

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 394**

51 Int. Cl.:

C08F 136/04 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2016 PCT/EP2016/057757**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16162482**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2016 E 16718262 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3280745**

54 Título: **Iniciadores para la copolimerización de monómeros de dieno y monómeros aromáticos de vinilo**

30 Prioridad:

10.04.2015 EP 15461524

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

28.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 714 394 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

Iniciadores para la copolimerización de monómeros de dieno y monómeros aromáticos de vinilo

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a uso de un derivado de sales de metales alcalinos de un monómero aromático de vinilo específico, como iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugados y ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo. De manera adicional, la invención se refiere a un proceso para la preparación de un
 10 componente copolimérico caracterizado porque comprende el copolímero acoplado y el copolímero modificado de manera terminal, y al componente copolimérico. También, la invención se refiere a un método para preparar una goma, y a la goma. Más aún, la invención se refiere a una composición de goma que comprende la goma. Finalmente, la invención se refiere a un componente de un neumático que comprende la goma, y a un neumático que comprende el componente del neumático.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es importante que los polímeros de goma que se usan en neumáticos, mangueras, correas de transmisión de energía y otros productos industriales tengan buena compatibilidad con los rellenos, tales como el negro de carbón y el sílice.
 20 También se ha reconocido que el relleno de refuerzo en los compuestos de goma, debe dispersarse bien en toda la goma para mejorar varias propiedades físicas. Dichos polímeros pueden funcionalizarse con varios compuestos, tales como aminas y silanos, para lograr una interacción mejorada con el relleno y una mejor dispersión del relleno en la totalidad de los polímeros de goma. Por ejemplo, los rellenos (tales como el negro de carbón y el sílice) se usan en los compuestos de goma estándar para las bandas de rodamiento.

25

La patente EP 2 196 326 A1 divulga un proceso para la copolimerización del monómero de amina y del monómero de diolefina conjugado, y que los polímeros pueden terminarse con un agente de terminación que tiene un grupo hidrolizable. Un ejemplo para el monómero de amina es vinilbencil pirrolidina. Las formas de realización de los sistemas de iniciación incluyen iniciadores aniónicos, tales como compuestos de alquil litio.

30

La patente EP 2 772 515 A1 enseña sobre una composición de goma que comprende un polímero dieno conjugado y un sílice. El polímero se obtiene mediante la polimerización de un componente monomérico que incluye (i) el compuesto dieno conjugado y (ii) compuesto vinílico que contiene silicio, en presencia de un iniciador de polimerización. Las enseñanzas de este documento permiten obtener elastómeros con grupos funcionales que son
 35 capaces de interactuar con el relleno, pero estas características se logran mediante el uso del comonómero de organosilicio adicional que está ubicado en la cadena principal del polímero y puede deteriorar la capacidad de procesamiento de la goma. Además, no existe posibilidad de controlar las interacciones débiles entre la goma y el relleno, dado que los iniciadores de amina contienen solamente un grupo amino.

40 La patente US 2010/116404 A1 enseña sobre la síntesis del elastómero funcionalizado derivado de estireno, 1,3-butadieno, y un estireno sustituido con amina. El elastómero funcionalizado se usa, en una mezcla con el elastómero a base de dieno, y en una mezcla adicional con la fibra corta de policetona.

La patente US 6.627.722 B2 divulga un polímero que contiene unidades de un monómero aromático de vinilo
 45 (sustituido en el anillo con uno o dos grupos alquileniminoalquilo) que puede polimerizarse en los polímeros de goma que tienen baja histéresis y buena compatibilidad con los rellenos, tales como negro de carbón y sílice.

La patente EP 2 182 028 A1 enseña sobre la goma de butadieno modificada que tiene un contenido de vinilo del 35% en peso o menos y que tiene, en la cadena principal, un derivado de estireno que contiene nitrógeno que proporciona
 50 la mejora del rendimiento en la resistencia al rodado. La preparación de los polímeros *N*-funcionalizados con contenidos diferentes de grupos funcionales *N* mediante la incorporación de monómeros de estireno adecuados en la cadena polimérica, conduce a una amplia variedad de gomas de estireno-butadieno con un contenido diferente de grupos funcionales *N* y que de este modo exhiben diferentes propiedades de dispersión de los rellenos inorgánicos. Los derivados de estireno *N*-funcionalizados se basan en divinilbencenos.

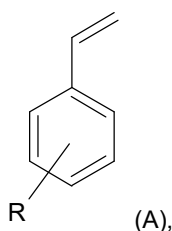
55

La patente US 2011/0275756 A1 enseña sobre la síntesis de SBR funcionalizado que contiene estireno sustituido con amina y grupos orgánicos de silicio que contienen nitrógeno en el extremo de la cadena polimérica.

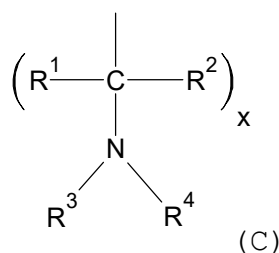
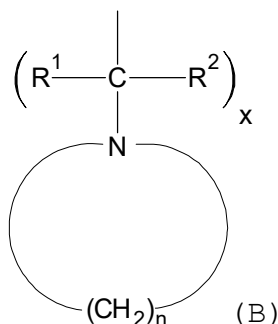
La patente US 5.550.203 B enseña sobre los iniciadores aniónicos para usar en la polimerización de los monómeros
 60 que contienen olefina. Los iniciadores derivan de las aminas.

Por lo tanto, era un objetivo de la invención proporcionar un copolímero elastomérico con micro- y macroestructura controladas y con ubicación controlada de manera precisa de los grupos funcionales de un tipo dado que permitan controlar la débil interacción entre el relleno y la goma, lo que de este modo influye en la tracción del neumático sobre mojado y las fuertes interacciones que son responsables de la resistencia durante el rodado. Más aún, estas ventajas deben lograrse sin ningún organosilicio adicional o comonomero amina en la cadena principal del polímero, cuya presencia podría deteriorar de otro modo la capacidad de procesamiento de la goma.

Ahora se ha encontrado de manera sorprendente que este objetivo se logra y los problemas del arte previo se solucionan mediante el uso de un derivado de sal de metal alcalino de un monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (A)



15 donde el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio; y R se selecciona de los grupos de fórmula (B) y (C):



20 donde
 x es un número entero de desde 1 hasta 10;
 n es un número entero de desde 2 hasta 10;
 Los grupos R¹ R² dentro de una unidad de repetición y en diferentes unidades de repetición se seleccionan de manera independiente de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y
 25 R³ y R⁴ se seleccionados en forma independiente de los grupos alquilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos arilo que tienen 6 a 10 átomos de carbono, grupos alilo que tienen 3 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi que tienen la fórmula estructural -(CH₂)_y-O-(CH₂)_z-CH₃, donde y es un número entero de desde 1 hasta 10 y z es un número entero de desde 1 hasta 10;
 30 como iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugados y ii) uno o más monómeros de aromáticos de vinilo.

La presente invención proporciona elastómeros copoliméricos de dienos con micro- y macroestructura diseñadas de manera estricta y con ubicación, tipo y cantidad de los grupos funcionales en la cadena polimérica seleccionados en forma precisa. Los copolímeros preparados de acuerdo con la presente invención contienen dos tipos de grupos funcionales, lo cual realiza un equilibrio entre interacciones fuertes y débiles entre el polímero y el relleno (en particular el sílice y/o el negro de carbón).

40 Un primer tipo de grupo funcional que está unido químicamente y se incorpora en la cadena polimérica es un grupo amina terciaria que proporciona interacciones débiles entre el polímero y los rellenos (tales como sílice y/o negro de

carbón). Las interacciones débiles, tales como por ejemplo, las uniones de hidrógeno formadas entre las partículas de sílice y el grupo amino terciario de la cadena polimérica, contribuyen a una $\tan \delta$ más alta a 0°C, la cual corresponde a una mejorada tracción en húmedo cuando estos tipos de polímeros se usan en las partes del rodamiento de los neumáticos.

5

Un segundo tipo de grupo funcional puede ser un grupo alcoxisililo (SiOR) y puede estar unido químicamente e incorporarse en el término de la cadena polimérica; esto permite la formación de uniones intermoleculares fuertes entre el polímero y el sílice. Las interacciones fuertes mejoran significativamente ($\tan \delta$ a 60°C) lo cual se relaciona con la resistencia al rodado y la pérdida de histéresis, es decir, la falla de una propiedad que se ha cambiado mediante un agente externo para volver a su valor original cuando la causa del cambio se ha eliminado.

10

Además, la introducción de cantidades controladas de grupos funcionales de varios tipos, es decir, que proporcionan interacciones débiles o fuertes con el relleno, permite la formación óptima de uniones entre el polímero y el relleno y de este modo contribuye al refuerzo mejorado y a la mayor resistencia a la abrasión.

15

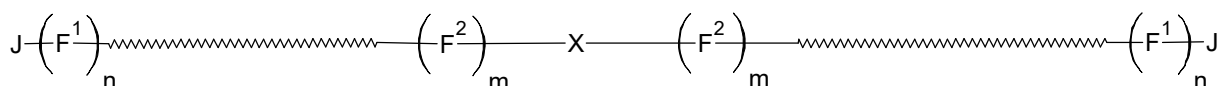
Los componentes copoliméricos vulcanizables de la invención se basan en los polímeros funcionalizados, y los artículos preparados a partir de ahí exhiben múltiples ventajas en comparación con los artículos a base de polímeros no funcionalizados, particularmente con respecto a la reducida histéresis ante una tracción en húmedo similar o mejorada. Además, la modificación del polímero con una combinación de los grupos funcionales de ambos tipos proporciona mucha más reducción de la histéresis de los vulcanizados en comparación con los vulcanizados preparados a partir de compuestos no funcionalizados o aquellos que contienen solamente un tipo de grupo funcional.

20

La presente invención permite la preparación de polímeros funcionalizados con micro- y macroestructura controladas y con ubicación controlada de manera precisa de los grupos funcionales de un tipo dado. Además, la presente invención da componentes copoliméricos que comprenden fracciones Q y T, donde ambas se funcionalizan a través de varios patrones. El contenido de la fracción Q, indicado como x, puede oscilar de 0,01 - a 100 por ciento en peso, y el contenido de la fracción T, indicada como y, expresada como 100-x por ciento en peso, puede oscilar de 99,99 - a 0,01 por ciento en peso. El contenido general de ambas fracciones normalmente suma hasta alrededor del 100 por ciento en peso.

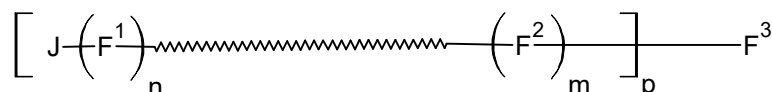
25

Fracción Q:



Fracción T:

35



En la fórmula anterior, F^1 representa el monómero de la fórmula (A), que contiene un grupo funcional capaz de formar interacciones débiles con el relleno. F^1 puede ubicarse en el extremo alfa y/u omega del copolímero;

40

F^2 representa el mismo monómero que F^1 , o uno diferente, y también contiene el grupo funcional capaz de interacciones débiles, similares o diferentes que en F^1 . F^2 se ubica más en el centro del copolímero.

F^3 representa el agente modificador terminal como se usa para la funcionalización del término omega del polímero y normalmente contiene grupos alcoxisililo responsables de las interacciones fuertes.

45

n indica el número de unidades de repetición de F^1 y preferentemente oscila de 1 a 20 unidades de repetición;

m indica el número de unidades de repetición de F^2 y preferentemente oscila de 1 a 20 unidades de repetición; p representa el número de cadenas poliméricas unidas en forma covalente a F^3 (derivadas del agente modificador terminal), preferentemente en un rango de 0 y 10.

50

J representa el residuo orgánico del compuesto organometálico usado para preparar el iniciador de la invención y puede ser, p. ej., un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo fenilo, una amina protegida o un grupo hidroxilo protegido.

55

X representa el resto derivado del agente de acoplamiento que reacciona con el extremo nucleofílico del copolímero,

donde el agente de acoplamiento normalmente tiene la fórmula general $X^1_n Y_p X^2_m$ (E).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

5 En un primer aspecto, la invención se refiere al uso del derivado de sales de metales alcalinos como se definió más arriba, como iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugados y ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo.

10 En un segundo aspecto, la invención se refiere a un proceso para la preparación de un componente copolimérico que comprende un copolímero acoplado y un copolímero modificado de manera terminal.

10 En un tercer aspecto, la invención se refiere a un componente copolimérico que comprende un copolímero acoplado y el copolímero modificado de manera terminal.

15 En un cuarto aspecto, la invención se refiere a un método para preparar una goma que comprende vulcanizar el componente copolimérico de acuerdo con el tercer aspecto.

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

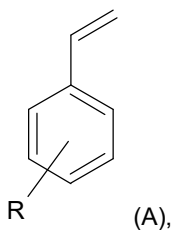
20 En un sexto aspecto, la invención se refiere a una composición de goma que comprende la goma de acuerdo con el quinto aspecto.

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

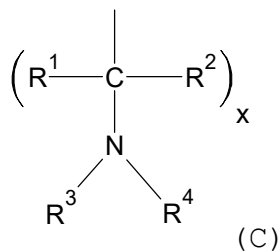
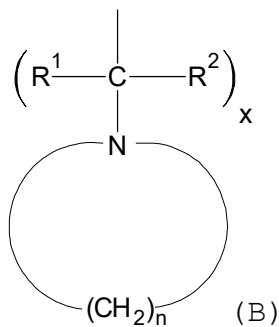
25 En un octavo aspecto, la invención se refiere a un neumático que comprende el componente del neumático de acuerdo con el séptimo aspecto.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

30 De acuerdo con el primer aspecto, la invención se refiere al uso de un derivado de metal de sal alcalina de un monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (A)



35 donde el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio; y R se selecciona de los grupos de fórmula (B) y (C):



40 donde

x es un número entero de desde 1 hasta 10;

n es un número entero de desde 2 hasta 10;

Los grupos R¹ R² dentro de una unidad de repetición y en diferentes unidades de repetición se seleccionan de manera independiente de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y

- 5 R³ y R⁴ se seleccionados en forma independiente de los grupos alquilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos arilo que tienen 6 a 10 átomos de carbono, grupos alilo que tienen 3 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi que tienen la fórmula estructural $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_z-CH_3$, donde y es un número entero de desde 1 hasta 10 y z es un número entero de desde 1 hasta 10;

- 10 como iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugados y ii) uno o más monómeros de aromáticos de vinilo.

Metal alcalino

- 15 El metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio y es, preferentemente, litio.

El metal alcalino normalmente se convierte en parte del derivado de la sal de metal alcalino de la invención mediante la reacción de un compuesto organometálico con el compuesto aromático de vinilo de la fórmula (A). De esta manera, el derivado de la sal de metal alcalino se prepara normalmente mediante la reacción de uno o más compuestos

- 20 organometálicos con uno o más monómeros que tienen la fórmula general (A). El tiempo de reacción entre el compuesto organometálico y el monómero de la fórmula (A) es, preferentemente, de 1 a 60 min, más preferentemente de 1 a 20 min y mucho más preferentemente de 1 a 10 min.

El compuesto organometálico puede ser un compuesto de litio organometálico, un compuesto de sodio organometálico o un compuesto de potasio organometálico:

- Como compuesto de litio organometálico, se prefieren aquellos que tienen un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; por ejemplo, metil litio, etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, ter-butil litio, ter-octil litio, n-decil litio, fenil litio, 2-naftil litio, 2-butilfenil litio, 4-fenilbutil litio, ciclohexil litio y ciclopentil litio; de estos
30 compuestos, se prefieren el n-butil litio y el sec-butil litio.

- Como compuesto de sodio organometálico, se prefieren aquellos que tienen un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; por ejemplo, metil sodio, etil sodio, n-propil sodio, isopropil sodio, n-butil sodio, sec-butil sodio, ter-butil sodio, ter-octil sodio, n-decil sodio, fenil sodio, 2-naftil sodio, 2-butil fenil sodio, 4-fenilbutil sodio, ciclohexil
35 sodio y ciclopentil sodio; de estos compuestos, se prefieren el n-butil sodio y el sec-butil sodio.

- Como compuesto de potasio organometálico, se prefieren aquellos que tienen un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, metil potasio, etil potasio, n-propilpotasio, isopropil potasio, n-butil potasio, sec-butil potasio, ter-butil potasio, ter-octil potasio, n-decil potasio, fenil potasio, 2-naftil potasio, 2-butilfenil potasio, 4-fenilbutil potasio, ciclohexil potasio y ciclopentil potasio; de estos compuestos, se prefieren el n-butil potasio y el sec-butil potasio.
40

La proporción molar de compuesto organometálico a monómero de la fórmula (I) está comprendida preferentemente en un rango de 0,05:1 a 1:1, más preferentemente en un rango de desde 0,1:1 hasta 1:1, mucho más preferentemente en un rango de desde 0,2:1 hasta 1:1.

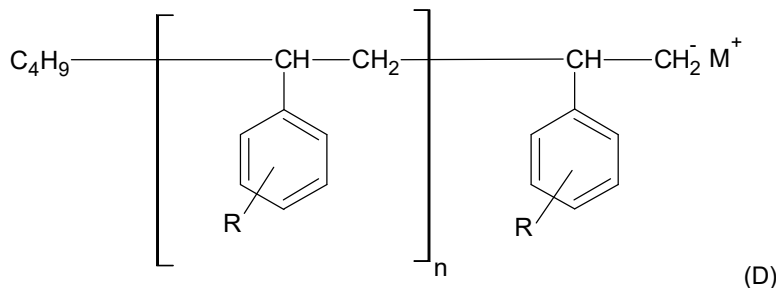
- 45 Se prefiere en todas las formas de realización de la invención que el compuesto organometálico sea un compuesto de litio organometálico, preferentemente seleccionado de n-butil litio, sec-butil litio, y ter-butil litio.

En la fórmula (A), R es preferentemente un grupo de la fórmula (B), y

- 50 - x es 1 o 2, preferentemente 1;
- R¹ es un átomo de hidrógeno, preferentemente donde R¹ y R² son ambos un átomo de hidrógeno, y
- n es 4 o 6, preferentemente 4.

- Mucho más preferentemente, el compuesto de la fórmula (A) es N-vinilbencil pirrolidina, en particular la N-vinilbencil-
55 pirrolidina es N-(3-vinilbencil)pirrolidina o N-(4-vinilbencil)pirrolidina, y más preferentemente la mezcla de N-(3-vinilbencil)pirrolidina y N-(4-vinilbencil)pirrolidina.

Preferentemente, el derivado de la sal de metal alcalino es de la fórmula (D)



donde

M⁺ es el metal alcalino, preferentemente litio;

5 n es un número entero de 0 a 20, preferentemente de 0 a 10 y mucho más preferentemente de 0 a 5; y

C₄H₉ es n-C₄H₉ o sec-C₄H₉.

El derivado de la sal de metal alcalino de acuerdo con la invención, derivado del monómero funcionalizado, actúa como agente de funcionalización que permite la modificación del α-terminal del copolímero. El número de unidades que se repiten del monómero funcionalizado de la fórmula (A) puede controlarse y ajustarse a las necesidades particulares de la aplicación específica.

El derivado de acuerdo con el primer aspecto usado como iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugados y ii) uno o más monómeros de aromáticos de vinilo.

15

Monómero de dieno conjugado

De acuerdo con la presente invención, el copolímero comprende, además de las unidades derivadas del monómero de la fórmula (A), unidades derivadas de uno o más monómeros de dieno conjugados. Puede usarse cualquier diolefina conjugada susceptible de polimerizarse de manera aniónica. Se prefieren generalmente los monómeros de diolefina conjugada que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Los monómeros aromáticos sustituidos por vinilo también pueden copolimerizarse con uno o más monómeros de dieno en polímeros de goma, por ejemplo, goma de estireno-butadieno (SBR). Algunos ejemplos representativos y preferidos de monómeros de dieno conjugados que se pueden copolimerizar de acuerdo con la invención incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 25 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, y 4,5-dietil-1,3-octadieno.

Los dienos conjugados preferidos son 1,3-butadieno e isopreno, en particular 1,3-butadieno.

MONÓMERO AROMÁTICO DE VINILO

30

El copolímero de la presente invención comprende además uno o más monómeros aromáticos de vinilo. Algunos ejemplos representativos y preferidos de los monómeros aromáticos de vinilo que pueden utilizarse en la síntesis de los polímeros de goma incluyen estireno, 1-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4dodecilestireno, 3-metil-5-n-hexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 3,5-difenilestireno, 35 2,3,4,5-tetraetilestireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno y α-metilestireno.

Se prefieren el estireno y el α-metilestireno, en particular el estireno.

40 PREPARACIÓN DEL POLÍMERO

En un segundo aspecto, la invención se refiere a la preparación de un componente copolimérico que comprende un copolímero acoplado y el copolímero modificado de manera terminal, donde el proceso comprende:

- 45 a) proporcionar un componente iniciador que comprende uno o más de los derivados de sales de metales alcalinos como se define de acuerdo con el primer aspecto;
- b) contactar un componente monomérico que comprende
- i) uno o más monómeros dieno conjugados y
- ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo

50

con el componente iniciador, para iniciar la copolimerización aniónica;

- c) continuar la copolimerización, para producir un copolímero;
 d) continuar la copolimerización del copolímero, en presencia de uno o más monómeros funcionalizados, para producir un copolímero funcionalizado;
 5 e) acoplar una parte del copolímero funcionalizado con uno o más agentes de acoplamiento, para producir el copolímero acoplado;
 f) modificar de manera terminal una parte del copolímero funcionalizado con uno o más agentes de modificación terminal, para producir el copolímero modificado de manera terminal.
- 10 Preferentemente, la etapa b) es la incorporación del componente iniciador al componente monomérico, para iniciar la copolimerización aniónica.

El copolímero se prepara habitualmente mediante la formación de una solución de uno o más monómeros copolimerizables aniónicamente i) y ii) anteriores en un disolvente y el inicio de la copolimerización de los monómeros
 15 con derivado de la sal de metal alcalino descrito más arriba. Los disolventes usados en dichas polimerizaciones en solución normalmente contendrán de alrededor de 4 a alrededor de 10 átomos de carbono por molécula y serán líquidos en las condiciones de la polimerización. Algunos ejemplos representativos de los disolventes orgánicos adecuados incluyen pentano, isooctano, ciclohexano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, tetrahydrofurano, y lo similar, juntos o en una mezcla.

20 Los copolímeros de la invención normalmente comprenden de alrededor de 99,99 a 30 por ciento de unidades dieno y de 0,01 a 70 por ciento en peso de unidades de monómero aromático.

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

Para obtener una estructura aleatoria del copolímero y/o aumentar el contenido de la estructura de vinilo, especialmente cuando se usan específicamente monómeros de estireno y butadieno, y el modificador interno puede
 30 agregarse opcionalmente a la polimerización con el uso entre 0 y 90 o más equivalentes por equivalente de litio. La cantidad depende del tipo de modificador interno y de la cantidad de vinilo deseado, el nivel de estireno empleado y la temperatura de la polimerización. El proceso de polimerización de esta invención se conduce normalmente en presencia de modificadores polares internos, tales como aminas terciarias, alcoholatos o éteres de alquiltetrahydrofurilo. Algunos ejemplos representativos de los modificadores polares internos específicos que
 35 pueden usarse incluyen metiltetrahydrofuril éter, etiltetrahydrofuril éter, propiltetrahydrofuril éter, butiltetrahydrofuril éter, hexiltetrahydrofuril éter, octiltetrahydrofuril éter, dodeciltetrahydrofuril éter, dietil éter, di-n-propil éter, diisopropil éter, di-n-butil éter, tetrahydrofurano, dioxano, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, trietilenglicol dimetil éter, trimetilamina, trietilamina, *N,N,N',N'*-tetrametilendiamina, *N*-metilmorfolina, *N*-etilmorfolina y *N*-fenilmorfolina.

40 Un compuesto de potasio o sodio puede agregarse en la etapa b) preferentemente junto con el iniciador de polimerización cuando se desea aumentar la reactividad del iniciador de polimerización o cuando se desea disponer el monómero aromático de vinilo al azar en el copolímero obtenido o para permitir que el copolímero obtenido contenga el monómero aromático de vinilo como cadena simple. Como el compuesto potasio o el sodio agregados junto con el
 45 iniciador de polimerización, pueden usarse, por ejemplo, alcóxidos y fenóxidos, tipificados por isopropóxido, *tert*-butóxido, *tert*-amilóxido, *n*-heptanóxido, bencilóxido, fenóxido y metolato; sales de potasio o sodio de ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido dodecibencensulfónico, ácido tetradecibencensulfónico, ácido hexadecibencensulfónico y ácido octadecibencensulfónico.

50 El compuesto de potasio o de sodio se agrega preferentemente en una cantidad de 0,005 a 0,5 moles por equivalente molar del iniciador de polimerización. Cuando la cantidad es menor que 0,005 en moles, el efecto de la incorporación del compuesto de potasio (el aumento en la reactividad del iniciador de polimerización y la aleatorización o la incorporación de la cadena individual del compuesto aromático de vinilo) puede no aparecer. Mientras tanto, cuando la cantidad es mayor que 0,5 en moles, puede haber una reducción en la actividad de la polimerización y una reducción
 55 sorprendente en la productividad, más aún, puede haber una reducción en la eficiencia de la modificación interna en esta reacción de modificación primaria.

El copolímero puede hacerse en un proceso en partida, o en un proceso continuo mediante la carga continua de monómeros i) y ii) en una zona de polimerización.

60

Luego de la estabilización de la temperatura de la mezcla de monómeros, en un rango normalmente de -20 a 160°C, el iniciador de la invención se agrega con preferencia (etapa b). La mezcla de reacción resultante se agita normalmente, para mantener la homogenización de la temperatura y de todos los reactivos en la solución polimérica. La reacción se lleva a cabo normalmente en condiciones anhidras, anaeróbicas. La reacción puede llevarse a cabo durante alrededor de 0,1 hasta 24 horas, dependiendo de la temperatura, del peso molecular del producto deseado, y del modificador usado. Luego de que se completa la reacción de acuerdo con la etapa c) (es decir, se logra la conversión completa) las etapas d), e) y f) deben realizarse, dependiendo de la estructura deseada del producto.

Después de que se termina la polimerización de los monómeros en la etapa c), se realiza la funcionalización del copolímero, de acuerdo con las etapas e) y f).

En la etapa d) y para realizar la funcionalización del extremo omega, se realiza la incorporación del monómero funcionalizado a la solución polimérica viva que resulta de la etapa c). Se prefiere usar uno de los monómeros funcionalizados de la fórmula (I). La incorporación del monómero funcionalizado de acuerdo con la etapa d) debe realizarse mucho más preferentemente en condiciones que sean similares a las condiciones de la polimerización en la etapa c).

Después de que finaliza la incorporación del monómero funcionalizado a la cadena polimérica viva, el copolímero resultante puede describirse con la fórmula general (V), véase la Fig. 1.

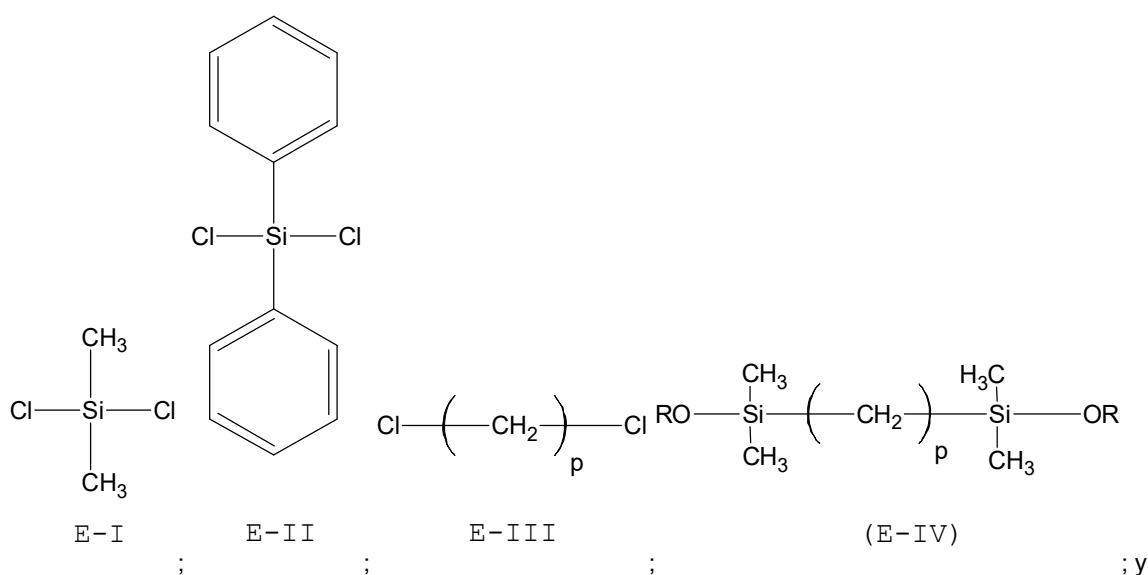
En la fórmula (V), n1 es un número entero de desde 0 hasta 20, n2 es un número entero de desde 0 hasta 10,000, n3 es un número entero de desde 0 hasta 10,000 and n4 es un número entero de desde 0 hasta 20, y n2+n3 > 0.

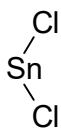
El acoplamiento en la etapa e) se realiza preferentemente mediante la incorporación del agente de acoplamiento seleccionado al sistema copolimérico de la etapa d). Preferentemente, la incorporación es en condiciones similares o cercanas a las condiciones de polimerización descritas para la etapa c).

Debe observarse que, de acuerdo con la invención, la fracción de cadenas copoliméricas acopladas puede variar entre 0,01 (casi nada de acoplamiento) y 99,99% (casi todas las cadenas se someten a acoplamiento), lo cual se logra mediante la incorporación controlada del agente de acoplamiento, en la cantidad requerida para unir la fracción deseada de las cadenas copoliméricas. La cantidad exacta del agente de acoplamiento se calcula en base al grupo funcional teórico y a la fracción de acoplamiento requerida.

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

Las estructuras de los agentes de acoplamiento que mejor se desempeñan se muestran a continuación (E-I a E-V):





(E-V)

Los ejemplos anteriores son agentes de acoplamiento que tienen un grupo funcional de dos, pero debe tenerse en cuenta que esta invención no pone ninguna restricción sobre la funcionalidad del agente de acoplamiento. Más aún, se prefiere el uso de un agente de acoplamiento que tenga un grupo funcional que oscila desde 1 hasta 8.

Después del acoplamiento de las cadenas poliméricas funcionalizadas con iniciador funcionalizado y monómero funcionalizado, se obtiene el copolímero representado por la fórmula general descrita más arriba 'Fracción Q' (véase la fórmula (VI) en la Figura 2).

En la fórmula (VI), n_1 es un número entero de desde 0 hasta 20, n_2 es un número entero de desde 0 hasta 10,000, n_3 es un número entero de desde 0 hasta 10,000, n_4 es un número entero de desde 0 hasta 20, y donde $n_2 + n_3 > 0$. También, R^1 y R^2 , representan los grupos funcionales descritos previamente, p_1 es un número entero que describe el grupo funcional del agente de acoplamiento y X representa el residuo del agente de acoplamiento.

Por ejemplo, cuando se usa el dimetilclorosilano como agente de acoplamiento, el copolímero resultante puede describirse de la siguiente manera (véase la fórmula (VII) en la Figura 3).

En la etapa f), el agente modificador terminal responsable de la formación de interacciones fuertes con rellenos tales como sílice o negro de carbón se agrega a la solución copolimérica, lo que proporciona el copolímero final descrito más arriba como 'Fracción T'.

Debe observarse que el agente de modificación terminal reacciona con cualquier cadena polimérica viva remanente que no reaccionó anteriormente con el agente de acoplamiento, como se describe en la etapa e) anterior.

Cualquier compuesto que contenga al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y silicio y que sea reactivo hacia una cadena polimérica viva puede usarse como agente modificador terminal. Los ejemplos del grupo modificador terminal que contiene al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y silicio incluyen: un grupo amino, un grupo amida, un grupo alcoxisililo, un grupo isocianato, un grupo imino, un grupo imidazol, un grupo urea, un grupo éter, un grupo carbonilo, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo nitrilo, un grupo piridilo.

Los ejemplos específicos de los agentes modificadores terminales incluyen:

- 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano,
- (3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro,
- 1-(4-N,N-dimetilaminofenil)-1-feniletileno,
- 1,1-dimetoxitrimetilamina,
- 1,2-bis(triclorosilil)etano,
- 1,3,5-tris(3-trietoxisililpropil)isocianurato,
- 1,3,5-tris(3-trimetoxisililpropil)isocianurato,
- 1,3-dimetil-2-imidazolidinona,
- 1,3-propandiamina,
- 1,4-diaminobutano,
- 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol,
- 1-glicidil-4-(2-piridil)piperazina,
- 1-glicidil-4-fenilpiperazina,
- 1-glicidil-4-metilpiperazina,
- 1-glicidil-4-metilhomopiperazina,
- 1-glicidilhexametileneimina,
- 11-aminoundeciltrietoxisilano,
- 11-aminoundeciltrimetoxisilano,
- 1-bencil-4-glicidilpiperazina,
- 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,

- 2-(4-morfolinoditio)benzotiazol,
 2-(6-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,
 2-(trietoxisililetil)piridina,
 2-(trimetoxisililetil)piridina,
 5 2-(2-piridiletil)tiopropiltrimetoxisilano,
 2-(4-piridiletil)tiopropiltrimetoxisilano,
 2,2-dietoxi-1,6-diaza-2-silaciclooctano,
 2,2-dimetoxi-1,6-diaza-2-silaciclooctano,
 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona,
 10 cloruro de 2,4-dinitrobencensulfonilo,
 diisocianato de 2,4-tolileno,
 2-(4-piridiletil)trietoxisilano,
 2-(4-piridiletil)trimetoxisilano,
 2-cianoetiltrietoxisilano,
 15 2-tributilstannil-1,3-butadieno,
 2-(trimetoxisililetil)piridina,
 2-vinilpiridina,
 2-(4-piridiletil)trietoxisilano,
 2-(4-piridiletil)trimetoxisilano,
 20 2-lauriltioetilfenil cetona,
 3-(1-hexametileneimino)propil(trietoxi)silano,
 3-(1,3-dimetilbutiliden)aminopropiltrietoxisilano,
 3-(1,3-dimetilbutiliden)aminopropiltrimetoxisilano,
 3-(2-aminoetilaminopropil)trimetoxisilano,
 25 3-(m-aminofenoxi)propiltrimetoxisilano,
 3-(N,N-dimetilamino)propiltrietoxisilano,
 3-(N,N-dimetilamino)propiltrimetoxisilano,
 3-(N-metilamino)propiltrietoxisilano,
 3-(N-metilamino)propiltrimetoxisilano,
 30 3-(N-alilamino)propiltrimetoxisilano,
 ácido 3,4-diaminobenzoico,
 3-aminopropildimetiletoxosilano,
 3-aminopropiltrietoxisilano,
 3-aminopropiltrimetoxisilano,
 35 3-aminopropiltris(metoxidietoxi)silano,
 3-aminopropildiisopropiletoxosilano,
 3-isocianatepropiltrietoxisilano,
 3-glicidoxipropiltrietoxisilano,
 3-tioglicidoxipropiltrimetoxisilano, y
 40 3-tioglicidoxipropiltrietoxisilano.

- La cantidad de agente modificador terminal que se usará depende de su funcionalidad (es decir, del número de grupos capaces de formar uniones con las cadenas poliméricas vivas) y la cantidad de cadenas poliméricas vivas. Se sabe bien que en el caso de los agentes modificadores terminales que llevan un grupo funcional mayor que 1, el control exacto de la cantidad de agente de acoplamiento usado permite mayor influencia de las propiedades del copolímero y, es decir, introducir acoplamiento adicional. Las cantidades preferidas de agente modificador terminal están en el rango de desde 0,001 a 50 mol por 1 mol de extremos de cadena viva, más preferentemente se usa en el rango de 0,5 mol a 10 mol por 1 mol de extremos de cadena viva.
- 50 Luego de la incorporación del agente modificador terminal, pueden agregarse de ser necesario antioxidantes y/o alcoholes para detener la reacción de polimerización (etapa g).

- El copolímero resultante de la incorporación del agente de funcionalización podría describirse con la fórmula general (VIII), véase la Figura 4. En la fórmula VII, n1 es un número entero de desde 0 hasta 20, n2 es un número entero de desde 0 hasta 10,000, n3 es un número entero de desde 0 hasta 10,000, n4 es un número entero de desde 0 hasta 20, y donde $n2+n3 > 0$.

R1, R2, R3, R4 representan los grupos funcionales descritos más arriba (véase la etapa a);

- 60 p2 describe el grupo funcional del agente modificador terminal y puede variar de 1 a 9; y

F representa el residuo del agente modificador terminal.

Cando se usa glicidoxipropiltrimetoxisilano como agente modificador terminal, el copolímero resultante tendría la estructura (IX), véase la Figura 5.

En un tercer aspecto, la invención se refiere a un componente copolimérico que comprende un copolímero acoplado I) y el copolímero modificado de manera terminal II).

10 El copolímero acoplado I) se obtiene mediante un proceso que comprende
 la. contactar un componente monomérico que comprende i) uno o más monómeros de dieno conjugados y
 ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo, en presencia de un componente iniciador que comprende uno o más derivados de metales alcalinos, como se define de acuerdo con el primer aspecto;

15 lb. además, la copolimerización en presencia de uno o más monómeros funcionalizados, para producir un copolímero funcionalizado; y

lc). acoplar al menos parte del copolímero funcionalizado con uno o más agentes de acoplamiento, para producir el copolímero acoplado.

20 El copolímero modificado en forma terminal II) se obtiene mediante un proceso que comprende
 Ila. contactar un componente monomérico que comprende i) uno o más monómeros de dieno conjugados y
 ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo, en presencia de un componente iniciador que comprende uno o más derivados de metales alcalinos, como se define de acuerdo con el primer aspecto;

25 IIb. además, la copolimerización en presencia de uno o más monómeros funcionalizados, para producir un copolímero funcionalizado; y

IIc) modificar de manera terminal al menos parte del copolímero funcionalizado con uno o más agentes de modificación terminal, para producir el copolímero modificado de manera terminal.

30 Preferentemente, el copolímero se obtiene mediante el proceso de acuerdo con el segundo aspecto.

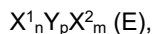
Además, preferentemente, el componente copolimérico comprende

- de 1 a 99 % en peso del copolímero acoplado, preferentemente 50 a 90 % en peso del copolímero acoplado, más preferentemente 60 a 80 % en peso del copolímero acoplado; y

35 - de 99 a 1 % en peso del copolímero modificado en forma terminal, preferentemente 10 a 50% en peso del copolímero modificado en forma terminal, más preferentemente 20 a 40% en peso del copolímero modificado en forma terminal; y

40 Se prefiere mucho más un componente copolimérico donde el copolímero acoplado tenga 1 a 11 grupos terminales en base al monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (A), preferentemente 1 a 5.

El agente de acoplamiento es, preferentemente, de la fórmula general (E):



45 donde

Y se selecciona de átomos de silicio (Si), estaño (Sn), titanio (Ti), azufre (S), carbono (C), germanio (Ge), zirconio (Zr), plomo (Pb), hafnio (Hf), oxígeno (O) y nitrógeno (N) y grupos metileno (CH₂) o su combinación; y p está en el rango de desde 1 hasta 20;

50

X¹ se selecciona independientemente de

- hidrógeno (H), cloro (Cl), bromo (Br), yodo (I) y flúor (F) o su combinación;

- grupos alquilo que contienen 1-20 átomos de carbono;

- grupos hidroxycarboxilo donde el grupo hidroxycarboxilo puede contener 1-20 átomos;

55 - grupos alquilsililo donde el grupo alquilo puede contener 1-20 átomos;

- grupos alcoxisililo donde el grupo alquilo puede contener 1-10 átomos de carbono;

- grupos epóxido o episulfuro que contienen 2 a 20 átomos de carbono;

- o combinaciones de los anteriores; y

donde n está en el rango de desde 0 hasta 6;

60

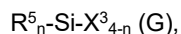
X² se selecciona independientemente de

- hidrógeno (H), cloro (Cl), bromo (Br), yodo (I) y flúor (F) o su combinación;
- grupos alquilo que contienen 1-20 átomos de carbono;
- grupos hidroxycarboxilo donde el grupo hidrocarbilo puede contener 1-20 átomos;

- 5 - grupos alquilsililo donde el grupo alquilo puede contener 1-20 átomos;
- grupos alcoxisililo donde el grupo alquilo puede contener 1-10 átomos de carbono;
 - grupos epóxido o episulfuro que contienen 2 a 20 átomos de carbono;
 - o combinaciones de los anteriores; y
- donde m está en el rango de desde 0 hasta 6.

10

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



- 20 donde R⁵ es un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; n es un número entero de desde 0 hasta 2; y X se selecciona de átomos de cloro, de bromo, de flúor y de yodo.

- Se prefiere del mismo modo un componente copolimérico donde el copolímero modificado terminal tiene 1 a 11 grupos terminales a base del monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (I), en el término distinto que el término modificado con el agente modificado terminal.

Se prefiere, además, un componente copolimérico donde el agente modificador terminal comprende grupos alcoxisililo.

- 30 En un cuarto aspecto, la invención se refiere a un método para preparar una goma que comprende vulcanizar el componente copolimérico de acuerdo con el tercer aspecto.

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

35

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

- Preferentemente, la composición de goma comprende, además, y) un componente de relleno que comprende uno o más rellenos. El relleno se selecciona preferentemente de sílice y negro de carbón. Se prefiere que el componente de relleno y) comprenda sílice y negro de carbón.

Preferentemente, la composición de goma comprende

- x) un componente de goma que comprende un 15 % en peso o más (preferentemente 20 % en peso o más, más preferentemente 30 % en peso o más) de la goma del quinto aspecto, e
- 45 y) un componente de relleno en una cantidad de 10 a 150 partes en peso con relación a 100 partes en peso del componente de goma.

- El componente de goma puede comprender además una o más gomas adicionales, y la goma adicional se selecciona, preferentemente, de goma natural, goma de isopreno sintético, goma de butadieno, goma de estireno-butadieno, goma de copolímero de etileno- α -olefina, goma de copolímero de etileno- α -olefina-dieno, goma de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, goma de cloropreno y goma de butilo halogenado.

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

55

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

Las ventajas de la presente invención resultan evidentes a partir de los siguientes ejemplos. A menos que se indique de otro modo, todos los porcentajes se dan en peso.

EJEMPLOS

5

Con el propósito de proporcionar más detalles sobre la síntesis y sobre las propiedades de los copolímeros preparados de acuerdo con la presente invención, los copolímeros de estireno-butadieno funcionalizados con micro y macro estructura exactamente controladas y con grupos funcionales de varios tipos insertados en una ubicación seleccionada en forma precisa en la cadena polimérica, se describen en los Ejemplos 2 a 3. Se comparan con el copolímero no
10 funcionalizado descrito en el Ejemplo 1.

Etapa de inertización:

Se agregaron 1200 gramos de ciclohexano a un reactor de dos litros purgado con nitrógeno y se trató con 1 gramo de
15 una solución 1,6 M de n-butil litio en ciclohexano. La solución se calentó hasta 70°C y se agitó vigorosamente durante 10 minutos, para limpiar y dejar el reactor inerte. Luego los contenidos del reactor se extrajeron por medio de una válvula de drenaje y el nitrógeno se purgó nuevamente.

Ejemplo 1 (muestra de referencia)

20

820 g de ciclohexano se agregaron al reactor de dos litros inerte, seguido de la incorporación de 31 gramos de estireno y 117 gramos de 1,3-butadieno. Los inhibidores del estireno y el 1,3-butadieno se retiraron. Luego, se agregaron 2,21 mmoles de tetrametilendiamina (TMEDA), para proporcionar la incorporación aleatoria del monómero de estireno y para aumentar el contenido de vinilo de las unidades de butadieno. La solución dentro del reactor se calentó hasta
25 60°C y se agitó de manera continua durante todo el proceso. Cuando se había alcanzado la temperatura deseada, se agregaron 0,045 mmoles de n-butil litio para realizar la desactivación de las impurezas residuales. Luego, se agregaron 0,845 mmoles de n-butil litio para iniciar el proceso de polimerización. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 60 minutos. Luego se agregaron 0,0525 mmoles de tetracloruro de silicio a la solución polimérica como agente de acoplamiento. El acoplamiento se realizó durante 5 minutos. La reacción se terminó con el uso de 1
30 mmol de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno y luego se estabilizó rápidamente mediante la incorporación de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol en una cantidad de 1,0 phr de polímero. La solución polimérica luego se trató con etanol, y ocurrió la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

Ejemplo 2

35

820 g de ciclohexano se agregaron al reactor de dos litros inerte, seguido de la incorporación de 31 gramos de estireno y 117 gramos de 1,3-butadieno. Los inhibidores del estireno y el 1,3-butadieno se retiraron. Luego se agregaron 4,45 mmoles de tetrametilendiamina (TMEDA) como randomizador de estireno y para aumentar el contenido de unidades derivadas del monómero de butadieno. La solución dentro del reactor se calentó hasta 60°C y se agitó de manera
40 continua durante todo el proceso. Tras alcanzar esta temperatura, se agregaron 0,067 mmoles de n-butil litio al reactor, para desactivar las impurezas residuales.

A otro matraz de vidrio de 100 ml, se agregaron 20 gramos de ciclohexano, seguido de la incorporación de 1,70 mmoles de n-butil litio y 1,70 moles de 1-(4-etilbencil)pirrolidina. La mezcla se mezcló durante 10 minutos a
45 temperatura ambiente y se transfirió como iniciador en el reactor de dos litros. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 45 minutos.

Después de que ha cesado la polimerización, se agregaron 1,70 mmoles de (4-etenilbencil)pirrolidina a la solución del polímero vivo. La incorporación de 1-(4-etenilbencil)pirrolidina se realizó a 60°C durante 15 minutos. Luego, se
50 agregaron 0,338 mmoles de dimetildiclorosilano a la solución del polímero vivo, y la reacción se continuó durante 5 minutos. La funcionalización se realizó mediante la incorporación del derivado alcoxisilano (0,348 mmoles de glicidoxipropiltrimetoxisilano) a la solución polimérica. La funcionalización se llevó a cabo a 60°C durante 20 minutos. La reacción se terminó con el uso de 1 mmol de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno y se estabilizó rápidamente mediante la incorporación de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol a 1,0 phr de polímero. La solución polimérica se
55 trató con etanol, y ocurrió la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

Ejemplo 3

60 Al reactor de dos litros inerte, se agregaron 820 g de ciclohexano, seguido de la incorporación de 31 gramos de

estireno y 117 gramos de 1,3-butadieno. Los inhibidores del estireno y el 1,3-butadieno se retiraron. Se agregaron 4,45 mmoles de tetrametilendiamina (TMEDA) como randomizador de estireno y para aumentar el contenido de unidades derivadas del monómero de butadieno. La solución dentro del reactor se calentó hasta 60°C y se agitó de manera continua durante todo el proceso. Tras alcanzar la temperatura, se agregaron 0,067 mmoles de n-butillitio al reactor, para realizar la desactivación de las impurezas residuales.

A otro matraz de vidrio de 100 ml, se agregaron 20 gramos de ciclohexano, seguido de la incorporación de 1,70 mmoles de n-butillitio y 3,36 moles de 1-(4-etilbencil)pirrolidina. La mezcla se mezcló a temperatura ambiente durante 10 minutos y se transfirió como iniciador al reactor de dos litros. La reacción se llevó a cabo durante 45 minutos como proceso isotérmico. Después de que ha cesado la polimerización, se agregaron 3,36 mmoles de (4-etenilbencil)pirrolidina a la solución del polímero vivo. La incorporación de 1-(4-etenilbencil)pirrolidina se realizó a 60°C durante 15 minutos. Se agregaron 0,338 mmoles de dimetildiclorosilano a la solución del polímero vivo, la reacción se llevó a cabo durante 5 minutos. La funcionalización se realizó mediante la incorporación del derivado de alcoxilano (glicidoxipropiltrimetoxisilano, 0,348 mmoles) a la solución polimérica. La funcionalización se llevó a cabo a 60°C durante 20 minutos. La reacción se terminó con el uso de 1 mmol de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno y luego se estabilizó rápidamente mediante la incorporación de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol en una cantidad de 1,0 phr de polímero. La solución polimérica luego se trató con etanol, y ocurrió la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

20 CARACTERIZACIÓN

Contenido de vinilo (%)

Determinado por ¹H-RNM a 600 MHz, en base a BS ISO 21561:2005

25

Contenido de estireno adherido (%)

Determinado por ¹H-RNM a 600 MHz, en base a BS ISO 21561:2005

30 *Determinación del peso molecular*

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

35

Temperatura de transición del vidrio (°C)

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

Viscosidad de Mooney (ML 1+4/100°C)

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

45

Características de vulcanización

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

50

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

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

55

Anticipadores de neumáticos (tan δ a 60°C, tan δ a 0°C, tan δ a -10°C)

Una composición de goma vulcanizado se usó como muestra experimental y se midió para determinar este parámetro, con el uso de un analizador mecánico dinámico (DMA 450+ MetraviB) en un modo de cizallamiento en las condiciones

60

de cepa de tensión = 2%, frecuencia = 10 Hz, en el rango de temperatura de desde -70 hasta 70°C, con la tasa de calentamiento de 2,5 °C/min.

Resiliencia al rebote

5

Determinada en base a ISO 4662

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

10 Tabla 1.

Ejemplo	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Contenido de vinilo [%] ¹	Contenido de estireno [%]	Mooney	Tg [°C]
1 (referencia)	190.000	339.000	1,79	60,73	20,41	50,5	-24,1
2	230.000	373.000	1,62	62,96	21,86	51,6	-22,1
3	222.000	367.000	1,65	62,67	21,67	49,3	-23,3

¹En base al contenido de 1,3-butadieno

FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Con el uso de cada una de las gomas obtenidas en los Ejemplos 2 y 3 y de la Muestra de referencia 1, se realizó la formación de compuestos de acuerdo con la "receta para la formación de compuestos de la composición de goma" como se muestra en la Tabla 2 a continuación. Los compuestos se mezclaron en dos etapas en el tipo de Banbury de mezcladores internos (350E Brabender GmbH & Co. KG): etapa 1 en la línea de mezclado blanca, etapa 2 en la negra. El tiempo de acondicionamiento entre las etapas 1 y 2 fue de 24 horas. En la tercera etapa los agentes de vulcanización se mezclaron en el compuesto en un molino de dos rodillos a 50°C. El tiempo de acondicionamiento entre las etapas 2 y 3 fue de 4 horas. Luego, cada composición de goma no vulcanizada se vulcanizó a 170°C, durante T95+1,5 minutos (en base a los resultados de RPA) para obtener las composiciones de goma (composiciones vulcanizadas). Cada composición de goma vulcanizada se evaluó y se midió para determinar las propiedades de tensión mencionadas más arriba, los anticipadores de neumáticos y la resiliencia al rebote. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

25 Tabla 2.

Componente	phr
SBR	75
Goma de polibutadieno¹	25
Sílice²	80
Negro carbono³	10
Ácido esteárico	2
Óxido de zinc	3
Extendedor de aceite⁴	37,5
6PPD⁵	2
Bis[3-(triétoxisisilil)propil]tetrasulfuro⁶	6,4
N-ter-butil-2-benzotiazol sulfenamida⁷	1,7
1,3-Difenilguanidina⁸	2
Azufre	1,5

¹Synteca 44, un producto de Synthos

²Zeosil 1165MP, un producto de Solvay

³ISAF-N234, un producto de Cabot corporation

⁴VivaTec 500, un producto de Klaus Dahleke KG

⁵VULKANOX 4020/LG, un producto de Lanxess

⁶Si 69, un producto de Evonik

⁷LUVOMAXX TBBS, un producto de Lehmann & Voss & Co. KG

⁸DENAX, un producto de Draslovka a.s.

30

Tabla 3.

Ejemplo	Rebote (resiliencia) [%]	Anticipadores de neumáticos			Efecto de Payne
		Tan δ (60°C) ¹	tan δ (0°C) ²	tan δ (-10°C) ³	G'1-G'90 [kPa]
1	32,45	0,1779	0,4968	0,6265	431,71
2	35,54	0,1486	0,5844	0,6693	215,42
3	35,92	0,1450	0,6203	0,7046	207,77

¹Resistencia al rodado (es mejor si es más baja)

²Tracción en húmedo (es mejor si es más alta)

³Tracción sobre hielo (es mejor si es más alta)

5

Se deduce a partir de estos resultados que en una mezcla de sílice, según se juzga en base a las propiedades en el estado vulcanizado, la SSBR 3 de acuerdo con la invención imparte a la correspondiente composición de goma 3 propiedades de refuerzo que son superiores a las obtenidas con la SSBR 1 de control y con la otra SBR 2 de acuerdo con la invención.

10

Además, debe tenerse en cuenta que los anticipadores de neumáticos de la composición de goma 3 de acuerdo con la invención se mejoran con relación a la composición de goma de control 1 y de la otra composición de goma 2 de acuerdo con la invención. Más aún, dichos anticipadores de neumáticos se mejoran para la composición de goma 2 de acuerdo con la invención con relación a la composición de goma de control 1.

15

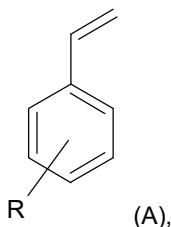
Ciertas formas de realización representativas y ciertos detalles se han mostrado con el objetivo de ilustrar la presente invención, resultará evidente para aquellas personas con experiencia en esta técnica que pueden realizarse varios cambios y varias modificaciones sin alejarse del alcance de la presente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

20

REIVINDICACIONES

1. El uso de un derivado de la sal de metal alcalino de un monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (A)

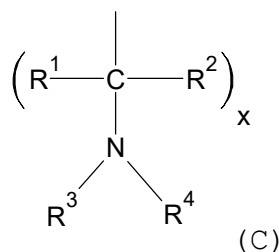
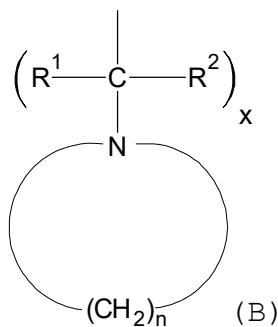
5



donde

el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio; y

10 R se selecciona de los grupos de fórmula (B) y (C):



donde

15 x es un número entero de desde 1 hasta 10;

n es un número entero de desde 2 hasta 10;

los grupos R¹ R² dentro de una unidad de repetición y en diferentes unidades de repetición se seleccionan de manera independiente de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y

R³ y R⁴ se seleccionados en forma independiente de los grupos alquilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono,

20 grupos arilo que tienen 6 a 10 átomos de carbono, grupos alilo que tienen 3 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi que tienen la fórmula estructural -(CH₂)_y-O-(CH₂)_z-CH₃, donde y es un número entero de desde 1 hasta 10 y z es un número entero de desde 1 hasta 10;

25 como iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugados y ii) uno o más monómeros de aromáticos de vinilo.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el metal alcalino es litio.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o con la reivindicación 2, donde R es un grupo de la fórmula (II) y

30

- x es 1 o 2, preferentemente 1;

- R¹ es un átomo de hidrógeno, preferentemente donde R¹ y R² son ambos un átomo de hidrógeno, y

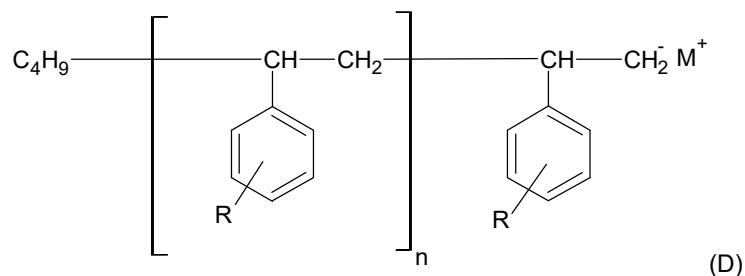
- n es 4 o 6, preferentemente 4.

35 4. El uso de acuerdo con la reivindicación 3, donde el compuesto de la fórmula (A) es *N*-vinilbencil pirrolidina,

preferentemente donde la *N*-vinilbencil pirrolidina es *N*-(3-vinilbencil)pirrolidina o *N*-(4-vinilbencil)pirrolidina,

40 más preferentemente donde la *N*-vinilbencil pirrolidina es *N*-(4-vinilbencil)pirrolidina.

5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el derivado es de la fórmula (D)

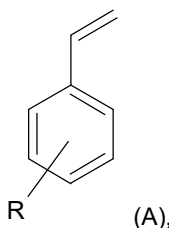


5 donde

M⁺ es el metal alcalino, y
n es un número entero de desde 0 hasta 20,

6 Un proceso para la preparación de un componente copolimérico que comprende el copolímero acoplado
10 y el copolímero modificado de manera terminal caracterizado porque comprende:

a) proporcionar un componente iniciador que comprende uno o más derivados la sal de metal alcalino de un monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (A)

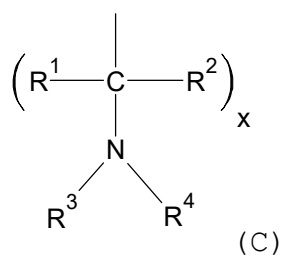
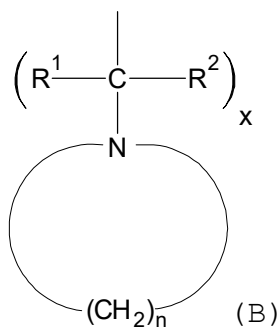


15

donde

el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio; y
R se selecciona de los grupos de fórmula (B) y (C):

20



donde

x es un número entero de desde 1 hasta 10;
n es un número entero de desde 2 hasta 10;

Los grupos R¹ R² dentro de una unidad de repetición y en diferentes unidades de repetición se seleccionan de manera independiente de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y

R³ y R⁴ se seleccionados en forma independiente de los grupos alquilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos arilo que tienen 6 a 10 átomos de carbono, grupos alilo que tienen 3 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi

30 que tienen la fórmula estructural -(CH₂)_y-O-(CH₂)_z-CH₃, donde y es un número entero de desde 1 hasta 10 y z es un número entero de desde 1 hasta 10;

b) contactar un componente monomérico que comprende

- i) uno o más monómeros dieno conjugados y
- ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo

5 con el componente iniciador, para iniciar la copolimerización aniónica;

c) continuar la copolimerización, para producir un copolímero;

d) continuar la copolimerización del copolímero, en presencia de uno o más monómeros funcionalizados, para producir un copolímero funcionalizado;

10 e) acoplar una parte del copolímero funcionalizado con uno o más agentes de acoplamiento, para producir el copolímero acoplado; y

f) modificar de manera terminal una parte del copolímero funcionalizado con uno o más agentes de modificación terminal, para producir el copolímero modificado de manera terminal.

15 7 El proceso de acuerdo con la reivindicación donde la etapa b) es una incorporación del componente iniciador al componente monomérico, para iniciar la copolimerización aniónica.

8 Un componente copolimérico caracterizado donde un copolímero acoplado I) y el copolímero modificado de manera terminal II),

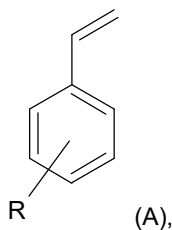
20

I) el copolímero acoplado se obtiene mediante un proceso que comprende

la. contactar un componente monomérico que comprende i) uno o más monómeros de dieno conjugados y

ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo, en presencia de un componente iniciador que comprende uno o más derivados de la sal de metales alcalinos de un monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (A)

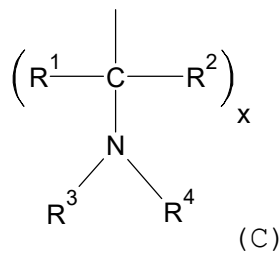
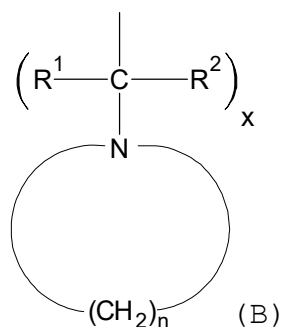
25



donde

el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio; y

30 R se selecciona de los grupos de fórmula (B) y (C):



donde

35 x es un número entero de desde 1 hasta 10;

n es un número entero de desde 2 hasta 10;

Los grupos R¹ R² dentro de una unidad de repetición y en diferentes unidades de repetición se seleccionan de manera independiente de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y

R³ y R⁴ se seleccionados en forma independiente de los grupos alquilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono,

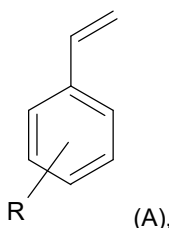
40 grupos arilo que tienen 6 a 10 átomos de carbono, grupos alilo que tienen 3 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi

que tienen la fórmula estructural $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_z-CH_3$, donde y es un número entero de desde 1 hasta 10 y z es un número entero de desde 1 hasta 10;

5 Ib. además, la copolimerización en presencia de uno o más monómeros funcionalizados, para producir un copolímero funcionalizado; y

Ic). acoplar una parte del copolímero funcionalizado con uno o más agentes de acoplamiento, para producir el copolímero acoplado;

10 II) el copolímero modificado en forma terminal que se obtiene mediante un proceso que comprende
 10 IIa. contactar un componente monomérico que comprende i) uno o más monómeros de dieno conjugados y ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo, en presencia de un componente iniciador que comprende uno o más derivados de la sal de metales alcalinos de un monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (A)

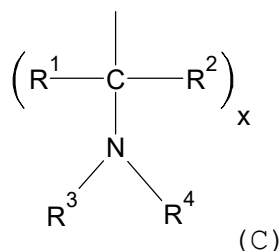
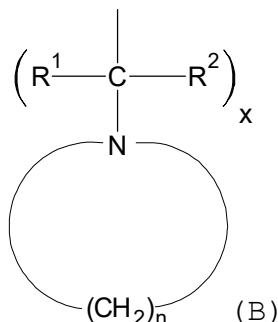


15

donde

el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio;

R se selecciona de los grupos de fórmula (B) y (C):



20

donde

x es un número entero de desde 1 hasta 10;

n es un número entero de desde 2 hasta 10;

25 Los grupos R^1 R^2 dentro de una unidad de repetición y en diferentes unidades de repetición se seleccionan de manera independiente de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y

R^3 y R^4 se seleccionados en forma independiente de los grupos alquilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, grupos arilo que tienen 6 a 10 átomos de carbono, grupos alilo que tienen 3 a 10 átomos de carbono, y grupos alcoxi que tienen la fórmula estructural $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_z-CH_3$, donde y es un número entero de desde 1 hasta 10 y z es un

30 número entero de desde 1 hasta 10;

IIb. además, la copolimerización en presencia de uno o más monómeros funcionalizados, para producir un copolímero funcionalizado; y

IIc) modificar de manera terminal al menos parte del copolímero funcionalizado con uno o más agentes de modificación terminal, para producir el copolímero modificado de manera terminal.

35

9. El componente copolimérico de acuerdo con la reivindicación 8, obtenido mediante el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7.

10. El componente copolimérico de cualquiera de las reivindicaciones 8 u 9, que comprende:

40 - de 1 a 99 % en peso del copolímero acoplado, preferentemente 50 a 90% en peso del copolímero acoplado, más preferentemente 60 a 80% en peso del copolímero acoplado; y

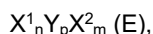
- de 99 a 1 % en peso del copolímero modificado en forma terminal, preferentemente 10 a 50% en peso del copolímero modificado en forma terminal, más preferentemente 20 a 40% en peso del copolímero modificado en forma terminal; y

5 11. El componente copolimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que el copolímero acoplado tenga 1 a 11 grupos terminales en base al monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (A), preferentemente 1 a 5.

12. El componente copolimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, donde el copolímero modificado terminal tiene 1 a 11 grupos terminales a base del monómero aromático de vinilo que tiene la fórmula general (A), en el término distinto que el término modificado con el agente modificador terminal.

13. El componente copolimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, donde el agente modificador terminal comprende grupos alcoxisililo.

15 14. El componente copolimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, donde el agente de acoplamiento tiene la fórmula general (E):



20 donde

Y se selecciona de átomos de silicio (Si), estaño (Sn), titanio (Ti), azufre (S), carbono (C), germanio (Ge), zirconio (Zr), plomo (Pb), hafnio (Hf), oxígeno (O) y nitrógeno (N) y grupos metileno (CH₂) o su combinación; y p está en el rango de desde 1 hasta 20;

25 X¹ se selecciona independientemente de

- hidrógeno (H), cloro (Cl), bromo (Br), yodo (I) y flúor (F) o su combinación;
- grupos alquilo que contienen 1-20 átomos de carbono;
- grupos hidroxycarboxilo donde el grupo hidrocarbilo puede contener 1-20 átomos;
- 30 - grupos alquilsililo donde el grupo alquilo puede contener 1-20 átomos;
- grupos alcoxisililo donde el grupo alquilo puede contener 1-10 átomos de carbono;
- grupos epóxido o episulfuro que contienen 2 a 20 átomos de carbono;
- o combinaciones de los anteriores; y

donde n está en un rango de desde 0 hasta 6; y

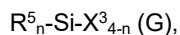
35 X² se selecciona independientemente de

- hidrógeno (H), cloro (Cl), bromo (Br), yodo (I) y flúor (F) o su combinación;
- grupos alquilo que contienen 1-20 átomos de carbono;
- grupos hidroxycarboxilo donde el grupo hidrocarbilo puede contener 1-20 átomos;
- grupos alquilsililo donde el grupo alquilo puede contener 1-20 átomos;
- 40 - grupos alcoxisililo donde el grupo alquilo puede contener 1-10 átomos de carbono;
- grupos epóxido o episulfuro que contienen 2 a 20 átomos de carbono;
- o combinaciones de los anteriores; y

donde m está en un rango de desde 0 hasta 6.

45 15. El componente del copolímero de acuerdo con la reivindicación 14, donde el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de haluro de silicio,

preferentemente, donde el agente de acoplamiento de haluro de silicio se selecciona de tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrafluoruro de silicio, tetrayoduro de silicio, hexaclorodisilano, hexabromodisilano, 50 hexafluorodisilano, hexayododisilano, octaclorotrisilano, octabromotrisilano, octafluorotrisilano, octayodotrisilano, hexaclorodisiloxano, 2,2,4,4,6,6-hexafluoro-2,4,6-trisilaheptano, 1,2,3,4,5,6-hexakis[2-(metildiclorosilil)etil]benceno y haluros de alquil silicio de la fórmula general (III)



55 donde R⁵ es un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; n es un número entero de 0 a 2; y X se selecciona de átomos de cloro, de bromo, de flúor y de yodo.

16. Un método para preparar una goma, que comprende vulcanizar un componente copolimérico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15 en presencia de uno o más agentes de vulcanización.
- 5 17. Una goma susceptible de obtenerse de acuerdo con el método de la reivindicación 16.
18. Una composición de goma que comprende x) la goma de acuerdo con la reivindicación 17.
19. La composición de goma de acuerdo con la reivindicación 18, que comprende, además, y) un
10 componente de relleno que comprende uno o más rellenos
preferentemente donde el relleno se selecciona de sílice y negro de carbón,
más preferentemente donde el componente de relleno y) comprende sílice y negro de carbón.
- 15 20. La composición de goma de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 y 19, que comprende
x) un componente de goma que comprende 15 % en peso o más de la goma de la reivindicación 17, y
y) un componente de relleno en una cantidad de 10 a 150 partes en peso con relación a 100 partes en
peso del componente de goma.
- 20 21. La composición de goma de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, que comprende x)
20 % en peso o más de la goma de la reivindicación 17,
preferentemente x) 30 % en peso o más de la goma de la reivindicación 17;
- 25 más preferentemente x) 40 % en peso o más de la goma de la reivindicación 17.
22. La composición de goma de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, donde
x) el componente de goma x) comprende, además, una o más gomas adicionales;
preferentemente donde la goma adicional se selecciona de goma natural, goma de isopreno sintético, goma de
30 butadieno, goma de estireno-butadieno, goma de copolímero de etileno- α -olefina, goma de copolímero de etileno- α -
olefina-dieno, goma de copolímero de acrilonitrilo-butadieno, goma de cloropreno y goma de butilo halogenado.
23. Un componente de neumático que comprende la composición de neumático de la reivindicación 22,
preferentemente donde el componente del neumático es una banda de rodamiento de neumático.
- 35 24. Un neumático que comprende el componente del neumático de la reivindicación 23.

Figura 1

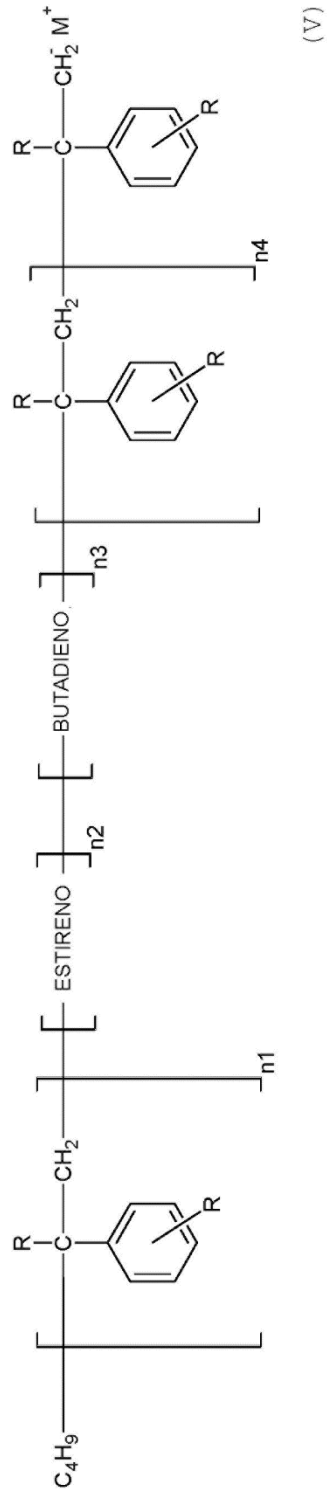


Figura 2

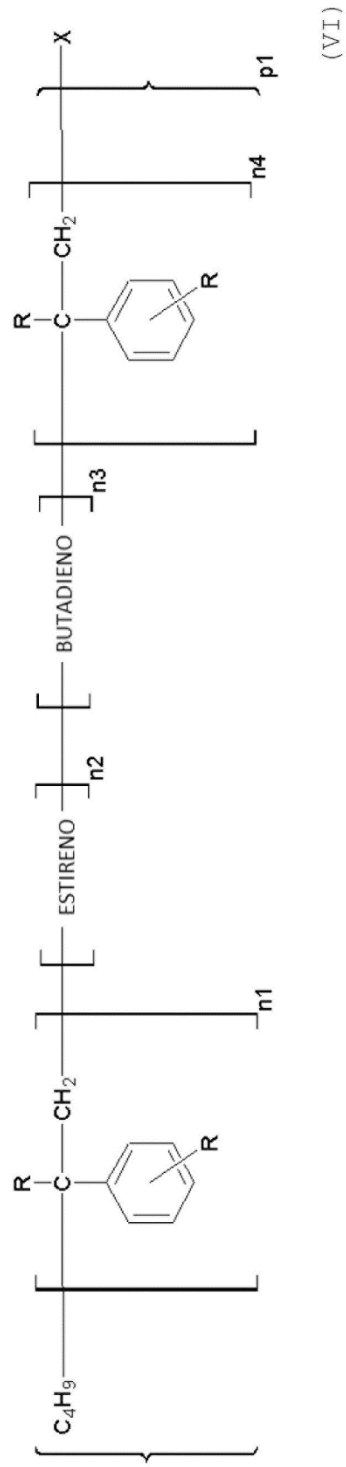


Figura 3

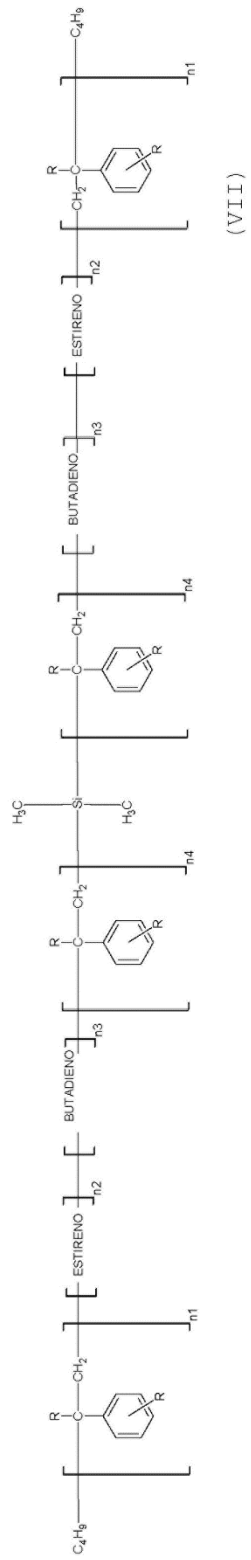


Figura 4

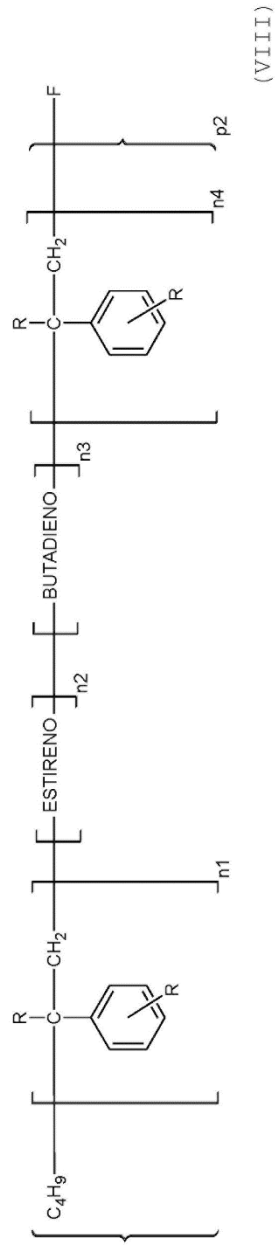


Figura 5

