H); 5,42 (d, J = 1,4 Hz, 1 H); 5,37 (d, J = 1,4 Hz, 1 H); 3,44-3,42 (m, 4 H); 2,62-2,60 (m, 4 H); 2,55 (t, J = 7,6 Hz, 2 H); 1,61-1,54 (m, 2 H); 0,51-0,47 (m, 2 H); -0,06 (s, 6 H) ppm.

45 **RMN ¹³C** (100 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 150,60 (C); 142,48 (C); 142,19 (C); 139,60 (C); 128,71 (4 CH); 128,49 (2 CH); 128,32 (2 CH); 127,94 (CH); 113,82 (CH₂); 68,65 (2 CH₂); 45,93 (2 CH₂); 39,85 (CH₂); 26,25 (CH₂); 15,92 (CH₂); -2,81 (2 CH₃) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 365 (M⁺, 67); 350 (M⁺-CH₃, 7); 320 (1); 279 (19); 250 (28), 220 (3); 178 (15); 144 (69); 102 (100); 59 (88).

50

(terc-butildimetilsiloxi)-*N,N*-dietilmetil{3-[4-(1-fenilvinil)fenil]propil}silanamina (I-2d)



Se diluyó una solución de alil-DPE 3 (2,0 g, 2,27 mmol, 25 % en peso de ciclohexano) con THF (1,0 ml). Tras adición de diclorodimetilsilano (264 mg, 2,29 mmol, 1,01 equiv.), se añadió una solución de catalizador de Karstedt en xileno (2,1-2,4 % en peso de Pt, 20 mg, 2,3 μ mol, 0,1 % molar) y se agitó la mezcla de reacción a ta durante 3 h. A continuación, se añadió TBDSOH (300 mg, 2,27 mmol, 1,0 equiv.) seguido de TEA (230 mg, 2,27 mmol, 1,0 equiv.). La mezcla de reacción se agitó durante 16 h a ta. A continuación, se añadió dietilamina (498 mg, 6,81 mmol, 3,0 equiv.) y se agitó la mezcla de reacción durante 4 h más. Tras la filtración y eliminación de todos los materiales volátiles al vacío (4×10^{-3} mbar, 90 °C), se obtuvo silanamina **1-2d** (1,24 g, 2,65 mmol, >100 %) en forma de un aceite parduzco.

Pureza: aproximadamente 80 % (RMN) (rendimiento calculado aprox.: 0,99 g, 2,12 mmol, 93 %).

P_m del $C_{28}H_{45}NOSi_2 = 467,83 \text{ g mol}^{-1}$

RMN 1H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 7,36\text{--}7,31$ (m, 4 H); 7,13-7,08 (m, 5H); 5,40 (d, $J = 1,4$ Hz, 1 H); 5,36 (d, $J = 1,3$ Hz, 1 H); 2,79 (q, $J = 7,0$ Hz, 4 H); 2,59 (t, $J = 7,2$ Hz, 2 H); 1,77-1,69 (m, 2 H); 0,97 (s, 9 H); 0,97 (t, $J = 6,9$ Hz, 6 H); 0,70-0,65 (m, 2 H); 0,11 (s, 3 H); 0,09 (s, 6 H) ppm.

RMN ^{13}C (100 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 150,66$ (C); 142,61 (C); 142,25 (C); 139,50 (C); 128,82 (4 CH); 128,68 (2CH); 128,46 (2 CH); 127,90 (CH); 113,72 (CH₂); 39,87 (CH₂); 39,69 (2 CH₂); 26,32 (CH₂); 26,01 (3 CH₃); 18,43 (C); 16,71 (CH₂); 16,06 (2 CH₃); -1,83 (CH₃); -2,68 (2 CH₃) ppm.

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 467 (M^+ , 44); 452 ($M^+ - CH_3$, 36); 438 (9); 410 (15); 395 (61), 353 (11); 295 (19); 246 (81); 207 (38); 133 (100); 58 (60).

Precusores liitados (tras reacción de **1-1a**, **b**, **c**, **f** con $nBuLi$ y pérdida de superconductividad con fuente de protones)

25 **L-1-1a**

P_m del $C_{24}H_{37}NSi = 367,65 \text{ g mol}^{-1}$

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 367 (M^+ , 7); 352 ($M^+ - CH_3$, 100); 295 (47); 259 (3); 224 (11), 167 (11); 140 (5); 111 (11); 85 (17); 57 (41).

30

L-1-1b

P_m del $C_{24}H_{35}NOSi = 381,62 \text{ g mol}^{-1}$

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 381 (M^+ , 85); 366 ($M^+ - CH_3$, 81); 336 (12); 295 (100); 252 (28), 224 (42); 193 (15); 165 (25); 135 (20); 91 (19); 59 (27).

35

L-1-1c

P_m del $C_{26}H_{42}OSi_2 = 426,77 \text{ g mol}^{-1}$

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 411 ($M^+ - CH_3$, 3); 369 ($M^+ - C_4H_9$, 100); 279 (9); 209 (32); 179 (7); 149 (42); 119 (11); 91 (100); 57 (5).

40

L-1-1f

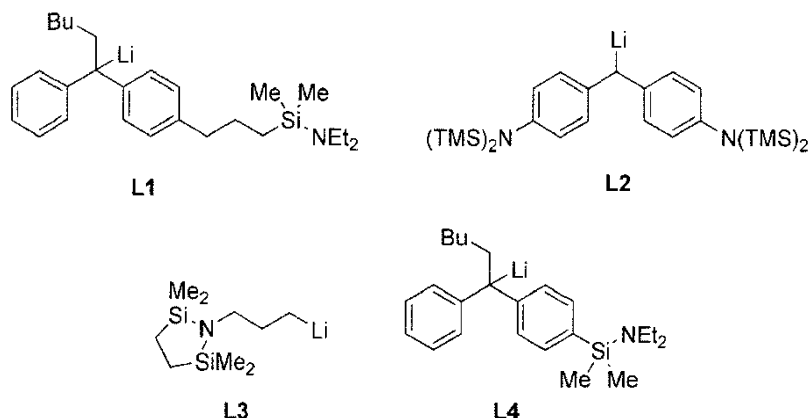
P_m del $C_{29}H_{49}NOSi_2 = 483,89 \text{ g mol}^{-1}$

CG-EM (IE, 70 eV): m/z (%) = 483 (M^+ , 5); 468 ($M^+ - CH_3$, 100); 426 (15); 369 (5); 267 (3), 193 (12); 147 (19); 91 (47); 58 (32).

45

Ejemplos de iniciadores usados para producir polímero:

50



5 L1 es un iniciador de acuerdo con la Fórmula 2 de la presente invención, preparado a partir del compuesto precursor de acuerdo con la Fórmula 1, mientras que L2-L4 son ejemplos de la técnica anterior (véanse los documentos WO2014/040640, US2003/0114592, US2003/0114611, WO2000/050479, WO2000050478 y JP2012241112A).

II. Procedimientos de polimerización

10

Ejemplo A

Se cargó ciclohexano (4259,2 g), butadieno (625,7 g) y estireno (171,6 g) en un reactor de 10 l libre de aire y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. A continuación, se añadió TMEDA (0,24 g) y se cargó n-butilitio gota a gota para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambió a amarillento (valoración). Después de ello, se cargó inmediatamente la cantidad de formulación de **L1** (4,01 mmol, c = 0,193 mol/kg) en ciclohexano correspondiente al peso molecular objetivo del polímero para iniciar la polimerización. El tiempo de inicio de la carga del iniciador se usó como tiempo de inicio de la polimerización. En paralelo, se aumentó la temperatura calentando o enfriando en la pared de los reactores comenzando con la carga del iniciador hasta la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 80 min. A continuación, se cargó butadieno (3,3 g) seguido de SnCl₄ (0,28 mmol) y 50 g de ciclohexano a través del cilindro. Se permitió que la reacción se completara en un plazo de 15 minutos tras la última adición de butadieno (11,6 g). Tras 5 min, se añadió el modificador de extremos de cadena 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano (**5**) (1,02 g). La reacción se finalizó tras 20 min con carga de metanol (4,01 g). La solución de polímero se estabilizó con Irganox 1520D (2,03 g), se recuperó el polímero mediante destilación al vapor y se secó hasta que se obtuvo un contenido de volátiles residuales <0,6 %. El conjunto de datos de la muestra completo se facilita en la tabla 1.

Ejemplo de referencia B

30 Se cargó ciclohexano (3979,7 g), butadieno (579,5 g) y estireno (158,5 g) en un reactor de 10 l libre de aire y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. A continuación, se añadió TMEDA (0,22 g) y se cargó n-butilitio gota a gota para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambió a amarillento (valoración). Después de ello, se cargó inmediatamente la cantidad de formulación de **L2** (5,29 mmol, c = 0,201 mol/kg) en ciclohexano correspondiente al peso molecular objetivo del polímero para iniciar la polimerización. El tiempo de inicio de la carga del iniciador se usó como tiempo de inicio de la polimerización. En paralelo, se aumentó la temperatura calentando o enfriando en la pared de los reactores comenzando con la carga del iniciador hasta la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 80 min. A continuación, se cargó butadieno (3,1 g) seguido de SnCl₄ (0,26 mmol) y 50 g de ciclohexano a través del cilindro. Se permitió que la reacción se completara en un plazo de 15 minutos tras la última adición de butadieno (10,9 g). Tras 5 min, se añadió el modificador de extremos de cadena 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano (**5**) (0,96 g). La reacción se finalizó tras 20 min con carga de metanol (3,75 g). La solución de polímero se estabilizó con Irganox 1520D (1,90 g), se recuperó el polímero mediante destilación al vapor y se secó hasta que se obtuvo un contenido de volátiles residuales <0,6 %. El conjunto de datos de la muestra completo se facilita en la tabla 1.

45 Ejemplo de referencia C

Se cargó ciclohexano (4595 g), butadieno (675,3 g) y estireno (184,4 g) en un reactor de 10 l libre de aire y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. A continuación, se añadió TMEDA (1,01 g) y se cargó n-butilitio gota a gota

para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambió a amarillento (valoración). Después de ello, se cargó inmediatamente la cantidad de formulación de **L3** (4,33 mmol, $c = 0,191 \text{ mol/kg}$) en ciclohexano correspondiente al peso molecular objetivo del polímero para iniciar la polimerización. El tiempo de inicio de la carga del iniciador se usó como tiempo de inicio de la polimerización. En paralelo, se aumentó la temperatura calentando o enfriando en la pared de los reactores comenzando con la carga del iniciador hasta la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 80 min. A continuación, se cargó butadieno (3,41 g) seguido de SnCl_4 (0,304 mmol) y 50 g de ciclohexano a través del cilindro. Se permitió que la reacción se completara en un plazo de 15 minutos tras la última adición de butadieno (12,8 g). Tras 5 min, se añadió el modificador de extremos de cadena 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano (**5**) (1,12 g). La reacción se finalizó tras 20 min con carga de metanol (4,33 g). La solución de polímero se estabilizó con Irganox 1520D (2,19 g), se recuperó el polímero mediante destilación al vapor y se secó hasta que se obtuvo un contenido de volátiles residuales <0,6 %. El conjunto de datos de la muestra completo se facilita en la tabla 1.

Ejemplo de referencia D

Se cargó ciclohexano (2407 g), butadieno (301,5 g) y estireno (82,1 g) en un reactor de 5 l libre de aire y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. A continuación, se añadió TMEDA (0,1 g) y se cargó n-butilitio gota a gota para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambió a amarillento (valoración). Después de ello, se cargó inmediatamente la cantidad de formulación de **L4** (1,64 mmol, $c = 0,084 \text{ mol/kg}$) en ciclohexano correspondiente al peso molecular objetivo del polímero para iniciar la polimerización. El tiempo de inicio de la carga del iniciador se usó como tiempo de inicio de la polimerización. En paralelo, se aumentó la temperatura calentando o enfriando en la pared de los reactores comenzando con la carga del iniciador hasta la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 80 min seguida de la segunda adición de butadieno (7,8 g). Tras 5 min, se añadió el modificador de extremos de cadena 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano (**5**) (0,62 g). La reacción se finalizó tras 20 min con carga de metanol (0,05 g). La solución de polímero se estabilizó con Irganox 1520D (0,97 g), se recuperó el polímero mediante destilación al vapor y se secó hasta que se obtuvo un contenido de volátiles residuales <0,6 %. El conjunto de datos de la muestra completo se facilita en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se cargó ciclohexano (4653 g), butadieno (678,3 g) y estireno (185,3 g) en un reactor de 10 l libre de aire y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. A continuación, se añadió TMEDA (9,47 mmol) y se cargó n-butilitio gota a gota para hacer reaccionar las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambió a amarillento (valoración). Después de ello, se cargó inmediatamente la cantidad de formulación de n-butilitio (4,73 mmol) correspondiente al peso molecular objetivo del polímero a través de una bomba para iniciar la polimerización. El tiempo de inicio de la carga de la cantidad principal de n-butilitio se usó como tiempo de inicio de la polimerización. En paralelo, se aumentó la temperatura calentando o enfriando en la pared de los reactores comenzando con la carga de la cantidad principal de n-butilitio hasta la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 80 min. A continuación, se cargó butadieno (3,5 g) seguido de SnCl_4 (0,335 mmol) y 20 g de ciclohexano a través del cilindro. Se permitió que la reacción se completara en un plazo de 10 minutos tras la última adición de butadieno (12,6 g). Tras 5 minutos, se añadió el modificador de extremos de cadena 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano (**5**) (1,21 g) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 minutos más. A continuación, se finalizó la reacción con carga de metanol (4,73 g). La solución de polímero se estabilizó con Irganox 1520D (2,2 g), se recuperó el polímero mediante destilación al vapor y se secó hasta que se obtuvo un contenido de volátiles residuales <0,6 %. El conjunto de datos de la muestra completo se facilita en la tabla 1.

Tabla 1: detalles de la polimerización.

	Ej. A	Ej. de ref. B	Ej. de ref. C	Ej. de ref. D	Ej. comp. 1
Ciclohexano/g	4529	3979,7	4595	2407	4653
Butadieno/g	640,6	593,5	691,5	309,3	694,5
Estireno/g	171,6	158,5	184,4	82,1	185,3
TMEDA/mmol	2,08	1,89	8,69	0,83	9,47
Iniciador/mmol	(L1) 4,01	(L2) 5,29	(L3) 4,33	(L4) 1,64	(nBuLi) 4,73
SnCl_4 /mmol	0,285	0,261	0,304	-	0,335
Cpd5/mmol	3,624	3,248	3,80	2,10	4,16
Mp (kg/mol)	296	302	303	325	294
Contenido vinílico/%	62,6	58,2	61,6	61,7	62,1

Contenido de estireno/%	20,7	27,0	20,2	21,1	21,7
M _L	62,8	38,7	52,9	58,1	55,0

Composición en sílice:

Tabla 2: información de la composición.

	Ej. A	Ej. de ref. B	Ej. de ref. C	Ej. comp. 1
ML1+4 100 °C sin amasar	62,1	41,6	56,8	53,4
CML1+4	81,3	105,2	101,4	76,4
CML-ML	19,2	63,6	44,6	23,0
Mod300-Mod100/MPa	10,1	10,0	9,4	8,1
Resistencia a la tracción/MPa	17,3	17,9	19,9	19,4
Rebote ta/%	37,8	34,0	34,0	37,4
Rebote/60 °C	63,4	60,8	57,0	59,4
Dureza Shore A 0 °C	64,3	64,9	71,3	64,7
Dureza Shore A ta	60,9	61,1	66,7	62,3
Dureza Shore A 60 °C	57,9	56,9	63,3	57,9
HBU/°C	106,7	125,1	122,0	117,0
Tan δ -10 °C	0,522	0,584	0,463	0,463
Tan δ 0 °C	0,337	0,379	0,335	0,320
Tan δ 60 °C	0,090	0,104	0,117	0,123
Abrasión DIN [mm ³]	126	132	143	129

5

Conclusiones:

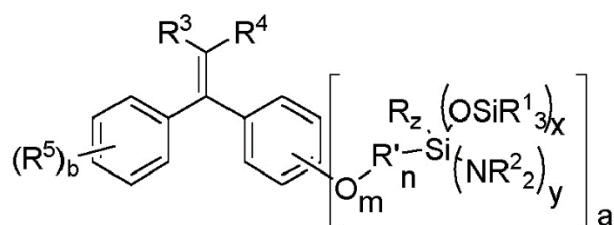
- El iniciador inventivo (L1) se usa para preparar el polímero A y compuesto A inventivos. El compuesto A presenta el valor de CML-ML más bajo de todos los compuestos comparados, lo que corresponde a un excelente comportamiento durante el procesamiento. También muestra las interacciones polímero-carga menores, como se refleja por Mod300-Mod100. Las extraordinarias propiedades de histéresis se ilustran mediante la HBU y tan δ más bajas a 60 °C, así como el rebote más alto a 60 °C en comparación con los otros polímeros de tecnología de vanguardia con la misma microestructura. El agarre en hielo (tan δ -10 °C) y el agarre en mojado (tan δ 0 °C) son mejores que el Ej. comp. 1 y el Ej. de ref. C. Solo el Ej. de ref. B muestra mejor agarre en hielo y agarre en mojado.
- La característica de desgaste del polímero inventivo también es muy atractiva.

Formulación de mezclado

<i>1ª fase de mezclado:</i>	
SSBR	80
1,4-polibutadieno de alto cis (Buna™ cis 132-Schkopau, Styron Deutschland GmbH)	20
Sílice precipitada (Silica 7000 GR, Evonik Industries)	80
Silano (Si 75, bis(trietoxisililpropil)disulfano, Evonik Industries)	6,9
Ácido esteárico (Cognis GmbH)	1,0
Antiozonizante (Dusantox 6 PPD [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-fenilenodiamina], Duslo a.s.)	2,0
Óxido de zinc (Grillo-Zinkoxid GmbH)	2,5
Cera protectora del ozono (Antilux 654, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,5
Plastificante (aceite de TDAE, VivaTec500, Hansen & Rosenthal KG)	20
<i>2ª fase de mezclado:</i>	
Azufre (Solvay AG)	1,4
Acelerante (TBBS, N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1,5
DPG (difenilguanidina, Vulkacit D, Lanxess AG)	1,5

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto representado por la Fórmula 1 siguiente:

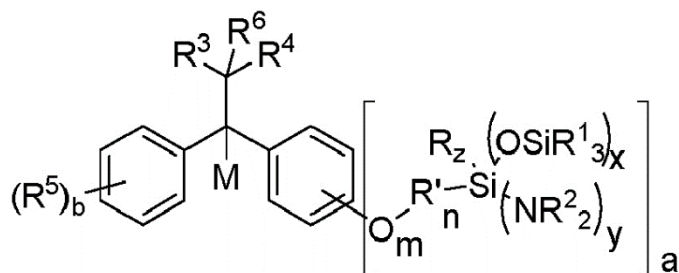


Fórmula 1,

donde

- cada R se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, donde R puede estar conectado a uno de los dos anillos de benceno de la Fórmula 1 para formar un anillo junto con el átomo de Si del grupo aminosililo;
- R' es un grupo metileno;
- cada R¹ se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido;
- cada R² se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, donde los grupos R² pueden estar conectados entre sí para formar un anillo junto con el átomo de nitrógeno unido al Si;
- R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y vinilo, en particular, entre hidrógeno, metilo y vinilo, y preferiblemente son ambos hidrógeno;
- cada R⁵ se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo alquilio C₁-C₆, y un grupo amina que lleva dos sustituyentes seleccionados independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₆ y un grupo sililo que lleva tres sustituyentes seleccionados independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₆ y un grupo fenilo; donde «alquilo» incluye alquilo de cadena lineal, alquilo ramificado y cicloalquilo;
- a ≥ 1; b ≥ 0; a + b ≤ 10;
- m = 0 o 1;
- n = 0 a 12;
- x = 0, 1 o 2; y = 1, 2 o 3; z = 0, 1 o 2; x + y + z = 3; o x + y + z = 2 cuando el átomo de silicio del grupo aminosililo está unido dos veces a los anillos de benceno a través de grupos R' o enlaces sencillos;
- con la condición de que, cuando m = 1, entonces n = 1 a 12, y cuando m = n = 0, entonces, x = 1 o 2.
- donde el uno o más grupos aminosililo pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno, los grupos aminosililo plurales pueden ser diferentes entre sí, y el uno o más grupos R⁵ pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno.

2. Un iniciador de la polimerización representado por la Fórmula 2 siguiente:



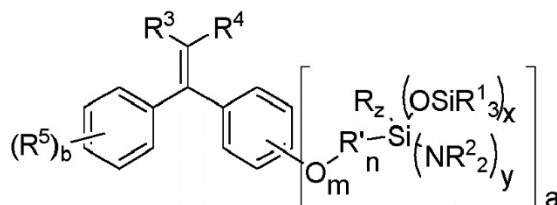
Fórmula 2

donde

cada R se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, donde R puede estar conectado a uno de los dos anillos de benceno de la Fórmula 1 para formar un anillo junto con el átomo de Si del grupo aminosililo;

- 5 R' es un grupo metileno;
 cada R¹ se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido;
 cada R² se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, donde los grupos R² pueden estar conectados entre sí para
 10 formar un anillo junto con el átomo de nitrógeno unido al Si;
 R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y vinilo, en particular, entre hidrógeno, metilo y vinilo, y preferiblemente son ambos hidrógeno;
 cada R⁵ se selecciona independientemente de entre un grupo alifático C₁-C₁₂ y un grupo aromático C₃-C₁₂, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo alquiltio C₁-C₆, y un grupo
 15 amina que lleva dos sustituyentes seleccionados independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₆ y un grupo sililo que lleva tres sustituyentes seleccionados independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₆ y un grupo fenilo;
 R⁶ se selecciona de entre alquilo C₁-C₆, fenilo y bencilo, en particular, de entre metilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, bencilo y fenilo, y preferiblemente es n-butilo;
 20 «alquilo» incluye alquilo de cadena lineal, alquilo ramificado y cicloalquilo;
 M es un metal alcalino seleccionado de entre litio, sodio y potasio y, en particular, es litio;
 a ≥ 1; b ≥ 0; a + b ≤ 10;
 m = 0 o 1;
 n = 0 a 12;
 25 x = 0, 1 o 2; y = 1, 2 o 3; z = 0, 1 o 2; x + y + z = 3; o x + y + z = 2 cuando el átomo de silicio del grupo aminosililo está unido dos veces a los anillos de benceno a través de grupos R' o enlaces sencillos;
 con la condición de que, cuando m = 1, entonces n = 1 a 12, y cuando m = n = 0, entonces, x = 1 o 2.
 donde el uno o más grupos aminosililo pueden estar unidos a cualquiera de los dos anillos de benceno, los grupos aminosililo plurales pueden ser diferentes entre sí, y el uno o más grupos R⁵ pueden estar unidos a cualquiera de los
 30 dos anillos de benceno.

3. Un procedimiento para fabricar el iniciador de la polimerización de Fórmula 2 como se ha definido en la reivindicación 2, que comprende la etapa de hacer reaccionar (i) un compuesto de Fórmula 1



Fórmula 1

con (ii) al menos un compuesto de la Fórmula 3 siguiente:



Fórmula 3

donde la Fórmula 1 es como se ha definido en la reivindicación 1 y R⁶ y M son como se han definido en la reivindicación 2.

4. El compuesto de la reivindicación 1, iniciador de la polimerización de la reivindicación 2 o
 45 procedimiento de la reivindicación 3, donde cada R se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, alquienilo C₂-C₆, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄, alquilarilo C₇ y arilo C₆, donde «alquilo» incluye alquilo de cadena lineal, alquilo ramificado y cicloalquilo, en particular:

donde el grupo alifático C₁-C₁₂ es lineal, ramificado o cíclico y puede ser saturado o insaturado, preferiblemente se
 50 selecciona de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo y n-dodecilo, vinilo, propenilo y butenilo, i-propilo, terc-butilo, sec-butilo, isopentilo, neopentilo e isohexilo,

isopropenilo e isoprenilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo y cicloheptenilo, o

donde el grupo aromático C₃-C₁₂ es un grupo aromático homocíclico o un grupo aromático heterocíclico, seleccionado preferiblemente de entre fenilo, naftilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, furanilo, tiofenilo, pirazinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirrolilo, piridinilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzofuranilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinoxalinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido, indolilo, quinolinilo, isoquinolinilo y fenazinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido.

5. El compuesto, iniciador de la polimerización o procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆ y arilo C₆-C₁₀, donde «alquilo» incluye alquilo de cadena lineal, alquilo ramificado y cicloalquilo, en particular:

donde el grupo alifático C₁-C₁₂ es lineal, ramificado o cíclico y puede ser saturado o insaturado, preferiblemente se selecciona de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo y n-dodecilo, vinilo, propenilo y butenilo, i-propilo, terc-butilo, sec-butilo, isopentilo, neopentilo e isohexilo, isopropenilo e isoprenilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo y cicloheptenilo, o

donde el grupo aromático C₃-C₁₂ es un grupo aromático homocíclico o un grupo aromático heterocíclico, seleccionado preferiblemente de entre fenilo, naftilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, furanilo, tiofenilo, pirazinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirrolilo, piridinilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzofuranilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinoxalinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido, indolilo, quinolinilo, isoquinolinilo y fenazinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido.

6. El compuesto, iniciador de la polimerización o procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde cada R² se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₀, alquilarilo C₇-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₈ y arilo C₇-C₈, donde «alquilo» incluye alquilo de cadena lineal, alquilo ramificado y cicloalquilo, en particular:

donde el grupo alifático C₁-C₁₂ es lineal, ramificado o cíclico y puede ser saturado o insaturado, preferiblemente se selecciona de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo y n-dodecilo, vinilo, propenilo y butenilo, i-propilo, terc-butilo, sec-butilo, isopentilo, neopentilo e isohexilo, isopropenilo e isoprenilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo y cicloheptenilo, o

donde el grupo aromático C₃-C₁₂ es un grupo aromático homocíclico o un grupo aromático heterocíclico, seleccionado preferiblemente de entre fenilo, naftilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, furanilo, tiofenilo, pirazinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirrolilo, piridinilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzofuranilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinoxalinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido, indolilo, quinolinilo, isoquinolinilo y fenazinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido.

7. El compuesto, iniciador de la polimerización o procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde cada R⁵ se selecciona de entre alquilo C₁-C₅, alquilarilo C₇-C₁₂ y arilo C₆-C₁₂ lineal o ramificado, preferiblemente se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅, alquilarilo C₇ y arilo C₆, más preferiblemente se selecciona independientemente de alquilo C₁-C₅, donde «alquilo» incluye alquilo de cadena

lineal, alquilo ramificado y cicloalquilo,

en particular:

donde el grupo alifático C₁-C₁₂ es lineal, ramificado o cíclico y puede ser saturado o insaturado, preferiblemente se selecciona de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo y n-dodecilo, vinilo, propenilo y butenilo, i-propilo, terc-butilo, sec-butilo, isopentilo, neopentilo e isohexilo, isopropenilo e isoprenilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo y cicloheptenilo, o

donde el grupo aromático C₃-C₁₂ es un grupo aromático homocíclico o un grupo aromático heterocíclico, seleccionado preferiblemente de entre fenilo, naftilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, furanilo, tiofenilo, pirazinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirrolilo, piridinilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzofuranilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinoxalinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido, indolilo, quinolinilo, isoquinolinilo y fenazinilo N-C₁-C₇-alquilado o N-tri(hidrocarbilo C₁-C₇)sililo-protegido.

8. El compuesto, iniciador de la polimerización o procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde los sustituyentes opcionales se seleccionan independientemente de entre un grupo alquilo C₁-C₁₂, un grupo arilo C₆-C₁₂, un grupo heteroarilo C₄-C₁₂, grupo alcoxi C₁-C₆, grupo alquiltio C₁-C₆, un grupo di(alquil C₁-

C₆)amino, un grupo difenilamino, un grupo di(alquilo C₁-C₆)fosfino, un grupo difenilfosfina, un grupo ariloxi C₆-C₁₂, un grupo arilitio C₆-C₁₂, un grupo tri(alquilo C₁-C₆)sililo, un grupo tri(aril C₆-C₁₂)sililo y un grupo tri(alquilo C₁-C₆ y aril C₆-C₁₂ mezclados)sililo, donde «alquilo» incluye alquilo de cadena lineal, alquilo ramificado y cicloalquilo.

- 5 9. El iniciador de la polimerización de la reivindicación 2 o procedimiento de la reivindicación 3, donde cada R se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₅ y arilo C₆, cada R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄ y arilo C₆, cada R² se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₈ y alquilarilo C₇-C₁₀, R³ y R⁴ son cada uno hidrógeno, cada R⁵ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₄, donde «alquilo» incluye alquilo de cadena lineal, alquilo ramificado y cicloalquilo, R⁶ se selecciona de
10 entre metilo, etilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, fenilo y bencilo, M es litio, a = 1 o 2, b = 0 o 1, m = 0 y R' es metileno y n = 1, 2 o 3, x = 0 o 1, y = 1 o 2 y z = 0 o 1.

10. Un polímero que es el producto de la reacción de

- 15 i) un iniciador de la polimerización de Fórmula 2 como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 4 a 9 y
ii) uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, o
i') un iniciador de la polimerización distinto del de Fórmula 2 como se ha definido en la reivindicación 2,
20 ii') uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, y
iii') un compuesto de Fórmula 1 como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 8 que se usa como agente modificador de la cadena principal y/o agente modificador de extremos de cadena.

25 11. Un procedimiento para fabricar un polímero, que comprende la etapa de hacer reaccionar

- i) un iniciador de la polimerización de Fórmula 2 como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 4 a 9 y
ii) uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más
30 monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, o
i') un iniciador de la polimerización distinto del de Fórmula 2 como se ha definido en la reivindicación 2,
ii') uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre dienos conjugados y, opcionalmente, uno o más monómeros polimerizables seleccionados de entre compuestos de vinilo aromáticos, y
iii') un compuesto de Fórmula 1 como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 8 que se usa
35 como agente modificador de la cadena principal y/o agente modificador de extremos de cadena.

12. Una composición de polímero que comprende el polímero como se ha definido en la reivindicación 10 y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden al, o se forman como consecuencia del, procedimiento de polimerización usado para fabricar dicho polímero y (ii) componentes que
40 permanecen tras la eliminación de disolvente del procedimiento de polimerización.

13. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende uno o más aceites diluyentes.

45 14. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, que comprende además una o más cargas.

15. La composición de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende además al menos un agente vulcanizante.

50 16. Una composición de polímero vulcanizado que se obtiene vulcanizando la composición de polímero como se ha definido en la reivindicación 15.

17. Un procedimiento para fabricar una composición de polímero vulcanizado, que comprende la etapa de
55 vulcanizar la composición de polímero como se ha definido en la reivindicación 15.

18. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímero vulcanizado como se ha definido en la reivindicación 16.