

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 151**

51 Int. Cl.:

C08C 19/22 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01)

C08C 19/42 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 236/04 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2016 E 16175039 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3257869**

54 Título: **Potenciamiento mediado por silano de la estabilidad de almacenamiento de caucho**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RÖSSLE, MICHAEL;
THIELE, SVEN y
EBERT, HELGARD

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 717 151 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

Potenciamiento mediado por silano de la estabilidad de almacenamiento de caucho

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se dirige a un proceso para preparar un polímero elastomérico ramificado mediante la polimerización de un dieno conjugado en presencia de un agente de ramificación específico y un compuesto estabilizador específico. El polímero elastomérico resultante puede usarse favorablemente en artículos de caucho
10 tales como neumáticos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El aumento de los precios del petróleo y la legislación nacional, que requiere la reducción de emisiones de dióxido de
15 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. Un enfoque para obtener neumáticos de bajo consumo de combustible se basa en la producción de formulaciones de neumáticos con pérdida por histéresis reducida. La pérdida por histéresis de una composición de polímeros elastoméricos reticulados se relaciona con su
20 valor de $\tan \delta$ a 60 °C (véase ISO 4664-1:2005; Rubber, Vulcanized or thermoplastic; Determination of dynamic properties - parte 1: General guidance). En general, las composiciones de polímero elastomérico vulcanizado que tienen valores de $\tan \delta$ relativamente bajos a 60 °C se prefieren porque tienen menor pérdida por histéresis. En el producto de neumático final, esto se traduce en una resistencia a la rodadura inferior y un mayor ahorro de combustible. Por el contrario, un menor valor de $\tan \delta$ a 0 °C corresponde a una adherencia sobre mojado deteriorada del producto de neumático. Por tanto, se puede elaborar un neumático con menor resistencia a la rodadura a expensas de
25 propiedades de adherencia sobre mojado deterioradas. Por ejemplo, si en un caucho de estireno-butadieno en solución aleatorio (SSBR aleatorio), se reduce la concentración de la unidad de poliestireno con respecto a la concentración de la unidad de polibutadieno total, se reduce la temperatura de transición vítrea del SSBR y, como resultado, se reducen las $\tan \delta$ a 60 °C y $\tan \delta$ a 0 °C, lo que, generalmente, corresponde a una resistencia a la rodadura mejorada y un rendimiento deteriorado de la adherencia sobre mojado del neumático. Por consiguiente,
30 cuando se valora correctamente el rendimiento del vulcanizado del caucho, se deben monitorizar tanto la $\tan \delta$ a 60 °C como la $\tan \delta$ a 0 °C, junto con la acumulación de calor de los neumáticos.

El documento WO 2012/091753 se refiere a polímeros funcionalizados con silano y vulcanizados de caucho preparados a partir de los mismos. Los autores describen el uso de ciertos alquenilaminosilanos para uso en la
35 iniciación de polimerizaciones aniónicas.

El documento US 8.299.167 B2 se refiere a un polímero de dieno conjugado obtenido mediante polimerización de un monómero de dieno conjugado y un vinilaminosilano en presencia de un catalizador de metal alcalino.

40 El documento WO 2011/028523 se refiere a un proceso para preparar un polidieno, comprendiendo el proceso la polimerización de un monómero de dieno conjugado con un sistema catalizador basado en lantánido en presencia de un vinilsilano, un alilsilano o un alilvinilsilano.

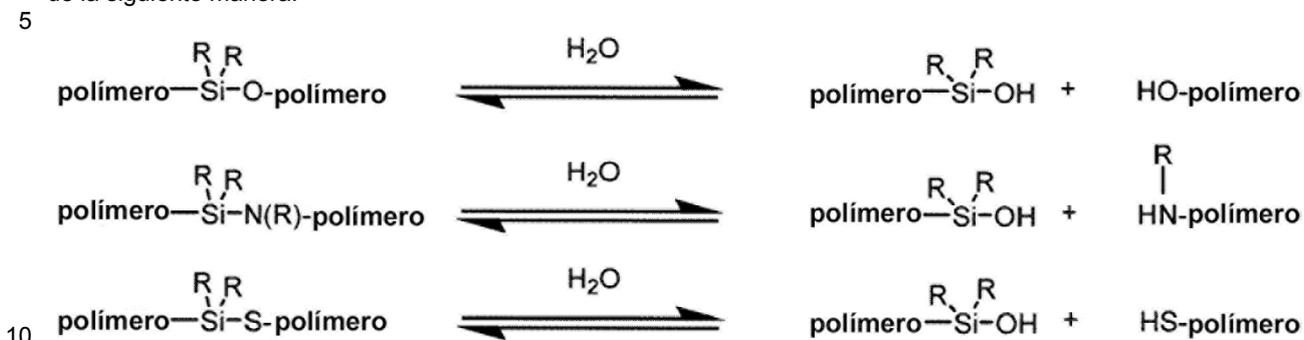
El documento WO 2015/055252 describe compuestos de vinilsilano que son útiles como monómeros modificadores
45 en la polimerización de monómeros de dieno conjugado, opcionalmente junto con monómeros de vinilo aromático, produciendo por tanto polímeros, específicamente polímeros elastoméricos, que se pueden usar para producir un neumático.

Los enlaces escindibles hidrolíticamente dentro del esqueleto del polímero pueden, cuando realmente se escinden,
50 conducir a una reducción de la viscosidad del polímero, debido a una reducción del peso molecular del polímero. En el caso de los polímeros acoplados (ramificados), se puede observar una reducción de la tasa de acoplamiento (proporción de cadenas de polímeros ramificados frente a cadenas de polímeros no ramificados) y de la viscosidad de Mooney en función del tiempo y la temperatura. Los polímeros que exhiben tal comportamiento de almacenamiento inestable son inferiores desde el punto de vista comercial. Es un objeto de la presente invención proporcionar un
55 polímero elastomérico ramificado que exhibe una estabilidad de almacenamiento mejorada, de acuerdo con lo reflejado por una viscosidad del polímero constante, o menos variable, con el tiempo y con una dependencia reducida de la temperatura.

RESUMEN DE LA INVENCION

60

La presente invención se basa, entre otras cosas, en la comprensión de que los enlaces escindibles hidrolíticamente dentro del esqueleto del polímero incluyen enlaces polímero-Si(R₂)-O-polímero, polímero-Si(R₂)-N(R)-polímero y polímero-Si(R₂)-S-polímero. En presencia de nucleófilos tales como agua, alcohol, etc., los enlaces pueden escindirse de la siguiente manera:



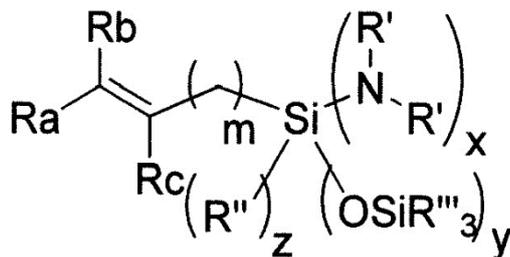
Para prevenir tal escisión hidrolítica, pueden añadirse secuestrantes de agua a la formulación del polímero. Un ejemplo comercial es Stabaxol® de Rheinchemie como un secuestrante de agua basado en carbodiimida. Estos secuestrantes de agua añadidos externamente pueden reducir la tasa de reacción de una escisión hidrolítica debido al consumo de las moléculas de agua presentes en la superficie. Sin embargo, estos compuestos son consumidos y desactivados por nucleófilos. Después del consumo completo, están inactivos y no pueden prevenir ya la escisión hidrolítica del polímero. De acuerdo con la invención, se ha encontrado que los objetos anteriores se pueden solucionar mediante el empleo en combinación de un compuesto específico de multi(vinil o butadienil)aminosilano como agente de ramificación (acoplamiento) y un compuesto de vinilsilano específico como compuesto estabilizador cuando se prepara un polímero elastomérico mediante polimerización de uno o más dienos conjugados tales como 1,3-butadieno ("butadieno") e isopreno y opcionalmente uno o más compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar un polímero elastomérico ramificado, comprendiendo dicho proceso:

- 25
- (a) polimerizar al menos un dieno conjugado y un compuesto de Fórmula 1 como se define a continuación, y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromático, en presencia de un compuesto iniciador,
- 30
- (a') polimerizar al menos un dieno conjugado y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromáticos en presencia de un compuesto iniciador obtenible haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula 1, como se define a continuación, con un compuesto organometálico alcalino, o
- (a'') hacer reaccionar un polímero vivo, obtenible mediante polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromático, con un compuesto de Fórmula 1 como se define a continuación,
- 35
- caracterizado porque (a), (a') y (a'') se llevan a cabo en presencia de un compuesto estabilizador de Fórmula 2 como se define a continuación;

(A)-Bn (Fórmula 1)

- 40
- cada B se selecciona independientemente de entre un grupo -Si(R¹)(R²)(R³), donde R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente cada uno de entre vinilo, butadienilo, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, fenilo y bencilo, con la condición de que al menos uno de R¹, R² y R³ se selecciona de entre vinilo y butadienilo, donde cada grupo B es un sustituyente de un grupo amino del grupo A;
- al menos dos de los grupos amino del grupo A están cada uno sustituido con al menos un grupo B;
- 45
- n es un entero de al menos 2, preferiblemente un entero seleccionado de entre 2 a 6; y todos los grupos amino en el grupo A son grupos amino terciarios;



(Fórmula 2)

donde

- 5 R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₈ y alquilarilo C₇-C₁₈, donde los dos grupos R' pueden estar conectados formando un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de un átomo de oxígeno, un átomo del nitrógeno, un grupo >N(alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈) y un átomo de azufre;
 R'' se selecciona de entre hidrocarbilo C₁-C₆;
- 10 R''' se selecciona independientemente de entre hidrocarbilo C₁-C₁₈;
 Ra, Rb y Rc se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo;
 x es un entero seleccionado de entre 1 y 2; y es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; z es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; y x + y + z = 3;
 m se selecciona de entre 0 y 1; con la condición de que, cuando ninguno de Ra, Rb y Rc sea vinilo, entonces m = 0.

15

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un polímero elastomérico ramificado obtenible mediante el proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

- 20 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona una composición de polímero no vulcanizado (no curado) que comprende el polímero elastomérico ramificado de acuerdo con el segundo aspecto de la invención y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden o se forman como resultado del proceso de polimerización usado para elaborar dicho polímero, (ii) componentes que permanecen después de retirar el disolvente del proceso de polimerización, y (iii) componentes que se añaden al polímero después de completar el proceso de fabricación del polímero, por tanto incluyendo componentes que se añaden al polímero "libre de disolvente"
- 25 mediante la aplicación (pero sin limitación) de una mezcladora mecánica.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona una composición de polímero vulcanizado (curado) que se obtiene mediante la vulcanización (curado) de la composición del polímero no curado de acuerdo con el tercer aspecto de la invención que comprende uno o más agentes de vulcanización (curado).

30

En un quinto aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar una composición de polímero vulcanizado, comprendiendo dicho proceso vulcanizar la composición de polímero no vulcanizado de acuerdo con el tercer aspecto de la invención que comprende uno o más agentes de vulcanización.

- 35 En un sexto aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición del polímero vulcanizado de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención.

40 Sorprendentemente, se ha encontrado que la adición de un vinil-, butadienil- o isoprenilaminosilano, es decir, un compuesto de Fórmula 2, durante la polimerización puede estabilizar la viscosidad polimérica de un polímero ramificado que tiene enlaces escindibles hidrolíticamente, es decir, un polímero ramificado por medio de un compuesto de Fórmula 1.

DIBUJOS

- 45 La Figura 1 es un diagrama que muestra el desarrollo de la viscosidad de Mooney en unidades Mooney (UM) y la tasa de acoplamiento (CR) del polímero de extremos modificados, ramificado y no estabilizado de acuerdo con el ejemplo comparativo Ej1 con el tiempo a 25 °C.

50 La Figura 2 es un diagrama que muestra el desarrollo de la viscosidad de Mooney en UM y la tasa de acoplamiento (CR) del polímero de extremos modificados, ramificado y no estabilizado de acuerdo con el ejemplo comparativo Ej2 con el tiempo a 25 °C.

La Figura 3 es un diagrama que muestra el desarrollo de la viscosidad de Mooney en UM y la tasa de acoplamiento (CR) del polímero de extremos modificados, ramificado y no estabilizado de acuerdo con el ejemplo comparativo **Ej3** con el tiempo a 25 °C.

5

La Figura 4 es un diagrama que muestra el desarrollo de la viscosidad de Mooney en unidades Mooney (UM) y la tasa de acoplamiento (CR) del polímero de extremos modificados, ramificado y no estabilizado de acuerdo con el ejemplo comparativo **Ej4** con el tiempo a 25 °C.

- 10 La Figura 5 es un diagrama que muestra el desarrollo de la viscosidad de Mooney en UM de los siguientes cinco polímeros con el tiempo a 70 °C (prueba acelerada para la estabilidad de almacenamiento): Polímeros no estabilizados: D (reducción de 18 UM), E (reducción:11,5 UM). Polímeros estabilizados: A (reducción:12,5 UM), B (reducción:27,2 UM), C (reducción 1,3 UM). El estabilizador para el polímero B (S2) no tiene ningún efecto estabilizante. El estabilizador S3 para el polímero A tiene un efecto medio (estabilidad de almacenamiento mejorada de 14,7 UM frente al polímero B), que puede compensarse con una dosificación más alta. El estabilizador S7 es altamente efectivo en las mismas cantidades de dosificación.

- 20 La Figura 6 es un diagrama que muestra el desarrollo de la viscosidad de Mooney en UM de los siguientes cuatro polímeros con el tiempo a 70 °C (prueba acelerada para la estabilidad de almacenamiento): Polímero no estabilizado: I (reducción 19,5 UM). Polímeros estabilizados: F (reducción:1,7 UM), G (aumento de 6,0 UM, es posible una ligera reducción de la cantidad de estabilizador S6), H (aumento de 7,2 UM, es posible una ligera reducción de la cantidad de estabilizador S6).

- 25 La Figura 7 es un diagrama que muestra el desarrollo de la viscosidad de Mooney en UM de los siguientes tres polímeros con el tiempo a 70 °C (prueba acelerada para la estabilidad de almacenamiento): Polímeros estabilizados: J (reducción de 14,4 UM, estabilizador S16, dosificación 2 equiv./iniciador), K (aumento de 29,7 UM, estabilizador S16, dosificación de 5 equiv./iniciador), L (aumento de 2,8 UM, estabilizador S16, dosificación de 2 equiv./iniciador, Pf inferior y CR inferior al ejemplo de polímero J). Una comparación del comportamiento de almacenamiento de los polímeros de extremos no modificados J y K da como resultado una cantidad óptima de dosificación de S16 de aproximadamente 3 eq./eq. de iniciador para estos polímeros. El polímero L difiere en peso molecular, tasa de acoplamiento y microestructura.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

35 COMPUESTO DE FÓRMULA 1

El compuesto de Fórmula 1 es generalmente un multi (vinil o butadienil)aminosilano, es decir, tiene por lo menos dos grupos amino substituidos con al menos un grupo sililo etilénicamente insaturado B (como se define para la Fórmula 1). La expresión "el grupo B es un sustituyente de un grupo amino" o "grupo amino substituido con un grupo B" se usa en la presente memoria para describir la unión del grupo B con el átomo de nitrógeno del grupo amino, es decir, >N-Si(R¹)(R²)(R³). Un grupo amino del grupo A puede estar substituido con 0, 1 o 2 grupos B. Todos los grupos amino del grupo A son grupos amino terciarios, es decir, grupos amino que no portan un átomo de hidrógeno.

45 El grupo A orgánico es preferiblemente un grupo que no tiene hidrógenos activos. La expresión "hidrógeno activo" se usa en el contexto de la presente invención para designar un átomo de hidrógeno que no es inerte, es decir, que reaccionará en una polimerización aniónica de dienos conjugados tales como butadieno o isopreno.

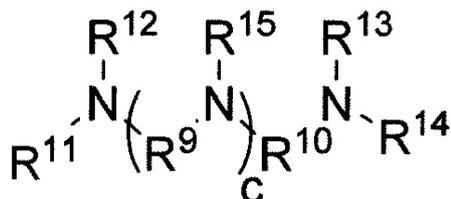
50 El grupo A orgánico también es preferiblemente un grupo que no tiene grupos electrófilos. La expresión "grupo electrófilo" se usa en el contexto de la presente invención para designar un grupo que reaccionará con n-butil-litio como iniciador modelo y/o con la cadena viva en una polimerización aniónica de dienos conjugados tales como butadieno o isopreno. Los grupos electrófilos incluyen: alquinos, carbo(cationes), átomos de halógeno, grupos Si-O, Si-S, Si-halógeno, grupos metal-C, nitrilos, (tio)carboxilatos, ésteres (tio)carboxílicos, (tio)anhídridos, (tio)cetonas, (tio)aldehídos, (tio)cianatos, (tio)isocianatos, alcoholes, tioles, (tio)sulfatos, sulfonatos, sulfamatos, sulfonas, sulfóxidos, iminas, tiocetales, tioacetales, oximas, carbazonas, carbodiimidias, ureas, uretanos, sales de diazonio, carbamatos, amidas, nitronas, grupos nitro, nitrosaminas, xantogenatos, fosfanos, fosfatos, fosfinas, fosfonatos, ácidos borónicos, ésteres borónicos, etc.

Más preferiblemente, el grupo A orgánico es un grupo que no tiene ni hidrógenos activos ni grupos electrófilos.

60 En realizaciones preferidas del primer aspecto de la invención, el compuesto de Fórmula 1 se selecciona de entre los

siguientes compuestos de Fórmulas 1-1 a 1-5, en que se aplican las mismas limitaciones y condiciones de la Fórmula 1 con respecto al grupo B y al índice n, es decir, el compuesto tiene al menos dos grupos B, mientras que las limitaciones y condiciones de la Fórmula 1 para el grupo A se cumplen de forma inherente:

5 Realización 1:



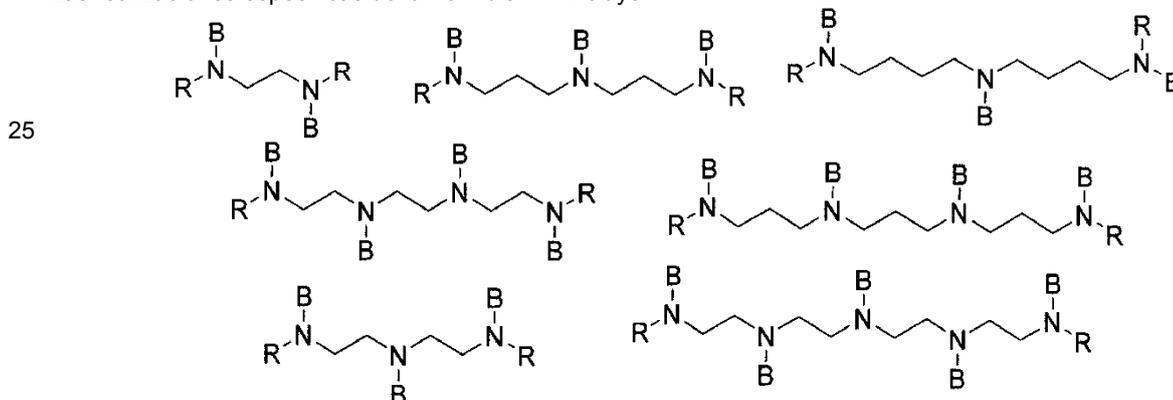
(Fórmula 1-1)

donde

- 10 cada uno de R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ se selecciona independientemente de entre el grupo B, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈, heteroarilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄, aralquilo C₇-C₁₈, (R⁴)_a-O-(R⁵)_b, donde cada uno de R⁴ y R⁵ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆ y arilo C₆-C₁₈ y a y b son cada uno enteros independientemente seleccionados de entre 0 a 4, y -Si(R⁶)(R⁷)(R⁸), donde cada uno de R⁶, R⁷ y R⁸ se selecciona independientemente de entre metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, fenilo y bencilo;
- 15 cada uno de R⁹ y R¹⁰ se selecciona independientemente de entre etilo divalente, propilo, butilo, fenilo y -(CH₂)_a-C₆H₅-(CH₂)_b-, donde cada uno de a' y b' es un entero independientemente seleccionado de entre 0 y 1; y
- 20 c es un entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3.

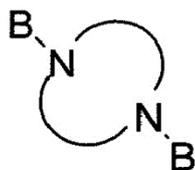
Preferiblemente en la Fórmula 1-1, cada uno de R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ se selecciona independientemente de entre el grupo B y metilo; cada uno de R⁹ y R¹⁰ es etilo divalente; y c es un entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3.

Las realizaciones específicas de la Fórmula 1-1 incluyen:



donde cada R se selecciona independientemente de entre B, alquilo C₁-C₆ y bencilo.

30 Realización 2:



(Fórmula 1-2)

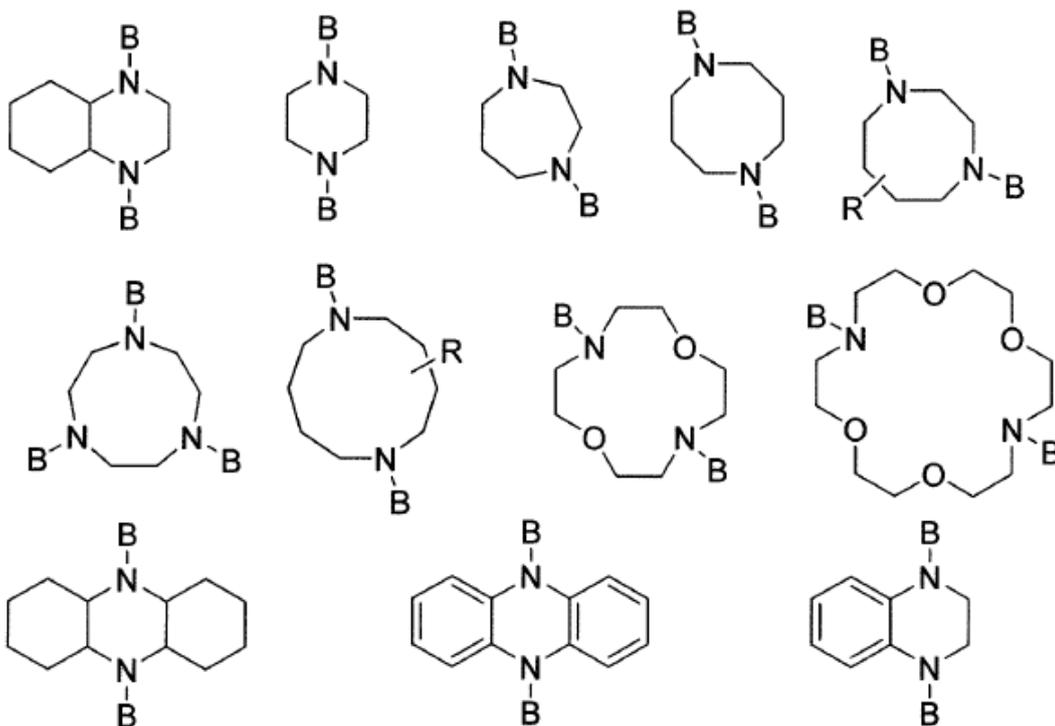
donde el grupo -N<>N- es un grupo heterocíclico de 5 a 18 miembros que puede ser saturado o insaturado y que

35 puede estar sustituido en cualquier átomo de carbono del anillo con un grupo alquilo C₁-C₆, en donde grupos los

heteroatómicos distintos de los dos átomos de N que se muestran expresamente en la Fórmula 1-2 se seleccionan de entre -N=, >NR¹⁶, donde R¹⁶ se selecciona de entre el grupo B, alquilo C₁-C₆, fenilo y bencilo, -O-, -S- y >SiR¹⁷R¹⁸, donde cada uno de R¹⁷ y R¹⁸ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, fenilo y bencilo. Es un grupo -N<>N- preferido piperazinilo, metilpiperazinilo, dimetilpiperazinilo, tetrametilpiperazinilo.

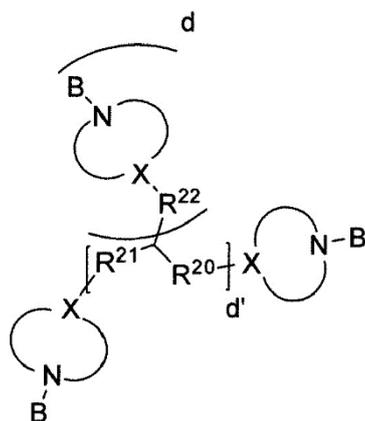
5

Las realizaciones específicas de la Fórmula 1-2 incluyen:



10 donde R es un grupo alquilo C₁-C₆.

Realización 3:



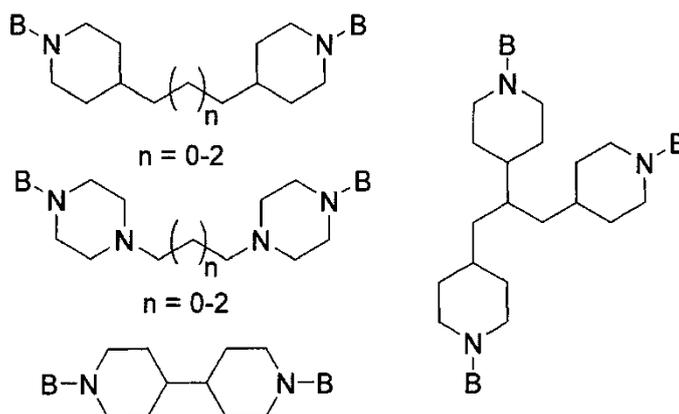
(Fórmula 1-3)

15

donde cada uno de R²⁰, R²¹ y R²² se selecciona independientemente de entre un enlace sencillo y un grupo alquilo C₁-C₁₀ divalente, d es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2, d' es un entero seleccionado de entre 0 y 1, donde d es 0 cuando d' es 0, cada grupo -N<>X- se selecciona independientemente de entre un grupo heterocíclico de 5 a 10 miembros que puede ser saturado o insaturado y que puede estar sustituido en cualquier átomo de carbono del anillo

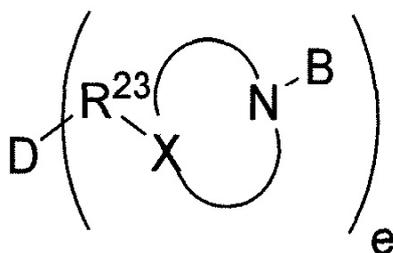
con un grupo alquilo C₁-C₆, donde cada X se selecciona independientemente de entre -N-, -C= y -CH-, y los grupos heteroatómicos distintos de los dos grupos N y X que se muestran expresamente en la Fórmula 1-3 se seleccionan de entre -N=, >NR¹⁶, donde R¹⁶ se selecciona de entre alquilo C₁-C₆, grupo B, fenilo y bencilo, -O-, -S- y >SiR¹⁷R¹⁸, donde cada uno de R¹⁷ y R¹⁸ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, fenilo y bencilo. Los grupos -N<>X- preferidos incluyen piperidinilo y piperazinilo.

Las realizaciones específicas de la Fórmula 1-3 incluyen:



10

Realización 4:



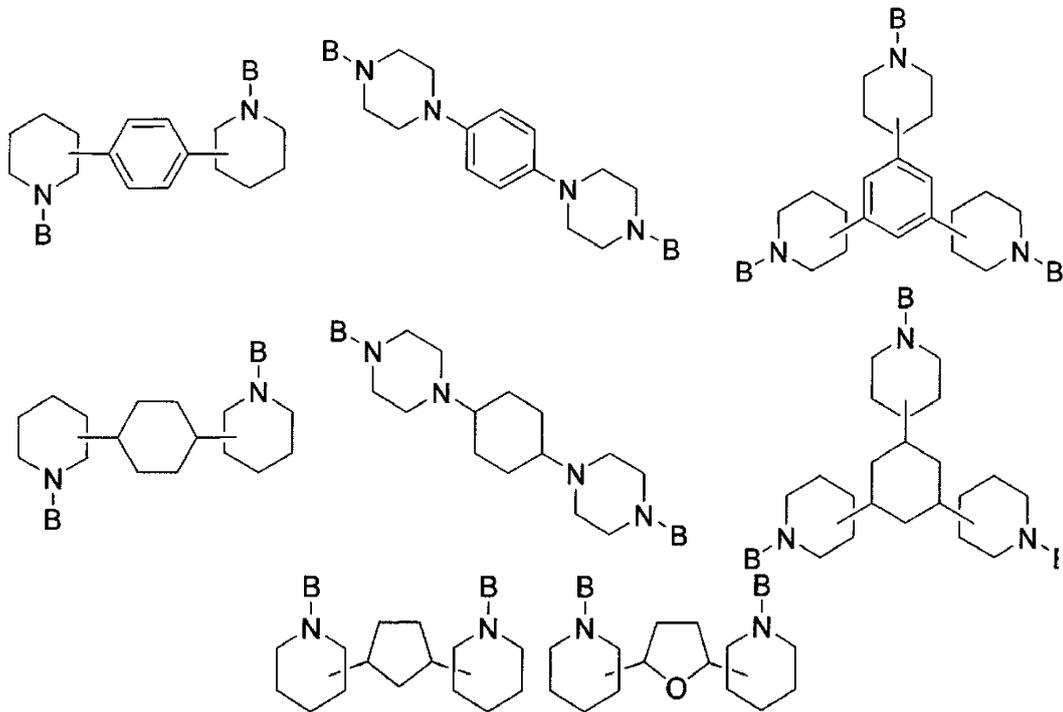
(Fórmula 1-4)

15 donde D es un grupo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 10 miembros que puede ser saturado o insaturado y que puede estar sustituido en cualquier átomo de carbono del anillo con un grupo alquilo C₁-C₆, donde los grupos heteroatómicos se seleccionan de entre -N=, >NR¹⁶, donde R¹⁶ se selecciona de entre alquilo C₁-C₆, grupo B, fenilo y bencilo, -O-, -S- y >SiR¹⁷R¹⁸, donde cada uno de R¹⁷ y R¹⁸ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆ y fenilo, cada grupo -N<>X- se selecciona independientemente de entre un grupo heterocíclico de 5 a 10 miembros que puede ser saturado o insaturado y que puede estar sustituido en cualquier átomo de carbono del anillo con un grupo alquilo C₁-C₆, donde cada X se selecciona independientemente de entre -N-, -C= y -CH-, R²³ se selecciona de entre un enlace sencillo y un grupo alquilo C₁-C₁₀ divalente, y e es un entero seleccionado de entre 2, 3 y 4. Los grupos D preferidos incluyen ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo y tetrahydrofuranilo. Los grupos -N<>X- preferidos incluyen piperidinilo y piperazinilo.

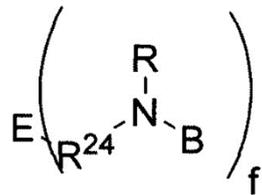
25

Preferiblemente en la fórmula 1-4, D se selecciona de entre ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo y tetrahydrofuranilo; cada grupo -N<>X- se selecciona de entre piperidinilo y piperazinilo; R²³ es un enlace sencillo y e es un entero seleccionado de entre 2 y 3.

30 Las realizaciones específicas de la Fórmula 1-4 incluyen:



5 Realización 5:

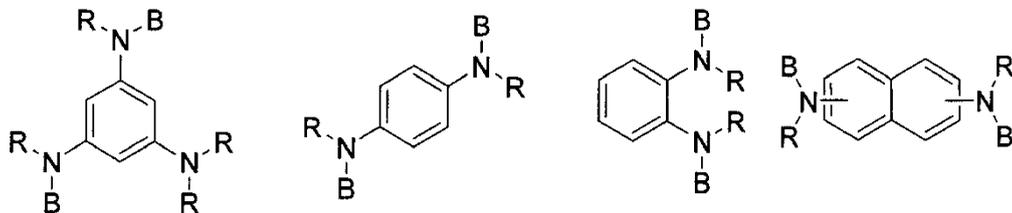


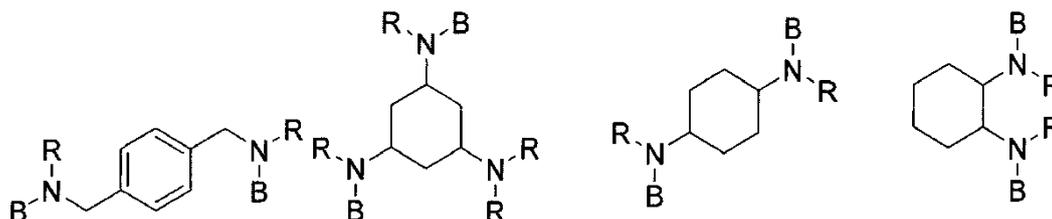
(Fórmula 1-5)

10 donde E es un grupo cicloalifático o aromático de 6 a 10 miembros, cada R²⁴ se selecciona independientemente de entre un enlace sencillo y alquilo C₁-C₂, cada R se selecciona independientemente de entre B, alquilo C₁-C₆ y bencilo, y f es un entero seleccionado de entre 2 y 3.

15 Preferiblemente en la fórmula 1-5, E se selecciona de entre ciclohexilo y fenilo; R' es un enlace sencillo, R se selecciona de entre B, alquilo C₁-C₄ y bencilo y f es un entero seleccionado de entre 2 y 3.

Las realizaciones específicas de la Fórmula 1-5 incluyen:





donde cada R se selecciona independientemente de entre B, alquilo C₁-C₆ y fenilo.

5 COMPUESTO INICIADOR OBTENIBLE A PARTIR DEL COMPUESTO DE FÓRMULA 1

El compuesto iniciador usado en la etapa alternativa (a') en el primer aspecto de la invención es obtenible haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula 1 como se define anteriormente, incluyendo todas las realizaciones del mismo, con un compuesto organometálico alcalino.

10

Los compuestos organometálicos alcalinos ejemplares adecuados incluyen metil-litio, etil-litio, n-butil-litio, s-butil-litio, t-butil-litio, t-octil-litio, isopropil-litio, fenil-litio, ciclohexil-litio, 2-butil-litio, 4-fenilbutil-litio, t-butildimetilsililoxipropil-litio, dialquilaminopropil-litio, N-morfolinopropil-litio, bifenilida de sodio, naftalenida de sodio y naftalenida de potasio, 1,3-bis(1-(fenil)-1-litiohexil)benceno, 1,3-bis(1-(4-etilfenil)-1-litiohexil)benceno, 1,3-bis(1-(4-metilfenil)-1-litiohexil)benceno, 1,3-bis(1-(4-propilfenil)-1-litiohexil)benceno, 1,3-bis(1-(4-(terc-butil)fenil)-1-litiohexil)benceno, 1,3-bis(1-(4-(diethylamino)fenil)-1-litiohexil)benceno, 1,3-bis(1-(4-(dimetilamino)fenil)-1-litiohexil)benceno, 1,3-bis(1-(4-etoxifenil)-1-litiohexil)benceno, 1,3-bis(1-(4-(dimetoxi)fenil)-1-litiohexil)benceno, (((dimetilamino)dimetilsilil)metil)litio, ((diethylamino)dimetilsilil)metil)litio, ((dibutylamino)dimetilsilil)metil)litio, ((dihexylamino)dimetilsilil)metil)litio, ((dioctylamino)dimetilsilil)metil)litio, ((dibencilamino)dimetilsilil)metil)litio, ((dimetil(piperidin-1-il)silil)metil)litio, ((dimetil(morfolino)silil)metil)litio, ((dimetil-(4-metilpiperazin-1-il)silil)metil)litio, ((dimetil-(4-etilpiperazin-1-il)silil)metil)litio y ((dimetil-(4-bencilpiperazin-1-il)silil)metil)litio. Más preferiblemente, el compuesto iniciador es un compuesto de alquilo, alquilarilo o arilo monolítico.

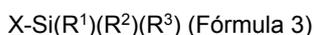
El compuesto iniciador obtenible a partir del compuesto de Fórmula 1 puede prepararse en un disolvente inerte y en presencia de compuestos aleatorizadores, y los disolventes adecuados son los mismos que se usan en polimerización en solución, como se define a continuación.

En otra realización, el compuesto iniciador obtenible a partir del compuesto de Fórmula 1 puede prepararse en un disolvente inerte sin usar un compuesto aleatorizador, y los disolventes adecuados son los mismos que se usan en la polimerización en solución como se define a continuación.

PREPARACIÓN DEL COMPUESTO DE FÓRMULA 1

[0040] Generalmente, de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, los compuestos de Fórmula 1 se preparan haciendo reaccionar, en presencia de una base, una amina que tiene al menos dos grupos seleccionados independientemente de entre un grupo amino primario y un grupo amino secundario con un silano de la siguiente Fórmula 3:

40 donde



X se selecciona de entre Cl, Br, I, trifluorometanosulfonato (OTf) y tosilato (OTos);

R¹, R² y R³ se seleccionan cada uno independientemente de entre vinilo, butadienilo, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, bencilo y fenilo, con la condición de que al menos uno de R¹, R² y R³ se seleccione de vinilo y butadienilo.

45

Los silanos útiles de Fórmula 3 para preparar un compuesto de Fórmula 1 incluyen clorodialquil (C₁-C₄)vinilsilanos, especialmente clorodimetilvinilsilano, clordietilvinilsilano y clordifenilvinilsilano, preferiblemente clorodimetilvinilsilano.

50 La amina que tiene al menos dos grupos amino primarios o secundarios corresponde estructuralmente al grupo A en la Fórmula 1, aunque tenga al menos dos grupos amino primarios o secundarios en lugar de los correspondientes grupos amino terciarios.

Por tanto, en la realización 1, la amina usada para preparar el compuesto de Fórmula 1-1 se puede seleccionar de entre fenilendiamina, monoalquilen C₂-C₄-diaminas, dialquilen C₂-C₄-triaminas, trialquilen C₂-C₄-tetraminas, preferiblemente de monoetilendiamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina.

- 5 En la realización 2, la amina usada para preparar el compuesto de Fórmula 1-2 puede seleccionarse de entre piperazina y 1,7-dioxa-4,10-diazaciclododecano.

En la realización 3, la amina usada para preparar el compuesto de Fórmula 1-3 se puede seleccionar de entre trietilentetramina, 4,4'-trimetilendipiperidina, 4,4'-etilendipiperidina y 1-(3-piperazin-1-ilpropil)piperazina.

10

En la realización 4, una amina usada para preparar el compuesto de Fórmula 1-4 puede ser 1,4-di(piperazin-1-il)benceno (elaborado, por ejemplo, a partir de 1,4-dibromobenceno y piperazina). Las aminas saturadas usadas para preparar compuestos de Fórmula 1-4 pueden elaborarse mediante hidrogenación catalizada por metales de transición de las correspondientes aminas aromáticas.

15

En la realización 5, la amina usada para preparar el compuesto de Fórmula 1-5 puede seleccionarse de entre 1,2-ciclohexanodiamina, o- o p-fenilendiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,5-diaminonaftaleno y 1,8-diaminonaftaleno.

20

Generalmente, la amina y el silano de Fórmula 3 se harán reaccionar en proporciones para enlazar al menos dos grupos B a la amina, por ejemplo, mediante el uso de una relación molar de amina a silano de Fórmula 3 en el intervalo de 0,5 a 0,1 (dependiendo del número de aminas). Por cada mol de grupos amino primarios y secundarios, se usan de 1 a 3 moles de silano de Fórmula 3.

25

La preparación del compuesto de la Fórmula 1 también puede implicar la reacción (parcial) entre la amina y un silano distinto de un silano de la Fórmula 3. En tal caso, la reacción entre la amina, el silano de Fórmula 3 y el otro silano se puede llevar a cabo de forma secuencial, por ejemplo, haciendo reaccionar la amina en primer lugar con el silano de la Fórmula 3 y en segundo lugar con el otro silano o viceversa.

30

La base se selecciona preferiblemente de entre aminas aromáticas o alifáticas terciarias, tales como trietilamina, piridina y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) o guanidinas o amidinas sustituidas, tales como 1,8-diazabicycloundeceno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 1,1,3,3-tetrametilguanidina, preferiblemente trietilamina y piridina. La base se usa generalmente en una cantidad total de 0,5 a 5 moles por mol de los grupos amino primarios y secundarios, preferiblemente 1 a 3 moles por mol de grupos amino primarios y secundarios. También es posible usar una amina que tenga al menos dos grupos amino primarios o secundarios como base, aunque será entonces necesario aumentar su cantidad de forma acorde, habitualmente en 1,5-5 equivalentes. Es importante asegurar un exceso de base en comparación con el reactante de silano, en términos de cantidades molares, dado que todos los HX generados en la reacción pueden ser capturados (inactivados) por la base.

35

40

La reacción se puede llevar a cabo en un disolvente, especialmente en un disolvente inerte, tal como un disolvente de hidrocarburo, incluyendo pentano, n-hexano, ciclohexano, heptano, benceno y tolueno, un disolvente de éter, incluyendo dietiléter, tetrahidrofurano y terc-butilmetiléter, un disolvente clorado, incluyendo cloroformo, tetraclorometano y diclorometano, un disolvente de éster, tal como acetato de etilo y acetato de metilo, u otros disolventes dipolares, tal como acetona, dimetilformamida y acetonitrilo. Los disolventes preferidos son diclorometano, cloroformo, dietiléter, acetato de etilo, tolueno y ciclohexano. La concentración total de los reactantes en el disolvente

45

está habitualmente en el intervalo de 0,1 a 2 M.

50

La reacción entre la amina y el silano de Fórmula 3 puede llevarse a cabo en condiciones que serán evidentes para un experto en la técnica, por ejemplo, a partir de reacciones usadas para hacer reaccionar una amina con un halogenosilano.

La reacción se puede llevar a cabo de manera adecuada a una temperatura de -30 °C hasta la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, preferiblemente de 0 °C-25 °C.

55

Habitualmente, la reacción se lleva a cabo mediante la adición gota a gota del silano de Fórmula 3, en solución o puro, a una solución de la amina y la base. La mezcla de reacción se agita y se hace reaccionar durante un período suficiente, generalmente durante varias horas y preferiblemente durante al menos una hora, a una temperatura habitualmente de 0 °C hasta temperatura de reflujo. Después de terminar o completar la reacción, cualquier sal insoluble formada en el transcurso de la reacción puede retirarse por filtración, el disolvente puede retirarse mediante destilación a presión reducida, y la purificación, tal como mediante destilación a vacío o recristalización, proporciona el compuesto de Fórmula 1.

60

COMPUESTO ESTABILIZADOR DE FÓRMULA 2

5 El compuesto estabilizador de Fórmula 2 usado en el primer aspecto de la presente invención se caracteriza por tener enlazado con el átomo de silicio de un vinil-, butadienil- o isoprenilaminosilano al menos un grupo amino. El rendimiento estabilizante se puede mejorar aún más enlazando con dicho átomo de silicio en combinación tanto un grupo amino como un grupo siloxi.

10 El hidrocarbilo C₁-C₁₈ para R^{'''} en la Fórmula 2 se selecciona preferiblemente independientemente de entre alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y alquilarilo C₇-C₁₈, preferiblemente metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, fenilo y bencilo. Los grupos trihidrocarbilsiloxi ejemplares específicos formados mediante la combinación de R^{'''} y el grupo siloxi (-O-Si) son terc-butildimetilsiloxi, trietilsiloxi, triisopropilsiloxi, trifenilsiloxi, terc-butildifenilsiloxi, dietilisopropilsiloxi, dimetiloctadecilsiloxi y trihexilsiloxi. R' se selecciona preferiblemente independientemente de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo y bencilo. En una realización, los dos grupos R' son cada uno un grupo etilo, 15 que están de nuevo conectados a través de un átomo de oxígeno, formando así un anillo de morfolina con el átomo de nitrógeno unido a Si. En otra realización, los dos grupos R' están conectados formando, junto con el átomo de nitrógeno unido a Si, un anillo de 5 a 12 miembros, tal como un grupo ciclopentilamina, un grupo ciclohexilamina, un grupo cicloheptilamina, un grupo ciclooctilamina, un grupo ciclododecilamina, un grupo morfolina, un grupo oxazolidina, un grupo tiazolidina, un grupo tiamorfolina, un grupo 4-metilpiperazina, un grupo 4-etilpiperazina, un grupo 4-propilpiperazina, un grupo 4-butilpiperazina y un grupo 4-bencilpiperazina, preferiblemente un anillo de 5 a 8 miembros. 20 En una realización, un R' representa un grupo -Si(CR_c=CR_aR_b)(OSiR^{'''})₃(R^{''})_z, donde R_a, R_b, R_c, r^{''}, r^{'''}, e y z son independientemente como se definen anteriormente e y + z = 2.

25 Hidrocarbilo C₁-C₆ para R^{''} se puede seleccionar de entre alquilo C₁-C₆ y fenilo. Es preferiblemente metilo.

30 R_a, R_b y R_c son preferiblemente idénticos e incluso más preferiblemente hidrógeno. En una realización, solo uno de R_a, R_b y R_c es vinilo, mientras que los dos restantes son hidrógeno. En una realización preferida, x, y y z son cada uno 1 y m es 0. En otra realización preferida, x = 2, y = 0, z = 1 y m = 0. En otra realización preferida, x = 1, y = 0, z = 2 y m = 1 y al menos uno de R_a, R_b y R_c es vinilo.

35 En realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de Fórmula 1, los parámetros y sustituyentes adoptan los siguientes valores:

a) R^{'''} es (metilo, metilo, t-butilo) o (fenilo, fenilo, fenilo) o (t-butilo, fenilo, fenilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y bencilo (unido a través del grupo metilo), o -NR'R' forma un grupo morfolina, grupo pirrolidina, grupo piperidina o grupo oxazolidina; R^{''} es metilo; R_a, R_b y R_c son cada hidrógeno; y x = y = z = 1

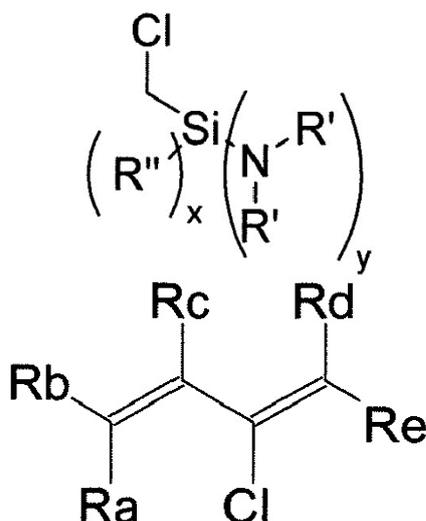
b) R^{'''} es (metilo, metilo, t-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo, o -NR'R' forma un grupo morfolina, grupo pirrolidina, grupo piperidina o grupo oxazolidina; R^{''} es metilo; R_a, R_b y R_c son cada hidrógeno; y x = 2, y = 1 y z = 0

c) R^{'''} es (metilo, metilo, t-butilo) o (hexilo, hexilo, hexilo); R' se selecciona independientemente de entre metilo y etilo, o -NR'R' forma un grupo morfolina, grupo pirrolidina, grupo piperidina o grupo oxazolidina; R^{''} es metilo; R_a y R_b son cada hidrógeno y R_c es vinilo; y x = y = z = 1.

45 Generalmente, se prefiere seleccionar sustituyentes más voluminosos para el grupo -OSiR^{'''}₃ cuanto más pequeños sean los sustituyentes en el grupo -NR'₂.

Las realizaciones preferidas del compuesto de vinilsilano de Fórmula 2 son (terc-butildimetilsiloxi)metil-4-morfolino(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)(dimetilamino)metil(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)(dietilamino)metil(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)dibutilamino)metil(vinil)silano, (terc-butildimetilsiloxi)(dibencilamino)metil(vinil)silano, 1-[(terc-butildimetilsiloxi)metil(vinil)silil]-4-etilpiperazina, 1-[(terc-butildimetilsiloxi)metil(vinil)silil]-4-metilpiperazina, 4-etil-1-(dimetil-(2-metilenbut-3-en-1-il)silil)piperazina, 1-[(terc-butildimetilsiloxi)metil(vinil)silil]-4-bencilpiperazina y 1-[(terc-butildimetilsiloxi)metil(vinil)silil]-4-propilpiperazina.

55 La preparación de compuestos de Fórmula 2 con m = 0, así como otros detalles de tales compuestos, se describe en el documento WO2015/055252, incorporado a la presente memoria como referencia en su totalidad. Los compuestos de Fórmula 2 con m = 1 se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de la siguiente Fórmula 4 y un compuesto de la siguiente Fórmula 5 en presencia de (i) un metal seleccionado de entre el grupo consistente en magnesio, zinc, aluminio y boro y (ii) un catalizador metal de transición en un disolvente, o usando variaciones de los 60 mismos:



Fórmula 4

Fórmula 5

5 donde

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

15 POLIMERIZACIÓN

El compuesto de Fórmula 1 se usa como agente de ramificación para introducir ramificación reversible en un polímero elastomérico. Para este propósito, puede usarse -como tal o después de reacción con un compuesto organometálico alcalino para generar un compuesto iniciador- ya en la reacción de la polimerización que se lleva a cabo para preparar el polímero elastomérico, o puede añadirse a y hacerse reaccionar con un polímero elastomérico vivo. Se pueden usar dos o más compuestos de Fórmula 1 en combinación. En cada caso, la polimerización o reacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto estabilizador de Fórmula 2, y se pueden usar dos o más compuestos estabilizadores de Fórmula 2 en combinación.

25 El polímero elastomérico se puede preparar generalmente mediante polimerización aniónica, radicalica o catalizada por metales de transición, pero se prepara preferentemente mediante polimerización aniónica. La polimerización se puede realizar en un disolvente y se puede llevar a cabo con uno o más agentes modificadores de los extremos de cadena, agentes de acoplamiento adicionales (incluyendo agentes de acoplamiento modificados), compuestos aleatorizadores y compuestos acelerantes de la polimerización.

30 Además de la divulgación específica siguiente, se describen indicaciones de aplicación general a tecnologías de polimerización, incluyendo compuestos iniciadores de polimerización, compuestos coordinadores polares y acelerantes (para aumentar/cambiar la reactividad del iniciador y/o para disponer aleatoriamente monómeros de vinilo aromático y/o para disponer aleatoriamente y/o cambiar la concentración de unidades de 1,2-polibutadieno, 1,2-poliisopreno o 3,4-poliisopreno introducidas el polímero), las cantidades de cada compuesto, el monómero o monómeros y las condiciones de proceso adecuadas en el documento WO 2009/148932, que se incorpora en su totalidad a la presente como referencia.

DIENOS CONJUGADOS (MONÓMEROS DE DIENO CONJUGADO)

40 Los monómeros de dieno conjugados ejemplares útiles en la presente invención incluyen 1,3-butadieno, 2-(alquil C₁-C₅)-1,3-butadienos tales como isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno, α-

y β -farneseno y 1,3-ciclooctadieno. Se puede usar una mezcla de dos o más dienos conjugados. Los dienos conjugados preferidos incluyen 1,3-butadieno e isopreno. En una realización, el dieno conjugado es 1,3-butadieno.

MONÓMEROS DE VINILO AROMÁTICOS

5 Los monómeros de vinilo aromáticos opcionales incluyen compuestos monovinilaromáticos, es decir, compuestos que tienen solo un grupo vinilo enlazado con un grupo aromático, y compuestos divinilaromáticos o superiores que tienen dos o más grupos vinilo enlazados con un grupo aromático. Los monómeros de vinilo aromáticos ejemplares usados opcionalmente junto con al menos un dieno conjugado incluyen estireno, estirenos sustituidos con alquilo C_{1-4} tales
10 como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno, 2,4-diisopropilestireno y 4-terc-butilestireno, estilbena, vinilbencildimetilamina, (4-vinilbencil)dimetilaminoetiléter, *N,N*-dimetilaminoetilrestireno, 4-(*N,N*-dietilaminodimetil)sililestireno, 4-(dimetilaminodimetil)sililestireno, 4-((4-etilpiperazinil)dimetil)sililestireno, 4-((4-metilpiperazinil)dimetil)sililestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina y compuestos divinilaromáticos tales como 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Se pueden usar
15 dos o más monómeros de vinilo aromáticos en combinación. Un monómero de vinilo aromático preferido es un compuesto monovinilaromático, más preferiblemente estireno.

Pueden usarse el compuesto o compuestos monovinilaromáticos, especialmente incluyendo estireno, dependiendo de la aplicación, en cantidades totales de hasta 70 % en peso, en particular 40-70 % en peso, 15-40 % en peso o 1-
20 15 % en peso, basadas en el peso total de los monómeros usados en la reacción de polimerización. Los compuestos divinilaromáticos o superiores, tales como divinilbenceno, incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, se pueden usar en una cantidad total de 1 % en peso o menos (basada en el peso molar total de los monómeros usados para elaborar el polímero). En una realización preferida, se usa 1,2-divinilbenceno en combinación con estireno y butadieno o isopreno.

OTROS MONÓMEROS

Los comonómeros distintos del compuesto de Fórmula 1 o estabilizador de Fórmula 2, el monómero de dieno conjugado y el monómero de vinilo aromático opcional, que se pueden usar en la preparación del polímero
30 elastomérico de la invención, incluyen monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo, acrilatos, por ejemplo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo y acrilato de butilo y metacrilatos, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo y metacrilato de butilo. Tales otros comonómeros se usan habitualmente a una proporción de no más de 5 % en peso, basada en el peso total de los monómeros usados en la reacción de polimerización.

COMPUESTOS INICIADORES

Se usa un compuesto iniciador en el proceso de polimerización de la presente invención, y se pueden usar dos o más compuestos iniciadores en combinación. El compuesto iniciador puede ser un compuesto iniciador monovalente o
40 multivalente (divalente, trivalente, etc.). Los compuestos iniciadores adecuados incluyen metales alcalinos, compuestos organometálicos alcalinos, un complejo entre un metal alcalino y un compuesto polar, un oligómero que contiene un metal alcalino y complejos ácido-base de Lewis. Los metales alcalinos ejemplares incluyen litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Los compuestos organometálicos alcalinos ejemplares incluyen los mismos que se detallan en la descripción del compuesto iniciador obtenible a partir del compuesto de Fórmula 1. Los complejos ejemplares
45 entre un metal alcalino y un compuesto polar incluyen un complejo de litio y tetrametiletildiamina, un complejo de litio y tetrahidrofurano, un complejo de litio y ditetrahidrofuranopropano y los análogos de sodio y potasio de los mismos. Más preferiblemente, el compuesto iniciador es un compuesto de alquilo, alquilarilo o arilo mono- o dilítico. Otros iniciadores útiles incluyen los iniciadores de la polimerización de aminosilano descritos en el documento WO2014/040640 y los iniciadores de la polimerización descritos en el documento WO2015/010710.

50 En una realización particular, el compuesto iniciador es aquel obtenible haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula 1 y un compuesto organometálico alcalino, tal como se define anteriormente. En esta realización, el compuesto iniciador es capaz de efectuar las funciones tanto de compuesto iniciador como de agente de ramificación.

55 La cantidad total de iniciador o iniciadores, en particular iniciador o iniciadores de organolitio, se ajustará dependiendo del monómero y peso molecular diana o del polímero. La cantidad total es típicamente de 0,05 a 5 mmol, preferiblemente de 0,2 a 3 mmol por 100 gramos de monómero. Los polímeros de peso molecular bajo pueden prepararse mediante el uso de 5 a 20 mmol de iniciador cada 100 g de monómero.

60 DISOLVENTE

La polimerización se realiza habitualmente como una polimerización en solución, donde el polímero formado es sustancialmente soluble en la mezcla de reacción, o como una polimerización en suspensión, donde el polímero formado es sustancialmente insoluble en el medio de reacción. Más preferiblemente, el polímero se obtiene en una polimerización en solución. Como disolvente de polimerización, se usa convencionalmente un disolvente de hidrocarburo que no desactive el iniciador, catalizador o cadena de polímero activa. El disolvente de polimerización puede ser una combinación de dos o más disolventes. Los disolventes de hidrocarburo ejemplares incluyen disolventes alifáticos y aromáticos. Los ejemplos específicos incluyen (incluyendo todos los isómeros constitutivos concebibles): propano, butano, pentano, hexano, heptano, buteno, propeno, penteno, hexano, octano, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno.

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 terminales de las cadenas poliméricas del polímero de la invención. Generalmente, se pueden usar con este fin agentes modificadores de extremos de cadena omega de sulfuro de silano tales como se divulgan en los documentos WO 2007/047943, WO 2009/148932, US 6.229.036 y US 2013/0131263, cada uno incorporado a la presente como referencia en su totalidad. Otros agentes modificadores de extremos de cadena adecuados para su uso en la presente invención son los divulgados en los documentos WO2014/040640 y WO2015/010710 y los modificadores de sulfuro de silano descritos en el documento WO2014/040639, cada uno incorporado a la presente en su totalidad.

Los agentes modificadores de extremos de cadena se pueden añadir intermitentemente (a intervalos regulares o irregulares) o continuamente durante la polimerización, pero preferiblemente se añaden a una tasa de conversión de la polimerización superior al 80 % y más preferiblemente a una tasa de conversión superior al 90 %. Preferiblemente, no se han terminado una cantidad sustancial de los extremos de cadena del polímero 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.

30 AGENTES DE ACOPLAMIENTO

Para controlar adicionalmente el peso molecular del polímero y las propiedades del polímero, se puede usar un agente de acoplamiento ("agente de ligamiento") como componente opcional en el proceso de la invención. Un agente de acoplamiento reducirá la pérdida por 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 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 porciones insaturadas de un polímero. Los agentes de acoplamiento ejemplares se describen en los documentos U.S. 3.281.383, U.S. 3.244.664 y U.S. 3.692.874 (p. ej., tetraclorosilano); U.S. 3.978.103, U.S. 4.048.206, 4.474.908 y U.S. 6.777.569 (mercaptosilanos bloqueados); U.S. 3.078.254 (hidrocarburo sustituido con multihalógeno, tal como 1,3,5-tri(bromometil)benceno); U.S. 4.616.069 (compuesto de estaño y compuesto amino orgánico o amina) y U.S. 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 típicamente en el intervalo de 0,001 a 4,5 miliequivalentes por 100 gramos del polímero elastomérico, por ejemplo, de 0,01 a aproximadamente 1,5 miliequivalentes por 100 gramos de polímero.

COMPUESTOS ALEATORIZADORES

Se pueden añadir opcionalmente compuestos aleatorizadores, como se conocen convencionalmente en la técnica (también conocidos como compuestos coordinadores polares), para 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 aleatorizadores. Los compuestos aleatorizadores útiles en la invención se ejemplifican generalmente mediante compuestos bases de Lewis. Las bases de Lewis adecuadas para el uso en la presente invención son, por ejemplo, compuestos de éter tales como dietiléter, di-n-butiléter, etilenglicoldietiléter,

etilenglicoldibutiléter, dietilenglicoldimetiléter, propilenglicoldimetiléter, propilenglicoldietiléter, propilenglicoldibutiléter, (alquil C₁-C₈)tetrahidrofuriléteres (incluyendo metiltetrahidrofuriléter, etiltetrahidrofuriléter, propiltetrahidrofuriléter, butiltetrahidrofuriléter, hexiltetrahidrofuriléter y octiltetrahidrofuriléter), tetrahidrofurano, 2,2-(bistetrahidrofurfuro)propano, bistetrahidrofurfurilformal, metiléter de alcohol tetrahidrofurfurílico, etiléter de alcohol tetrahidrofurfurílico, butiléter de alcohol tetrahidrofurfurílico, α -metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano, y aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, dipiperidinetano, metiléter de *N,N*-dietiletanolamina, etiléter de *N,N*-dietiletanolamina, *N,N*-dietiletanolamina y dimetil-*N,N*-tetrahidrofurfurilamina. Los ejemplos de compuestos aleatorizadores preferidos se identifican en el documento WO 2009/148932, incorporado a la presente como referencia en su totalidad.

10

El compuesto aleatorizador se añadirá típicamente a una relación molar de compuesto aleatorizador 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.

COMPUESTOS ACELERANTES

15

La polimerización puede incluir opcionalmente acelerantes para aumentar la reactividad del iniciador (y, por tanto, para aumentar la tasa de polimerización), para disponer de forma aleatoria monómeros de vinilo aromáticos introducidos en el polímero, o para proporcionar una cadena simple de monómeros de vinilo aromáticos, influyendo por tanto en la distribución de monómeros de vinilo aromáticos en un copolímero elastomérico aniónico vivo. Los ejemplos de acelerantes incluyen alcóxidos de sodio o fenóxidos de sodio y alcóxidos de potasio o fenóxidos de potasio, preferiblemente alcóxidos de potasio o fenóxidos de potasio, tales como isopropóxido de potasio, t-butóxido de potasio, t-amilóxido de potasio, n-heptilóxido de potasio, bencilóxido de potasio, fenóxido de potasio; sales de potasio de ácidos carboxílicos, tales como ácido isovalérico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido ftálico y ácido 2-etilhexanoico; sales de potasio de ácidos organosulfónicos, tales como ácido dodecibencenosulfónico, ácido tetradecibencenosulfónico, ácido hexadecibencenosulfónico y ácido octadecibencenosulfónico; y sales de potasio de ácidos organofosfóricos, tales como dietilfosfito, diisopropilfosfito, difenilfosfito, dibutilfosfito, y dilaurilfosfito.

20

25

Tales compuestos acelerantes se pueden añadir en una cantidad total de 0,005 a 0,5 mol por 1,0 átomo gramo equivalente de iniciador de litio. Si se añade menos de 0,005 mol, no se consigue típicamente un efecto suficiente. Por otra parte, si la cantidad del compuesto acelerante es mayor de aproximadamente 0,5 mol, la productividad y eficiencia de la reacción de modificación de extremo de cadena se pueden reducir significativamente.

30

DOSIFICACIÓN DEL COMPUESTO DE FÓRMULA 1

35

La dosificación del compuesto de la Fórmula 1 depende de la tasa de acoplamiento deseada, lo que repercute de nuevo en el rendimiento del polímero. Habitualmente se desea una tasa de acoplamiento de entre 5 y 80 %. Por tanto, el compuesto de Fórmula 1 se puede usar en una cantidad total de 0,01-5 equivalentes (eq.) por equivalente del compuesto iniciador, preferiblemente 0,05-2 eq./eq., más preferiblemente 0,1-1,0 eq./eq., lo más preferiblemente 0,15-0,8 eq./eq. En la alternativa (a"), se aplica la dosificación correspondiente, mientras que se usan los equivalentes de extremos de cadena de polímero vivos como los "equivalentes de compuesto iniciador". Los equivalentes de extremos de cadena de polímero vivos pueden determinarse mediante titulación (por ejemplo, titulación de Gilman) o mediante procedimientos espectroscópicos (espectroscopía UV), como se conoce convencionalmente en la técnica. Cuando el compuesto de Fórmula 1 se usa como un compuesto iniciador (alternativa (a')), es decir, después de la reacción con un exceso de uno o más compuestos organometálicos alcalinos, se usa preferiblemente en la siguiente relación: 0,05-0,9 eq./eq. de cantidad total de compuestos organometálicos alcalinos, más preferiblemente: 0,1-0,5 eq./eq. de cantidad total de compuestos organometálicos alcalinos. Las cantidades anteriores se aplican particularmente cuando el polímero de la invención se usa en aplicaciones de neumáticos, por ejemplo, en un compuesto de caucho para una banda de rodadura o una pared lateral de neumático. Pueden usarse diferentes compuestos de Fórmula 1 en combinación de acuerdo con la presente invención.

40

45

50

El modo de adición ("dosificación") del compuesto de Fórmula 1 en el proceso o reacción de polimerización con respecto al monómero de dieno conjugado y monómero de vinilo aromático opcional, el compuesto iniciador y otros componentes, afectará a la estructura del polímero resultante. Por tanto, pueden prepararse copolímeros estadísticos y copolímeros de bloque que tienen bloques de polímero de multi(vinil o butadienil)aminosilano y bloques de otros monómeros en las proporciones y secuencias deseadas. Son esquemas de dosificación ejemplares los siguientes:

55

(1) Adición continua (gradual) del compuesto de Fórmula 1 a una mezcla que comprende un monómero de dieno conjugado, opcionalmente un monómero de vinilo aromático y compuesto iniciador, a medida que prosigue la polimerización, lo que da como resultado la provisión de un copolímero estadístico.

60

(2) Dosificación del compuesto de Fórmula 1 antes de la adición de la cantidad principal de iniciador junto con las cantidades principales de comonómeros. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de monómeros, se puede efectuar una segunda adición de compuesto de Fórmula 1 para generar una estructura de bloque en el extremo del polímero.

(3) Dosificación de compuesto de Fórmula 1 antes de la adición de la cantidad principal de iniciador junto con las cantidades principales de comonómeros, que se pueden añadir después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de compuesto de Fórmula 1. Adicionalmente, se pueden realizar varias etapas de dosificación del compuesto de Fórmula 1 a proporciones variables en grados definidos de conversión de monómero total para generar n elementos de estructura cónica o de bloque dentro de la cadena de polímero. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de monómeros, se puede usar una adición final de compuesto de Fórmula 1 o un agente modificador de extremos de cadena o un agente de acoplamiento para generar una estructura de bloque u otra funcionalización o acoplamiento en el extremo del polímero.

(4) Se pueden realizar varias etapas de dosificación del compuesto de Fórmula 1 a proporciones variables en grados definidos de conversión de monómero total para generar elementos de estructura cónica o de bloque dentro de la cadena de polímero. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de monómeros, se puede usar una adición final de compuesto de Fórmula 1 o un agente modificador de extremos de cadena o un agente de acoplamiento para generar una estructura de bloque u otra funcionalización o acoplamiento en el extremo del polímero.

(5) Dosificación de compuesto de Fórmula 1 antes de añadir la cantidad principal de iniciador junto con las cantidades principales de comonómeros (de estructura cónica), que se pueden añadir después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa del compuesto de Fórmula 1 para generar la estructura de bloque. Después de la conversión cuantitativa o casi cuantitativa de monómeros, se puede añadir un agente modificador de extremos de cadena o un agente de acoplamiento para funcionalizar o acoplar cadenas de polímeros, lo que es una opción de dosificación preferida.

DOSIFICACIÓN DEL COMPUESTO ESTABILIZADOR DE FÓRMULA 2

La dosificación del compuesto de Fórmula 2 no es solo una función de la cantidad de dosificación del compuesto de Fórmula 1 y la efectividad del compuesto estabilizador de Fórmula 2, sino también del peso molecular del polímero y, por tanto, de la "concentración de acoplamiento". También las condiciones de tratamiento del polímero y el contenido de agua del caucho secado pueden influir en la cantidad necesaria para un mejor comportamiento de almacenamiento. Por lo tanto, la cantidad del compuesto de Fórmula 2 debería ajustarse y preferiblemente optimizarse para cada polimerización en cuestión.

Generalmente, el compuesto estabilizador de Fórmula 2 se puede usar en una cantidad de 0,01-100 eq. de compuesto de Fórmula 2 por equivalente de iniciador, preferiblemente 0,05-20 eq./eq., más preferiblemente 0,1-5 eq./eq., incluso más preferiblemente no más de 0,9 eq./eq. En la alternativa (a"), se aplica la dosificación correspondiente, mientras que se usan los equivalentes de extremos de cadena de polímero vivos como los "equivalentes de compuesto iniciador". Los equivalentes de extremos de cadena de polímero vivos pueden determinarse mediante titulación (p. ej. titulación Gilman) o mediante métodos espectroscópicos (espectroscopía UV), como se conoce convencionalmente en la técnica.

El modo de adición ("dosificación") del compuesto de Fórmula 2 en el proceso o reacción de polimerización en relación con el monómero de dieno conjugado y el monómero de vinilo aromático opcional, el compuesto iniciador y otros componentes se puede seleccionar de una manera correspondiente a los esquemas de dosificación ejemplares (1)-(5) descritos anteriormente para el compuesto de Fórmula 1.

POLÍMERO

El polímero elastomérico de acuerdo con el segundo aspecto de la invención es obtenible mediante el proceso de la presente invención, a saber, mediante (a) polimerización de al menos un dieno conjugado y un compuesto de Fórmula 1 en presencia de un compuesto iniciador, (a') polimerización de al menos un dieno conjugado en presencia de un compuesto iniciador obtenible haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula 1 y un compuesto organometálico alcalino, o (a") reacción de un polímero vivo, obtenible mediante polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, con un compuesto de Fórmula 1, donde cada uno de (a), (a') y (a") se lleva a cabo en presencia de un compuesto estabilizador de Fórmula 2. El polímero de la invención puede ser un copolímero estadístico, de bloque o cónico, o un polímero modificado en alfa o alfa,omega donde los compuestos de Fórmulas 1 y 2 se incorporan en la

cadena de polímero por medio de sus funciones vinilo o butadienilo. El uso de diiniciadores tales como arenos diluidos puede conducir a polímeros modificados en los extremos de cadena doble. Para la incorporación del compuesto estabilizador de Fórmula 2 en el polímero, se hace referencia al documento WO2015/055252. El polímero obtenido es generalmente un polímero elastomérico ramificado.

5

En realizaciones preferidas, el polímero de la invención es un SSBR (caucho de estireno-butadieno en solución) con un contenido de vinilo preferido de 15-80 %, más preferido de 30-75 %, lo más preferido de 40-70 %) (dependiendo de la aplicación específica), un contenido de estireno (dependiendo de la aplicación específica) en cantidades totales de 40-70 % en peso, o 15-40 % en peso, o 1-15 % en peso; un PBR (caucho de polibutadieno) con un contenido de vinilo de <15 %; o 15-40 %, o 40-80 %; un PIR (caucho de poliisopreno); un SSIR (caucho de estireno-isopreno en solución); o un SSIBR (caucho de estireno-isopreno-butadieno en solución); más preferiblemente un SSBR o PBR; incluso más preferiblemente un SSBR, cada uno de ellos modificado mediante incorporación del multivinilaminosilano de Fórmula 1. En caso de un SSBR, el polímero elastomérico se caracteriza por una temperatura de transición vítrea (T_g, determinada por DSC) de -90 a 0 °C, preferiblemente -80 a -5 °C, más preferiblemente -70 a -10 °C. La T_g más preferida para aplicaciones de neumáticos de camiones es -70 a -40 °C, y la T_g más preferida para aplicaciones de neumáticos de turismos es de -40 a -10 °C.

COMPOSICIÓN DE POLÍMERO NO CURADO

20 La composición de polímero no curado del tercer aspecto de la presente invención comprende el polímero elastomérico del segundo aspecto de la invención y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden o se forman como resultado del proceso de polimerización usado para elaborar dicho polímero, (ii) componentes que permanecen después de retirar el disolvente del proceso de polimerización, y (iii) componentes que se añaden al polímero después de completar el proceso de fabricación del polímero. En particular, tales componentes

25 (i) a (iii) pueden ser uno o más componentes seleccionados de entre aceites (aceites diluyentes), cargas, estabilizadores y polímeros adicionales (que no son los polímeros de la invención). En particular, se pueden añadir aceites diluyentes después de completada la polimerización a la solución polimérica, antes de la retirada de disolvente. En una realización, la composición de polímero comprende adicionalmente uno o más agentes de vulcanización.

30 En una realización, la composición de polímero no curado (no reticulado o no vulcanizado) se obtiene mediante tratamiento convencional de la mezcla de reacción obtenida en el proceso de polimerización. Tratamiento significa la retirada de disolvente usando técnicas de arrastre por vapor o evaporación a vacío.

En otra realización, la composición de polímero no curado de la invención se obtiene como resultado de un proceso

35 de mezclado mecánico adicional que implica la mezcla de reacción tratada (incluyendo el polímero de la invención), preferiblemente en forma de un fardo de caucho (es decir, el producto de un proceso de formación de compuestos convencional en un mezclador interno y/o por medio de un molino de dos rodillos) y al menos una carga.

Los siguientes componentes se añaden habitualmente a composiciones no curadas usadas en neumáticos: Aceites

40 diluyentes, estabilizadores, cargas, polímeros adicionales.

ACEITES (DILUYENTES)

En una realización, la composición de polímero de la presente invención comprende el polímero elastomérico de la

45 invención en combinación con uno o más aceites, especialmente aceites minerales. Para ejemplos representativos y de clasificación de aceites, véanse los documentos WO 2009/148932 y US 2005/0159513, cada uno de los cuales se incorpora a la presente como referencia en su totalidad. Tales aceites 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 tratado), aceites de caucho a líquido (RTL), aceites

50 de biomasa a líquido (BTL), cauchos facticios, resinas diluyentes o polímeros líquidos (tales como BR líquido) con un peso molecular medio (determinado mediante GPC de acuerdo con BS ISO 11344:2004) de 500 a 20000 g/mol. Cuando se usa un aceite mineral como aceite diluyente, se prefiere uno o más seleccionado de entre DAE (extractos aromáticos destilados), RAE (extracto aromático residual), TDAE, MES y aceites nafténicos. Los aceites anteriormente mencionados comprenden diferentes concentraciones de compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos

55 y aromáticos, y tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. En algunas realizaciones, MES, RAE y TDAE son aceites diluyentes preferidos para el caucho.

Se pueden añadir uno o más aceites al polímero antes o después de la terminación del proceso de polimerización. Cuando se añade el aceite diluyente a la solución de polímero, el momento de adición debería ser preferiblemente

60 después de la modificación del polímero o después de la terminación de la polimerización, por ejemplo, después de la

adición del agente de modificación o agente de terminación de la polimerización. Después de la adición de aceite diluyente, la composición polimérica diluida con aceite se puede obtener separando cualquier disolvente de polimerización del polímero por medio de un procedimiento de secado directo o arrastre por vapor, secando el caucho usando un secador de vacío, secador de aire caliente, rodillo y similares.

5

La composición de polímero puede contener uno o más aceites en una cantidad total de 0 a 70 phr, preferiblemente 0,1 a 60 phr, más preferiblemente 0,1 a 50 phr. Cuando se usan polímeros líquidos como aceites diluyentes en la composición de polímero de la presente invención, no se tienen en cuenta al calcular la composición de la matriz de polímero.

10

En otra realización, el aceite se añade al polímero "exento de disolventes" en un mezclador mecánico junto con al menos una carga, preferiblemente con al menos una carga y al menos un polímero adicional.

CARGAS

15

La composición de polímero de la invención, que comprende opcionalmente uno o más aceites diluyentes como se define anteriormente, además puede comprender una o más cargas. La carga se puede añadir al polímero antes o después de la terminación del proceso de polimerización. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen negro de carbono (incluyendo negro de carbono electroconductor), nanotubos de carbono (CNT) (incluyendo CNT discretos, fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que portan uno o más grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo), grafito, grafeno (incluyendo plaquetas de grafeno discretas), sílice, carga de fase dual de carbono-sílice, arcillas (silicatos laminares, incluyendo nanoarcilla exfoliada y organoarcilla), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, dióxido de titanio, geles de caucho, lignina, cargas amorfas tales como cargas basadas en partículas de vidrio, cargas basadas en almidón y combinaciones de los mismos. Se describen ejemplos adicionales de cargas adecuadas en el documento WO 2009/148932, que se incorpora a la presente en su totalidad como referencia.

20

Se puede usar cualquier tipo de negro de carbono convencionalmente conocido por un experto en la técnica. En una realización, el negro de carbono tiene un índice de yodo de acuerdo con ASTM D 1510 de 20 a 250 mg/g, preferiblemente de 30 a 180 mg/g, más preferiblemente de 40 a 180 mg/g, e incluso más preferiblemente de 40 a 130 mg/g, y un índice de DBP de acuerdo con ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferiblemente de 100 a 200 ml/100 g, más preferiblemente de 115 a 200 ml/100 g (el índice de DBP determina el volumen de absorción específico del negro de carbono o de cualquier carga brillante mediante ftalato de dibutilo).

30

Se puede usar cualquier tipo de sílice convencionalmente conocido por un experto en la técnica y adecuado como carga para las combinaciones de caucho de neumático. Es particularmente preferible usar sílice precipitada altamente dispersa que tiene un área superficial por nitrógeno (área superficial BET; de acuerdo con DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferiblemente 35 a 260 m²/g, más preferiblemente 100 a 260 m²/g e incluso más preferiblemente 130 a 235 m²/g, y que tiene una superficie CTAB (de acuerdo con ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferiblemente 30 a 250 m²/g, más preferiblemente 100 a 250 m²/g e incluso más preferiblemente 125 a 230 m²/g. Tal sílice, por ejemplo, en combinaciones de caucho para bandas de rodamiento de neumático, da como resultado propiedades físicas particularmente beneficiosas de los vulcanizados. Además, puede ocasionar ventajas en el procesamiento de la combinación, a saber, mediante la reducción del tiempo necesario para la combinación, mientras que se mantienen las propiedades del producto, mejorando por tanto la productividad. Las sílices útiles incluyen aquellas de tipo Ultrasil® VN3 (marca comercial de Evonik Industries), así como tipos altamente dispersados, las denominadas sílices HD (por ejemplo, Zeosil® 1165 MP de Rhodia).

40

45

ESTABILIZADORES

Pueden añadirse opcionalmente uno o más estabilizadores ("antioxidantes"; que no deben confundirse con los compuestos estabilizadores de Fórmula 2) al polímero antes o después de la terminación del proceso de polimerización para evitar la degradación del polímero elastomérico por el oxígeno molecular. Se usan típicamente antioxidantes basados en fenoles con impedimento estérico, tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 6,6'-metilénbis(2-terc-butil-4-metilfenol), 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de isoctilo, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de hexametileno, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de isotridecilo, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 2,2'-etilidénbis-(4,6-di-terc-butilfenol), tetraquis[metilén-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, acrilato de 2-[1-(2-hidroxil-3,5-di-terc-pentilfenil)etil]-4,6-di-terc-pentilfenilo y acrilato de 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxil-5-metilbencil)-4-metilfenilo y antioxidantes basados en tioésteres, tales como 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol y tetraquis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritilo. Se pueden encontrar ejemplos adicionales de estabilizadores adecuados en

50

55

60

F.Röthemeyer, F.Sommer, Kautschuk Technologie, 2ª Ed., (Hanser Verlag, 2006) páginas 340-344, y referencias citadas en el mismo.

POLÍMEROS ADICIONALES

5

Aparte del polímero de la invención, el aceite o aceites diluyentes, la carga o cargas, etc., la composición de polímero de la invención puede contener adicionalmente polímeros adicionales, especialmente polímeros elastoméricos adicionales. Se pueden añadir polímeros adicionales en solución a una solución del polímero de la invención antes del tratamiento de la combinación de polímero o se pueden añadir durante un proceso de mezclado mecánico, por ejemplo, en un mezclador de Brabender.

Los polímeros adicionales (elastoméricos), como se hace referencia en la presente memoria, son polímeros elastoméricos que no están de acuerdo con el polímero de la invención, es decir, que no contienen unidades repetitivas derivadas de ambos compuestos de Fórmulas 1 y 2.

15

AGENTES DE VULCANIZACIÓN Y ACELERANTES DE VULCANIZACIÓN

La composición de polímero de la invención puede comprender, además, opcionalmente, al menos un agente de vulcanización. Cualquier agente de vulcanización convencionalmente usado en la fabricación de productos de caucho puede usarse en la invención, y puede usarse una combinación de dos o más agentes de vulcanización.

Los agentes de vulcanización más comunes son azufre, compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre tales como ditiolos, sistemas acelerantes de azufre y peróxidos. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre que actúan como donantes de azufre incluyen ditioldimorfolina (DTDM), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y tetrasulfuro de dipentametilentiuram (DPTT). Los ejemplos de acelerantes de azufre incluyen derivados de amina, derivados de guanidina, productos de condensación de aldehydamina, tiazoles, xantogenatos, sulfuros de tiuram, ditiocarbamatos y tiofosfatos. Es preferible usar uno o más acelerantes de sulfonamida seleccionados de entre 2-benzotiazolsulfenamida de *N*-ciclohexilo (CBS), 2-sulfenamida de *N,N*-dicitclohexilbenzotiazol (DCBS), 2-sulfenomorfolida de benzotiazilo (MBS) y 2-benzotiazilsulfenamida de *N*-terc-butilo (TBBS). Pueden añadirse a la composición de polímero sistemas de reticulación adicionales, tales como los disponibles con las marcas comerciales Vulkuren® (1,6-bis(*N,N*-dibenciltiocarbamoiliditio)hexano; Lanxess), Duralink® o Perkalink® (1,3-bis(citraconimidometil)benzeno; Lanxess) o divulgados en el documento WO 2010/049261. Los ejemplos de peróxidos incluyen peróxidos de di-terc-butilo, di-(terc-butilperoxitrimetilciclohexano), di-(terc-butilperoxisopropil)benzeno, peróxido de diclorobenzoilo, peróxidos de dicumilo, peróxido de terc-butilcumilo, dimetilidi(terc-butilperoxi)hexano, dimetilidi(terc-butilperoxi)hexano y di(terc-butilperoxi)valerato de butilo (Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technolgy 2000).

Se puede usar un acelerante de la vulcanización de tipo amida de sulfeno, tipo guanidina o tipo tiuram junto con un agente de vulcanización según se requiera.

40

Además, la composición de polímero de la invención puede contener aditivos convencionales y auxiliares de vulcanización en las proporciones usadas convencionalmente. Tales aditivos incluyen:

- a) inhibidores del envejecimiento tales como *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenilendiamina (6PPD), *N,N*-difetil-*p*-fenilendiamina (DPPD), *N,N'*-ditolil-*p*-fenilendiamina (DTPD), *N*-isopropil-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),
- b) activadores, tales como óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico),
- c) ceras,
- d) resinas, especialmente resinas adhesivas,
- e) aditivos de masticación tales como disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD) y
- f) aditivos de procesamiento, tales como jabones de cinc y ésteres de ácidos grasos y sus derivados. El óxido de cinc (blanco de cinc) se usa preferiblemente como un componente del sistema acelerante de azufre.

Se añade típicamente un agente de vulcanización 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 dan ejemplos de acelerantes de vulcanización y las cantidades añadidas de los mismos con respecto al polímero total en el documento WO 2009/148932, que se incorpora a la presente como referencia en su totalidad.

COMPOSICIÓN DE POLÍMERO VULCANIZADO Y PROCESO PARA SU PREPARACIÓN

60

La composición de polímero vulcanizado del octavo aspecto de la invención se obtiene vulcanizando una composición polimérica del séptimo aspecto de la invención que comprende uno o más agentes de vulcanización, en condiciones y con maquinaria convencionalmente conocidas en la técnica. El proceso de vulcanización constituye el noveno aspecto de la presente invención.

5

ARTÍCULO QUE COMPRENDE UNA COMPOSICIÓN DE POLÍMERO VULCANIZADO

Puesto que las composiciones de polímeros vulcanizados de la invención exhiben una baja resistencia a la rodadura, baja acumulación dinámica de calor y adherencia sobre mojado aumentada, son bien adecuadas para uso en la fabricación, por ejemplo, de neumáticos o partes de neumáticos incluyendo, por ejemplo: bandas de rodadura de neumáticos, paredes laterales y carcassas de neumáticos, así como otros productos industriales, tales como correas, mangueras, amortiguadores de vibración y componentes de calzado. Por tanto, el artículo del décimo aspecto de la presente invención comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímero vulcanizado de la invención. El artículo puede ser, por ejemplo, un neumático, una banda de rodadura de un neumático, una pared lateral de un neumático, una carcasa de un neumático, una correa, una junta, un sello, una manguera, un amortiguador de vibración, una pelota de golf o un componente de calzado, tal como una suela de zapato.

DEFINICIONES

20 Los grupos alquilo, como se define en la presente memoria, como tal o asociados con otros grupos, tales como alquilarilo o alcoxi, incluyen grupos alquilo de cadena lineal, tales como metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), n-butilo (Bu), n-pentilo, n-hexilo, octilo (oct), etc., grupos alquilo ramificados tales como isopropilo, terc-butilo, etc., y grupos alquilo cíclicos, tales como ciclohexilo.

25 Los grupos arilo, como se define en la presente memoria, incluyen fenilo, bifenilo y otros compuestos bencenoides. Los grupos arilo contienen preferiblemente solo un anillo aromático y lo más preferiblemente contienen un anillo aromático C₆.

30 Los grupos alquilarilo, como se define en la presente memoria, hacen referencia 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 contienen preferiblemente solo un anillo aromático y lo más preferiblemente contienen un anillo aromático C₆.

35 La presente invención se explicará en mayor detalle mediante los ejemplos, que no se pretende que limiten la presente invención.

EJEMPLOS

Abreviaturas usadas en la sección experimental:

40

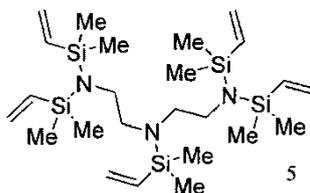
DCM: diclorometano,	EA: acetato de etilo,
MTBE: terc-butilmetiléter,	TA: temperatura ambiente (aprox. 25 °C)
TBS: terc-butildimetilsililo,	TEA: trietilamina,
TES: trietilsililo,	TME: trimetilamina,
THF: tetrahidrofurano,	

1) Preparación y caracterización de agentes de ramificación y estabilizadores

a) Agentes de ramificación

45

***N*¹-<2-{Bis[*dimetil(vinil)silil*]amino}etil>-*N*¹,*N*²,*N*²-tris[*dimetil(vinil)silil*]etano-1,2-diamina (M1)**

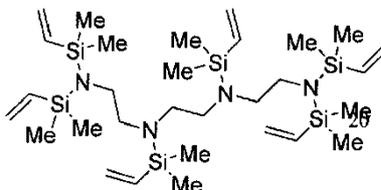


Se disolvió dietilentriamina (3,00 g, 29,1 mmol, 1,0 equiv.) en DCM (125 ml) a ta. Se añadió TEA (19,1 g, 189 mmol, 6,5 equiv.) seguido por la adición gota a gota de clorodimetilvinilsilano (22,8 g, 189 mmol, 6,5 equiv.) a 25 °C. La mezcla de reacción se agitó a 25 °C durante 7 d. La filtración y retirada de todos los materiales volátiles facilitó el compuesto del título **M1** (12,0 g, 23,0 mmol, 79 %, pureza:91 %) en forma de un aceite amarillo. $C_{24}H_{53}N_3Si_6$, $M_w = 524,13 \text{ g mol}^{-1}$.

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,29$ (dd, $J = 20,3 \text{ Hz}$, $J = 14,6 \text{ Hz}$, 5 H), $5,94$ (dd, $J = 14,6 \text{ Hz}$, $J = 3,8 \text{ Hz}$, 5 H), $5,74$ (dd, $J = 20,3 \text{ Hz}$, $J = 3,8 \text{ Hz}$, 2 H), $2,99$ - $2,95$ (m, 4 H), $2,86$ - $2,84$ (m, 4 H), $0,29$ (s, 24 H), $0,24$ (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 141,26$ (4 CH), $140,28$ (CH), $132,23$ (4 CH_2), $131,73$ (CH_2), $53,43$ (2 CH_2), $47,25$ (2 CH_2), $1,09$ (8 CH_3), $-0,64$ (2 CH_3) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 524 (M^+ , 0,1), 325 (100), 283 (12), 212 (100), 198 (89), 172 (5), 128 (24), 85 (82).

N¹,N⁶-(Etano-1,2-diil)bis{N¹,N²,N²-tris[diethyl(vinyl)silyl]etano-1,2-diamina} (M2)

15

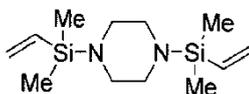


Se disolvió trietilentetramina (2,00 g, 13,7 mmol, 1,0 equiv.) en DCM (60 ml) a ta. Se añadió TEA (11,1 g, 109 mmol, 8,0 equiv.) seguido por la adición gota a gota de clorodimetilvinilsilano (13,2 g, 109 mmol, 8,0 equiv.) a 25 °C. La mezcla de reacción se agitó a 25 °C durante 7 d. La filtración y retirada de todos los materiales volátiles facilitó el compuesto del título **M2** (6,15 g, 9,44 mmol, 69 %, pureza:80 % del isómero principal) en forma de un aceite amarillo. $C_{30}H_{66}N_4Si_6$, $M_w = 651,40 \text{ g mol}^{-1}$.

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,30$ (dd, $J = 20,3 \text{ Hz}$, $J = 14,6 \text{ Hz}$, 4 H), $6,25$ (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 2 H), $5,97$ (dd, $J = 14,7 \text{ Hz}$, $J = 3,9 \text{ Hz}$, 2 H), $5,96$ (dd, $J = 14,6 \text{ Hz}$, $J = 3,8 \text{ Hz}$, 4 H), $5,76$ (dd, $J = 20,2 \text{ Hz}$, $J = 3,9 \text{ Hz}$, 2 H), $5,75$ (dd, $J = 20,3 \text{ Hz}$, $J = 3,8 \text{ Hz}$, 4 H), $3,00$ - $2,82$ (m, 12 H), $0,30$ (s, 24 H), $0,26$ (s, 12 H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 141,14$ (4 CH), $140,15$ (2 CH), $132,18$ (2 CH_2), $31,81$ (4 CH_2), $52,74$ (2 CH_2), $50,06$ (2 CH_2), $46,52$ (2 CH_2), $0,96$ (8 CH_3), $-0,91$ (4 CH_3) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): isómero mayoritario m/z (%) = 452 (M^+ -199, 32), 369 (3), 325 (100), 256 (19), 212 (100), 198 (73), 142 (32), 85 (27); isómero minoritario m/z (%) = 452 (M^+ -199, 100), 212 (2). Relación 4,8:1 (GC).

30

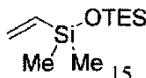
1,4-Bis[diethyl(vinyl)silyl]piperazina (M3)



Se disolvió piperazina (8,00 g, 92,9 mmol) en DCM (150 ml) a ta. Se añadió TEA (21,6 g, 214 mmol, 2,3 equiv.) seguido por la adición gota a gota de clorodimetilvinilsilano (25,8 g, 214 mmol, 2,3 equiv.) a 25 °C. La mezcla de reacción se agitó a 25 °C durante 7 d. La filtración y retirada del disolvente facilitó un residuo que se purificó mediante destilación a vacío. El compuesto del título **M3** (17,4 g, 68,4 mmol, 74 %) se recibió como un aceite incoloro. $C_{12}H_{26}N_2Si_2$, $M_w = 254,52 \text{ g mol}^{-1}$. $pf = 92$ - 93 °C (5 mbar).

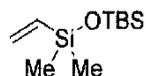
RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,14$ (dd, $J = 20,2 \text{ Hz}$, $J = 14,7 \text{ Hz}$, 2 H), $5,94$ (dd, $J = 14,7 \text{ Hz}$, $J = 4,1 \text{ Hz}$, 2 H), $5,73$ (dd, $J = 20,2 \text{ Hz}$, $J = 4,1 \text{ Hz}$, 2 H), $2,97$ (s, 8 H), $0,12$ (s, 12 H) ppm. **RMN-¹³C** (100 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 139,34$ (2 CH), $132,15$ (2 CH_2), $47,36$ (4 CH_2), $-2,43$ (4 CH_3) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (M^+ , 100), 239 (M^+ - CH_3 , 9), 210 (2), 170 (9), 140 (20), 85 (44).

45 b) Monovinilsilanos y estabilizadores

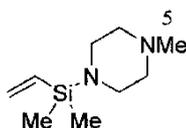
Dimetil(trietilsiloxi)(vinil)silano (S1)*

- 5 Se añadió gota a gota clorodimetilvinilsilano (1,63 g, 13,5 mmol, 1,05 equiv.) a una solución de trietilsilanol (1,70 g, 12,9 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (1,51 g, 14,9 mmol, 1,2 equiv.) en ciclohexano (15 ml) a ta. La mezcla de reacción se agitó durante 16 h a ta. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 30 mbar facilitó vinilsilano **S1** (1,32 g, 6,1 mmol, 48 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{10}H_{24}OSi_2$, $M_w = 216,47 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 95-97 °C (30 mbar).
- 10 **RMN-¹H** (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): δ = 6,20 (dd, $J = 20,3 \text{ Hz}$, $J = 14,9 \text{ Hz}$, 1 H), 5,90 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 3,9 \text{ Hz}$, 1 H), 5,76 (dd, $J = 20,3 \text{ Hz}$, $J = 4,0 \text{ Hz}$, 1 H), 0,99 (t, $J = 7,9 \text{ Hz}$, 9 H), 0,55 (c, $J = 78 \text{ Hz}$, 6 H), 0,20 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): δ = 139,85 (CH, vinilo), 131,72 (CH₂, vinilo), 7,06 (3 CH₃), 6,67 (3 CH₂), 0,60 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 216 (M^+ , 1), 187 ($M^+ - C_2H_5$, 100), 159 ($M^+ - C_2H_3 - 2CH_3$, 69), 131 ($M^+ - C_4H_9Si$, 85), 59 (36).

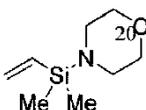
15

Dimetil(terc-butildimetilsiloxi)(vinil)silano (S2)*

- 20 Se añadió gota a gota clorodimetilvinilsilano (11,2 g, 92,4 mmol, 1,0 equiv.) a una solución de terc-butildimetilsilanol (12,2 g, 92,4 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (10,3 g, 102 mmol, 1,1 equiv.) en ciclohexano (100 ml) a ta. Se agitó la mezcla a ta durante 18 h. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 15 mbar facilitó vinilsilano **S2** (14,6 g, 67,4 mmol, 73 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{10}H_{24}OSi_2$, $M_w = 216,47 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 49-51 °C (15 mbar).
- 25 **RMN-¹H** (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): δ = 6,17 (dd, $J = 20,3 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,89 (dd, $J = 14,9 \text{ Hz}$, $J = 4,0 \text{ Hz}$, 1 H), 5,75 (dd, $J = 20,3 \text{ Hz}$, $J = 4,0 \text{ Hz}$, 1 H), 0,94 (s, 9 H), 0,17 (s, 6 H), 0,06 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): δ = 139,75 (CH, vinilo), 131,79 (CH₂, vinilo), 25,89 (3 CH₃), 18,28 (C), 0,55 (2 CH₃), -2,71 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 216 (M^+ , 0,1), 201 ($M^+ - CH_3$, 3), 159 ($M^+ - \text{tercBu}$, 100), 131 (11), 145 (100), 73 (12).

30 1-[Dimetil(vinil)silil]-4-metilpiperazina (S3)

- Se añadió gota a gota clorodimetilvinilsilano (12,1 g, 100 mmol, 1,0 equiv.) a una solución de metilpiperazina (11,0 g, 110 mmol, 1,1 equiv.) y LiH (0,95 g, 120 mmol, 1,2 equiv.) en MTBE (80 ml) a ta. La mezcla de reacción se agitó durante 18 h a ta. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 40 mbar facilitó vinilsilano **S3** (14,1 g, 76,5 mmol, 76 %) en forma de un líquido incoloro. $C_9H_{20}N_2Si$, $M_w = 184,36 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 55-57 °C (0,2 mbar).
- 35 **RMN-¹H** (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): δ = 6,12 (dd, $J = 20,2 \text{ Hz}$, $J = 14,7 \text{ Hz}$, 1 H), 5,93 (dd, $J = 14,7 \text{ Hz}$, $J = 4,1 \text{ Hz}$, 1 H), 5,71 (dd, $J = 20,2 \text{ Hz}$, $J = 4,1 \text{ Hz}$, 1 H), 2,88 (t, $J = 4,8 \text{ Hz}$, 4 H), 2,14-2,11 (m, 4 H), 2,11 (s, 3 H), 0,10 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): δ = 139,28 (CH, vinilo), 132,20 (CH₂, vinilo), 57,22 (2 CH₂), 47,00 (CH₃), 45,67 (2 CH₂), -2,32 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 184 (M^+ , 100), 169 ($M^+ - CH_3$, 24), 155 (5), 140 (22), 114 (28), 85 ($C_4H_9Si^+$, 42).

45 4-[(Dimetil(vinil)silil]morfolina (S4)

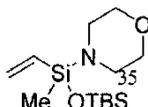
- Se añadió gota a gota clorodimetilvinilsilano (14,1 g, 117 mmol, 1,0 equiv.) a una solución de morfolina (11,2 g, 128 mmol, 1,1 equiv.) y trietilamina (14,2 g, 140 mmol, 1,2 equiv.) en ciclohexano (100 ml) a ta. La mezcla de reacción se

agitó durante 18 h a ta. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 40 mbar facilitó vinilsilano **S4** (14,6 g, 85,0 mmol, 73 %) en forma de un líquido incoloro. $C_8H_{17}NOSi$, $M_w = 171,31 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 85 °C (37 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,05$ (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 14,7 \text{ Hz}$, 1 H), 5,91 (dd, $J = 14,7 \text{ Hz}$, $J = 4,2 \text{ Hz}$, 1 H), 5,67 (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 4,2 \text{ Hz}$, 1 H), 3,44-3,41 (m, 4 H), 2,68-2,66 (m, 4 H), 0,04 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 138,71$ (CH, vinilo), 132,49 (CH₂, vinilo), 68,61 (2 CH₂), 45,92 (2 CH₂), -2,77 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 171 (M^+ , 70), 156 ($M^+ - CH_3$, 32), 130 (19), 113 (30), 85 ($C_4H_9Si^+$, 100), 59 (65).

(terc-Butildimetilsiloxi)metil-4-morfolino(vinil)silano (S5)

10

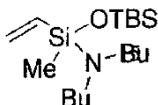


Se añadió gota a gota una solución de terc-butildimetilsilanol (14,1 g, 106 mmol, 1,0 equiv.) en acetato de etilo (60 ml) a una solución de diclorovinilmetilsilano (15,0 g, 106 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (21,5 g, 213 mmol, 2,0 equiv.) en EA (200 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 14 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces morfolina (9,45 g, 108 mmol, 1,0 equiv.) y la mezcla se agitó durante 6 h más. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 3 mbar facilitó vinilsilano **S5** (22,7 g, 78,9 mmol, 74 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{13}H_{29}NO_2Si_2$, $M_w = 287,55 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 95-97 °C (1 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,02$ (dd, $J = 19,3 \text{ Hz}$, $J = 14,7 \text{ Hz}$, 1 H), 5,94 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 5,4 \text{ Hz}$, 1 H), 5,83 (dd, $J = 19,0 \text{ Hz}$, $J = 5,4 \text{ Hz}$, 1 H), 3,47 (t, $J = 4,6 \text{ Hz}$, 4 H), 2,85-2,75 (m, 4 H), 0,95 (s, 9 H), 0,11 (s, 3 H), 0,07 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 137,06$ (CH, vinilo), 133,73 (CH₂, vinilo), 68,56 (2 CH₂), 45,55 (2 CH₂), 25,92 (3 CH₃), 18,38 (C), -2,46 (CH₃), -2,75 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (M^+ , 6), 272 ($M^+ - CH_3$, 9), 230 ($M^+ - C_4H_9$, 100), 202 (4), 174 (6), 145 (39), 117 (16), 70 (22). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 2953$ (m), 2855 (w), 1473 (w), 1373 (w), 1256 (m), 1115 (m), 1047 (m), 963 (m), 834 (m), 775 (s), 742 (m), 684 (m) cm^{-1} .

25

(terc-Butildimetilsiloxi)(dibutilamino)metil(vinil)silano (S6)



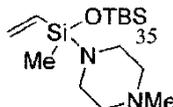
Se añadió gota a gota terc-butildimetilsilanol (9,38 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) a una solución de diclorometilvinilsilano (10,0 g, 70,9 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (15,8 g, 156 mmol, 2,2 equiv.) en EA/hexano (150 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 2,5 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces dibutilamina (9,33 g, 72,3 mmol, 1,02 equiv.) y la mezcla se agitó durante 20 h más. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 4 mbar facilitó vinilsilano **S6** (18,1 g, 54,9 mmol, 77 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{17}H_{39}NOSi_2$, $M_w = 329,67 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 133-135 °C (4 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,17$ (dd, $J = 20,1 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,96 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 4,3 \text{ Hz}$, 1 H), 5,86 (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 4,3 \text{ Hz}$, 1 H), 2,84 (dd, $J = 8,4 \text{ Hz}$, $J = 6,9 \text{ Hz}$, 4 H), 1,46 (pent, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 4 H), 1,25 (sext, $J = 7,4 \text{ Hz}$, 4 H), 0,99 (s, 9 H), 0,91 (t, $J = 7,4 \text{ Hz}$, 6 H), 0,25 (s, 3 H), 0,13 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 138,60$ (CH, vinilo), 132,66 (CH₂, vinilo), 46,12 (2 CH₂), 32,86 (2 CH₂), 26,02 (3 CH₃), 20,73 (2 CH₂), 18,50 (C), 14,38 (2 CH₃), -1,40 (CH₃), -2,64 (CH₃), -2,65 (CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 329 (M^+ , 4), 315 (M^+ , 12), 286 (100), 244 (7), 215 (2), 186 (12), 133 (75), 103 (7), 73 (18). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 3053$ (w), 2956 (m), 2929 (m), 2858 (w), 1463 (w), 1252 (m), 1163 (w), 1033 (s), 834 (s), 770 (s) cm^{-1} .

40

1-[(terc-Butildimetilsiloxi)metil(vinil)silil]-4-metilpiperazina (S7)

45



Se añadió gota a gota una solución de terc-butildimetilsilanol (4,68 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) en acetato de etilo (20 ml) a una solución de diclorometilvinilsilano (5,0 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (7,15 g, 70,8 mmol, 2,0 equiv.) en acetato de etilo (70 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 2,5 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces dibutilamina (3,72 g, 37,2 mmol, 1,05 equiv.) y la mezcla se agitó durante 20 h más. Después de la

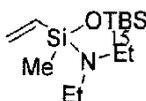
filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 6 mbar facilitó modificador **S7** (8,57 g, 28,5 mmol, 81 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{14}H_{32}N_2OSi_2$, $M_w = 300,59 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 113-115 °C (6 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,09$ (dd, $J = 19,7 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,95 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 4,7 \text{ Hz}$, 1 H), 5,88 (dd, $J = 19,7 \text{ Hz}$, $J = 4,6 \text{ Hz}$, 1 H), 3,03-2,95 (m, 4 H), 2,20-2,11 (m, 4 H), 2,12 (s, 3H),

5 0,96 (s, 9 H), 0,17 (s, 3 H), 0,10 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 137,53$ (CH, vinilo), 133,44 (CH₂, vinilo), 57,11 (2 CH₂), 46,98 (CH₃), 45,26 (2 CH₂), 25,98 (3 CH₃), 18,42 (C), -2,15 (CH₃), -2,68 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 300 (M⁺, 100), 243 (M⁺-C₄H₉, 65), 188 (13), 133 (35), 99 (8), 70 (23). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 2955$ (m), 2928 (m), 2856 (w), 2785 (w), 1472 (w), 1289 (m), 1254 (m), 1151 (m), 1050 (m), 1004 (m), 964 (m), 834 (m), 774 (s), 742 (m), 685 (m) cm^{-1} .

10

(terc-Butildimetilsiloxi)(dietilamino)metil(vinil)silano (S8)

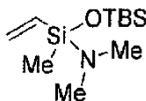


15 Se añadió gota a gota una solución de terc-butildimetilsilanol (18,7 g, 142 mmol, 1,0 equiv.) en acetato de etilo (80 ml) a una solución de diclorometilvinilsilano (20,1 g, 142 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (28,6 g, 248 mmol, 2,0 equiv.) en acetato de etilo (250 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces dietilamina (10,6 g, 145 mmol, 1,02 equiv.) y la mezcla se agitó durante 4 h más. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 4 mbar facilitó modificador **S8** (27,1 g, 99,1 mmol, 70 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{13}H_{31}NOSi_2$, $M_w = 273,56 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 78-80 °C (4 mbar).

20 **RMN-¹H** (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,15$ (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,95 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 4,4 \text{ Hz}$, 1 H), 5,86 (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 4,3 \text{ Hz}$, 1 H), 2,84 (c, $J = 7,0 \text{ Hz}$, 4 H), 0,99 (t, $J = 7,0 \text{ Hz}$, 6 H), 0,98 (s, 9 H), 0,21 (s, 3 H), 0,11 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 138,47$ (CH, vinilo), 132,72 (CH₂, vinilo), 39,80 (2 CH₂), 25,99 (3 CH₃), 18,45 (C), 16,04 (2 CH₃), -1,54 (CH₃), -2,70 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 273 (M⁺, 8), 258 (M⁺-CH₃, 100), 216 (48), 186 (5), 158 (59), 145 (71), 119 (29), 73 (28).

25

(terc-Butildimetilsiloxi)(dimetilamino)metil(vinil)silano (S9)



30

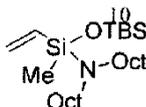
Se añadió gota a gota terc-butildimetilsilanol (4,69 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) a una solución de diclorometilvinilsilano (5,00 g, 35,4 mmol, 1,0 equiv.) y trietilamina (7,53 g, 74,4 mmol, 2,1 equiv.) en acetato de etilo (60 ml) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 3 h a esta temperatura, se añadió entonces dimetilamina (1,76 g, 38,9 mmol, 1,1 equiv.) a 0 °C y se agitó la mezcla durante 18 h más. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 24 mbar facilitó modificador **S9** (6,06 g, 24,7 mmol, 70 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{11}H_{27}NOSi_2$, $M_w = 245,51 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 89-90 °C (24 mbar).

35 **RMN-¹H** (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,11$ (dd, $J = 19,8 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,96 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 4,5 \text{ Hz}$, 1 H), 5,87 (dd, $J = 19,8 \text{ Hz}$, $J = 4,5 \text{ Hz}$, 1 H), 2,47 (s, 6 H), 0,97 (s, 9 H), 0,19 (s, 3 H), 0,09 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 137,56$ (CH, vinilo), 133,27 (CH₂, vinilo), 37,56 (2 CH₃), 25,92 (3 CH₃), 18,42 (C), -2,15 (CH₃), -2,84 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 245 (M⁺, 6), 230 (M⁺-CH₃, 10), 188 (99), 145 (100), 105 (7), 73 (20). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 2955$ (m), 2929 (w), 2888 (w), 2857 (m), 2795 (w), 1473 (w), 1254 (m), 1176 (m), 1046 (m), 890 (s), 834 (m), 780 (s), 743 (s), 687 (m) cm^{-1} .

40

(terc-Butildimetilsiloxi)(dioctilamino)metil(vinil)silano (S10)

45



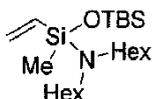
Se añadió gota a gota terc-butildimetilsilanol (1,41 g, 10,6 mmol, 1,0 equiv) a una solución de diclorometilvinilsilano (1,50 g, 10,6 mmol, 1,0 equiv.) y trimetilamina (solución al 13 % en THF, 10,6 g, 23,4 mmol, 2,2 equiv.) en EA (10 + 20 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces dioctilamina (2,56 g, 10,6 mmol, 1,00 equiv.) y se agitó la mezcla durante 3 d más. Debido a la reducción de la conversión, se añadió trietilamina (1,07 g, 9,0 mmol, 0,85 equiv) y se agitó la mezcla durante 1 d más a ta. Después

50

de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 0,4 mbar facilitó modificador **S10** (2,15 g, 4,87 mmol, 46 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{25}H_{55}NOSi_2$, $M_w = 441,89 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 185-187 °C (0,44 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,23$ (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,99 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 4,4 \text{ Hz}$, 1 H), 5,91 (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 4,4 \text{ Hz}$, 1 H), 2,92 (dd, $J = 8,0 \text{ Hz}$, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 1 H), 1,56 (pent, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 4 H), 1,33-1,26 (m, 20 H), 1,01 (s, 9 H), 0,91 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 6 H), 0,30 (s, 3 H), 0,16 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 138,65$ (CH, vinilo), 132,66 (CH₂, vinilo), 46,54 (2 CH₂), 32,54 (2 CH₂), 30,77 (2 CH₂), 30,17 (2 CH₂), 29,90 (2 CH₂), 27,71 (2 CH₂), 26,08 (3 CH₃), 23,15 (2 CH₂), 18,54 (C), 14,40 (2 CH₃), -1,34 (CH₃), -2,59 (CH₃), -2,60 (CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 441 (M^+ , 3), 426 ($M^+ - CH_3$, 8), 414 (4), 384 (9), 343 (100), 286 (5), 244 (8), 186 (18), 160 (46), 133 (48), 119 (16). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 2954$ (w), 2926 (m), 2854 (m), 1463 (w), 1253 (m), 1046 (m), 834 (m), 775 (s), 685 (w) cm^{-1} .

terc-Butildimetilsiloxi(dihexilamino)metil(vinil)silano (**S11**)

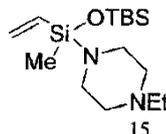


15

Se añadió gota a gota terc-butildimetilsilanol (2,34 g, 18,0 mmol, 1,00 equiv.) a una solución de diclorometilvinilsilano (2,54 g, 18,0 mmol, 1,00 equiv.) y trimetilamina (2,34 g, 39,6 mmol, 2,20 equiv.) en ciclohexano (35 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 18 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces dihexilamina (3,34 g, 18,0 mmol, 1,00 equiv.) y se agitó la mezcla durante 3 d más. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y a destilación a 4 mbar facilitó modificador **S11** (6,11 g, 15,8 mmol, 88 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{21}H_{47}NOSi_2$, $M_w = 385,78 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 155-158 °C (4 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,22$ (dd, $J = 20,4 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,98 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 4,4 \text{ Hz}$, 1 H), 5,90 (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 4,4 \text{ Hz}$, 1 H), 2,94-2,87 (m, 4 H), 1,53 (pent, $J = 7,4 \text{ Hz}$, 4 H), 1,33-1,12 (m, 12 H), 1,00 (s, 9 H), 0,90 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 6 H), 0,29 (s, 3 H), 0,15 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 138,64$ (CH, vinilo), 132,68 (CH₂, vinilo), 46,50 (2 CH₂), 32,32 (2 CH₂), 30,70 (2 CH₂), 27,34 (2 CH₂), 26,02 (3 CH₃), 23,16 (2 CH₂), 18,50 (C), 14,32 (2 CH₃), -1,37 (CH₃), -2,62 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 385 (M^+ , 5), 370 ($M^+ - CH_3$, 16), 315 (100), 274 (1), 244 (15), 215 (1), 202 (8), 186 ($C_{12}H_{28}N^+$, 24), 159 (74), 133 (87), 119 (32), 94 (19). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 2956$ (m), 2927 (m), 2856 (m), 1462 (w), 1253 (m), 1045 (s), 1003 (m), 834 (s), 770 (s), 745 (m), 687 (m) cm^{-1} .

30 1-[(terc-Butildimetilsiloxi)metil(vinil)silil]-4-etilpiperazina (**S12**)

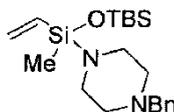


15

Se añadió gota a gota terc-butildimetilsilanol (9,38 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) a una solución de diclorometilvinilsilano (10,0 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) y trietilamina (17,9 g, 177 mmol, 2,50 equiv.) en DCM (160 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces N-etilpiperazina (8,10 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) y la mezcla se agitó durante 18 h más. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 4 mbar facilitó modificador **S12** (19,4 g, 61,7 mmol, 87 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{15}H_{34}N_2OSi_2$, $M_w = 314,62 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 125-130 °C (4 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,11$ (dd, $J = 19,6 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,97 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 4,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,90 (dd, $J = 19,6 \text{ Hz}$, $J = 4,8 \text{ Hz}$, 1 H), 3,06-2,97 (m, 4 H), 2,25 (c, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 2 H), 2,27-2,18 (m, 4 H), 0,99 (t, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 2 H), 0,98 (s, 9 H), 0,19 (s, 3 H), 0,11 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 137,56$ (CH, vinilo), 133,45 (CH₂, vinilo), 55,09 (2 CH₂), 53,24 (CH₂), 45,40 (2 CH₂), 25,98 (3 CH₃), 18,44 (C), 12,34 (CH₃), -2,15 (CH₃), -2,67 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 314 (M^+ , 100), 299 ($M^+ - CH_3$, 53), 257 (37), 230 (34), 201 (20), 159 (36), 133 (50), 72 (37). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 2955$ (m), 2901 (w), 2804 (w), 1472 (w), 1377 (w), 1253 (m), 1152 (m), 1048 (m), 976 (s), 834 (m), 776 (s), 742 (m), 684 (m), 651 (w) cm^{-1} .

4-Bencil-1-[(terc-butildimetilsiloxi)metil(vinil)silil]piperazina (**S13**)



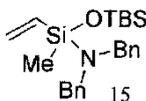
50

Se añadió gota a gota terc-butildimetilsilanol (6,24 g, 47,1 mmol, 1,00 equiv.) a una solución de diclorometilvinilsilano (6,65 g, 47,1 mmol, 1,00 equiv.) y trietilamina (11,9 g, 118 mmol, 2,50 equiv.) en DCM (120 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces N-bencilpiperazina (8,31 g, 47,1 mmol, 1,00 equiv.) y la mezcla se agitó durante 18 h más. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 0,5 mbar facilitó modificador **S13** (12,3 g, 32,7 mmol, 69 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{20}H_{36}N_2OSi_2$, $M_w = 376,69 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 155-158 °C (0,5 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 7,35$ (d, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2 H), 7,21-7,18 (m, 2 H), 7,13-7,09 (m, 1 H), 6,08 (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,95 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 4,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,87 (dd, $J = 19,6 \text{ Hz}$, $J = 4,8 \text{ Hz}$, 1 H), 3,34 (s, 2 H), 2,98-2,93 (m, 4 H), 2,20-2,24 (m, 4 H), 0,97 (s, 9 H), 0,16 (s, 3 H), 0,10 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 139,24$ (C), 137,50 (CH, vinilo), 133,44 (CH₂, vinilo), 129,36 (2 CH), 128,48 (2 CH), 127,21 (CH), 64,11 (CH₂, bencilo), 55,37 (2 CH₂), 45,31 (2 CH₂), 25,98 (3 CH₃), 18,43 (C), -2,19 (CH₃), -2,69 (2 CH₃) ppm. **GCMS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 376 (M^+ , 92), 361 ($M^+ - CH_3$, 16), 335 (29), 285 (36), 230 (55), 188 (21), 159 (43), 133 (55), 91 ($C_7H_7^+$, 100). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 2954$ (m), 2928 (m), 2798 (w), 1471 (w), 1378 (w), 1253 (m), 1132 (m), 1049 (m), 1001 (m), 966 (m), 834 (m), 775 (s), 736 (s), 696 (m) cm^{-1} .

15

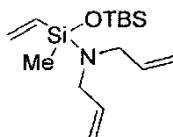
(terc-Butildimetilsiloxi)(dibencilamino)metil(vinil)silano (**S14**)



20 Se añadió gota a gota terc-butildimetilsilanol (9,38 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) a una solución de diclorometilvinilsilano (10,0 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) y trietilamina (15,8 g, 156 mmol, 2,20 equiv.) en chexano (180 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces dibencilamina (14,0 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) y la mezcla se agitó durante 2 días. El análisis de GC mostró solo un 11 % de conversión, por lo tanto, se efectuó un cambio de disolvente. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y se añadió DCM (150 ml). Se añadió una solución de TMA adicional (al 10% en THF) (33 g, 71 mmol, 1,0 equiv.) y la mezcla de reacción se agitó a ta durante 3 días. Después de la filtración, se retiraron todos los materiales volátiles bajo presión reducida. La destilación a 0,5 mbar facilitó modificador **S14** (20,0 g, 50,3 mmol, 71 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{23}H_{35}NOSi_2$, $M_w = 397,71 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 167-170 °C (0,5 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 7,26$ -7,09 (m, 10 H), 6,21 (dd, $J = 20,4 \text{ Hz}$, $J = 15,2 \text{ Hz}$, 1 H), 5,94 (dd, $J = 15,0 \text{ Hz}$, $J = 4,0 \text{ Hz}$, 1 H), 5,89 (dd, $J = 20,4 \text{ Hz}$, $J = 4,0 \text{ Hz}$, 1 H), 3,96 (parte A del sistema AB, $J = 156 \text{ Hz}$, 2 H), 3,92 (parte B del sistema AB, $J = 15,7 \text{ Hz}$, 2 H), 0,98 (s, 9 H), 0,32 (s, 3 H), 0,11 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 140,76$ (2 C), 137,68 (CH, vinilo), 133,63 (CH₂, vinilo), 128,53 (4 CH), 128,39 (4 CH), 126,97 (2 CH), 49,08 (2 CH₂), 26,02 (3 CH₃), 18,51 (C), -1,56 (CH₃), -2,66 (CH₃), -2,67 (CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 397 (M^+ , 5), 382 ($M^+ - CH_3$, 4), 340 ($M^+ - C_4H_9$, 100), 221 (11), 181 (3), 145 (24), 91 ($C_7H_7^+$, 60). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 3030$ (w), 2954 (m), 2927 (w), 2855 (w), 1494 (w), 1453 (w), 1365 (w), 1255 (m), 1058 (s), 956 (m), 834 (m), 776 (s), 696 (s), 649 (m) cm^{-1} .

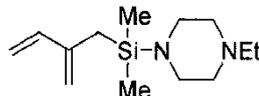
terc-Butildimetilsiloxi)(dialilamino)metil(vinil)silano (**S15**)



40

Se añadió gota a gota terc-butildimetilsilanol (9,38 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) a una solución de diclorometilvinilsilano (10,0 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) y trietilamina (17,9 g, 177 mmol, 2,50 equiv.) en diclorometano (120 ml) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente. Se añadió entonces dialilamina (6,89 g, 70,9 mmol, 1,00 equiv.) y la mezcla se agitó durante 18 h más. Después de la filtración, se retiró el disolvente bajo presión reducida y la destilación a 4 mbar facilitó modificador **S15** (17,7 g, 59,5 mmol, 84 %) en forma de un líquido incoloro. $C_{15}H_{31}NOSi_2$, $M_w = 297,59 \text{ g mol}^{-1}$. **pf** = 96-98 °C (4 mbar).

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 6,11$ (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 14,8 \text{ Hz}$, 1 H), 5,93 (dd, $J = 14,8 \text{ Hz}$, $J = 4,4 \text{ Hz}$, 1 H), 5,85 (dd, $J = 20,0 \text{ Hz}$, $J = 4,4 \text{ Hz}$, 1 H), 5,73 (ddt, $J = 17,2 \text{ Hz}$, $J = 10,0 \text{ Hz}$, $J = 5,6 \text{ Hz}$, 2 H), 5,11 (dc, $J = 17,2 \text{ Hz}$, $J = 1,7 \text{ Hz}$, 2 H), 5,05 (ddt, $J = 10,0 \text{ Hz}$, $J = 2,0 \text{ Hz}$, $J = 1,2 \text{ Hz}$, 2 H), 3,45-3,43 (m, 4 H), 0,96 (s, 9 H), 0,21 (s, 3 H), 0,10 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C_6D_6): $\delta = 138,00$ (CH, vinilo), 137,81 (2 CH, alilo), 133,24 (CH₂, vinilo), 115,46 (2 CH₂, alilo), 48,45 (2 CH₂), 25,96 (3 CH₃), 18,43 (C), -1,73 (CH₃), -2,71 (CH₃), -2,72 (CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 297 (M^+ , 13), 282 ($M^+ - CH_3$, 37), 270 (49), 240 (100), 198 (32), 159 (47), 145 (64), 133 (65), 119 (40), 103 (15), 73 (39). **IR** (ATR): $\lambda^{-1} = 2954$ (w), 2855 (w), 1406 (w), 1254 (m), 1046 (m), 1004 (m), 914 (m), 834 (m), 776 (s) cm^{-1} .

4-Etil-1-((dimetil-(2-metilenbut-3-en-1-il)silil)piperazina (S16)

5

Se preparó 1-((clorometil)dimetilsilil)-4-etilpiperazina usando (clorometil)dimetilclorosilano y *N*-etilpiperazina. Se preparó cloropreno de acuerdo con la bibliografía [EP646561] usando 3,4-diclorobut-1-eno e hidróxido de calcio.

Se preparó el siguiente dieno funcionalizado con aminosilano de acuerdo con un procedimiento modificado de Sakurai [Sakurai et al. Tetrahedron 1983, 39, 883-894.]:

Etapa 1: En condiciones inertes, se cargaron virutas de Mg recién molidas (1,15 g, 47,5 mmol, 1,10 equiv.) y una cantidad catalítica de dibromoetano y ZnCl₂ (solución en THF) con 50 ml de THF en un matraz de fondo redondo. Se fijó la temperatura a 55 °C y se añadió gota a gota 1-((clorometil)dimetilsilil)-4-etilpiperazina (10,00 g, 45,3 mmol, 1,05 equiv.) a la mezcla de reacción. Se agitó entonces la mezcla de reacción durante 15 min y después durante 3 h a 50 °C. Después de este tiempo, se filtró la mezcla de reacción en condiciones de gas inerte y se usó como solución en la etapa 2.

Etapa 2: Se disolvió en condiciones de gas inerte cloropreno recién destilado (3,82 g, 43,1 mmol, 1,00 equiv) en 50 ml de THF y se añadió 1,3-bis(difenilfosfino)propano-cloruro de níquel (II) (1,2 g, 2,2 mmol, 0,05 equiv.) a ta. Se agitó 1 h a ta, se añadió entonces gota a gota la solución preparada en la etapa 1 y se agitó la reacción a ta durante una noche. Se retiró el disolvente, se disolvió entonces el residuo en ciclohexano y se separaron las sales por filtración. Se retiró de nuevo el disolvente de la solución restante. Se aisló **S16** por destilación a vacío 4,42 g, 43 %) en forma de un aceite incoloro. C₁₃H₂₆N₂Si, Mw = 238,45 g mol⁻¹. pf = 69 °C (0,001 mbar)

RMN-¹H (400 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 6,39 (dd, *J* = 17,3 Hz, *J* = 10,8 Hz, 1 H), 5,15 (d, *J* = 17,3 Hz, 1 H), 5,00 (d, *J* = 10,8 Hz, *J* = 4,8 Hz, 1 H), 4,96-4,93 (m, 1 H), 4,89-4,86 (m, 1 H), 2,86 (t, *J* = 4,9 Hz, 4 H), 2,25 (c, *J* = 7,3 Hz, 2 H), 2,24-2,13 (m, 4 H), 1,73 (s, 2 H), 1,01 (t, *J* = 7,3 Hz, 3 H), 0,08 (s, 6 H) ppm. **RMN-¹³C** (101 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ = 144,44 (C, butadienilo), 140,49 (CH, butadienilo), 114,90 (CH₂, butadienilo), 113,68 (CH₂, butadienilo), 55,20 (2 CH₂), 53,26 (CH₂), 45,86 (2 CH₂), 21,47 (CH₂), 12,34 (CH₃), -2,17 (2 CH₃), -2,67 (2 CH₃) ppm. **GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 238 (M⁺, 100), 171 (63), 142 (28), 114 (33), 84 (51), 59 (43). **IR** (ATR): λ⁻¹ = 3084 (m), 2953 (w), 2815 (w), 1587 (s), 1447 (w), 1377 (m), 1307 (m), 1247 (s), 1151 (m), 1102 (m), 1032 (m), 990 974 (m), 899 (m), 874 (m), 830 (s), 656 (s) cm⁻¹.

*) los compuestos **S1** y **S2** están fuera del alcance de la Fórmula 2 y se ha encontrado que no son efectivos en la mejora de la estabilidad de almacenamiento.

2) Procedimientos de polimerización**40 Procedimiento de polimerización general: Ejemplos Ej1-Ej4,**

Se cargaron ciclohexano (cantidad dada en las tablas 1-5), butadieno (el 98,3 % de la cantidad dada en las tablas 1-6) y estireno (cantidad dada en la tabla) en un reactor de 10 l (o 5 l) libre de aire y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. Se añadieron entonces TMEDA (la cantidad dada en la tabla) y agente de ramificación (BA) (cantidad y modificador dados en las tablas 1-5) y se cargó *n*-butil-litio gota a gota para reaccionar con las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambiara a amarillento (titulación). Después de eso, se cargó inmediatamente la cantidad formulada de iniciador en ciclohexano correspondiente al peso molecular diana del polímero para iniciar la polimerización. Se usó el tiempo de inicio de la carga del iniciador como tiempo de inicio de la polimerización. Simultáneamente, se aumentó la temperatura calentando o enfriando la pared de los reactores empezando con la carga del iniciador a la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 80 min. Se cargó entonces butadieno (1,7 % de la cantidad dada en la tabla). Después de 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 (**2f**) (cantidad dada en la tabla 1). Se terminó la reacción después de 20 min con una carga de metanol. Se estabilizó la solución de polímero con Irganox 1520D, se recuperó el polímero por arrastre por vapor y se secó hasta obtener un contenido de volátiles residuales < 0,6 %. Se da el conjunto de datos completo de la muestra en la tabla 1.

Procedimiento de polimerización: Ejemplos A-E

[0155] Se cargó ciclohexano (cantidad dada en la tabla 2), butadieno (A-D, 100 % de la cantidad dada en la tabla 1; E, 98 % de la cantidad total) en un reactor de 10 l libre de aire y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. Se añadieron entonces TMEDA (cantidad dada en la tabla 2) y agentes de ramificación **M** (cantidad dada en la tabla 2) y el estabilizador opcional S (cantidad dada en la tabla 2) y se cargó gota a gota n-butil-litio para reaccionar con las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambiara a amarillento (titulación). Después de eso, se cargó inmediatamente la cantidad formulada de **NB** en ciclohexano correspondiente al peso molecular diana del polímero para iniciar la polimerización. Se usó el tiempo de inicio de la carga del iniciador como tiempo de inicio de la polimerización. Simultáneamente, se aumentó la temperatura calentando o enfriando la pared de los reactores empezando con la carga del iniciador a la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 30 min. Se agitó además la mezcla de reacción a 60 °C durante aproximadamente 60 min. Se añadió como E butadieno (2 % de la cantidad dada en la tabla 2) y se agitó la mezcla durante 5 min más. Se añadió entonces modificador de extremos y se agitó la mezcla durante 20 min más. Se terminó entonces la reacción con una carga de metanol. Se estabilizó la solución de polímero con Irganox 1520D. Se da el conjunto de datos completo de la muestra en la tabla 2.

15 Procedimiento de polimerización: Ejemplos F-I

Se cargó ciclohexano (cantidad dada en la tabla 3), butadieno (98 % de la cantidad total) en un reactor de 10 l libre de aire y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. Se añadieron entonces TMEDA (cantidad dada en la tabla 3) y agentes de ramificación **M** (cantidad dada en la tabla 3) y el estabilizador opcional S (cantidad dada en la tabla 3) y se cargó gota a gota n-butil-litio para reaccionar con las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambiara a amarillento (titulación). Después de eso, se cargó inmediatamente la cantidad formulada de **NB** en ciclohexano correspondiente al peso molecular diana del polímero para iniciar la polimerización. Se usó el tiempo de inicio de la carga del iniciador como tiempo de inicio de la polimerización. Simultáneamente, se aumentó la temperatura calentando o enfriando la pared de los reactores empezando con la carga del iniciador a la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 30 min. Se agitó además la mezcla de reacción a 60 °C durante aproximadamente 60 min. Se añadió butadieno (2 % de la cantidad dada en la tabla 3) y se agitó la mezcla durante 5 min más. Se añadió entonces modificador de extremos y se agitó la mezcla durante 20 min más. Se terminó entonces la reacción con una carga de metanol. Se estabilizó la solución de polímero con Irganox 1520D. Se da el conjunto de datos completo de la muestra en la tabla 3.

30

Procedimiento de polimerización: Ejemplos J-L

Se cargó ciclohexano (cantidad dada en la tabla 4), butadieno (100 % de la cantidad total) en un reactor de 10 l libre de aire y se calentó la mezcla agitada hasta 40 °C. Se añadieron entonces TMEDA (cantidad dada en la tabla 4) y agentes de ramificación **M** (cantidad dada en la tabla 4) y el estabilizador opcional S (cantidad dada en la tabla 4) y se cargó gota a gota n-butil-litio para reaccionar con las impurezas hasta que el color de la mezcla de reacción cambiara a amarillento (titulación). Después de eso, se cargó inmediatamente la cantidad formulada de **NB** en ciclohexano correspondiente al peso molecular diana del polímero para iniciar la polimerización. Se usó el tiempo de inicio de la carga del iniciador como tiempo de inicio de la polimerización. Simultáneamente, se aumentó la temperatura calentando o enfriando la pared de los reactores empezando con la carga del iniciador a la temperatura de polimerización final de 60 °C durante 15 min. Se agitó además la mezcla de reacción a 60 °C durante aproximadamente 60 min. Se añadió entonces modificador de extremos y se agitó la mezcla durante 20 min más. Se terminó entonces la reacción con una carga de metanol. Se estabilizó la solución de polímero con Irganox 1520D. Se da el conjunto de datos completo de la muestra en la tabla 4.

45

Tabla 1: Polimerización 1.

	Ej1	Ej2	Ej3	Ej4
Ciclohexano /g	4803	4798	4997	4816
Butadieno /g	658	660	521	665
Estireno /g	175	176	141	175
TMEDA /mmol	8,92	8,24	6,61	7,63
Iniciador /mmol	NB 4,46	NB 4,57	NB 3,38	NB 5,12
BA1 /mmol	M2 1,56	M3 2,90	M1 1,79	M2 1,66
BA2 /mmol	-	-	M3 1,32	-
Estabilizador /mmol	-	-	-	S6 3,95

	Ej1	Ej2	Ej3	Ej4
Comp 2f /mmol	5,35	4,22	4,25	4,71
Pm /kg/mol	335	256	346	387
Tasa de acopl. /%	48,8	39,8	51,7	40,9
Contenido de vinilo /%	63,0	64,3	62,1	61,7
Contenido de estireno	21,1	19,7	21,1	20,9
M _L /UM (directo después de coagulación)	98,4	57,2	137,2	108,1

Los ejemplos Ej1-Ej3 son ejemplos comparativos no estabilizados. El Ej4 se estabiliza con estabilizador S6.

Tabla 2: Polimerización 2.

	A	B*	C	D	E
Ciclohexano /g	5116	5116	5116	5113	5116
Butadieno /g	721	722	721	722	725
Estireno /g	170	170	170	170	170
TMEDA /mmol	8,85	8,81	8,80	8,84	8,82
Iniciador /mmol	NB 4,14	NB 4,14	NB 4,15	NB 4,15	NB 4,39
BA1 /mmol	M3 2,68	M3 2,66	M3 2,66	M3 2,69	M3 2,67
Estabilizador /mmol	S3 4,09	S2 4,07	S7 4,07	-	-
Mod. de extrem. /mmol	-	-	-	-	Bu-2f 4,46
Pm /kg/mol	316	312	325	325	304
Tasa de acopl. /%	34,8	36,8	37,4	36,2	36,0
Contenido de vinilo /%	65,5	65,1	65,5	66,8	66,0
Contenido de estireno /%	19,6	19,7	19,6	19,7	19,3
M _L /UM (directo después de coagulación)	81,0	78,8	83,2	84,3	83,2

El polímero A muestra una estabilización moderada frente al polímero B con el modificador no estabilizador S2. El polímero D es un ejemplo comparativo no estabilizado. El polímero E es un ejemplo comparativo funcionalizado en extremos de cadena no estabilizada.

Tabla 3: Polimerización 3.

	F	G	H	I
Ciclohexano /g	5388	5105	5139	5097
Butadieno /g	434	753	625	723
Estireno /g	290	133	268	169
TMEDA /mmol	5,36	10,0	14,1	8,80
Iniciador /mmol	NB 2,64	NB 5,04	NB 7,05	NB 4,39
BA1 /mmol	M3 0,42	M2 0,51	M2 0,723	M3 2,68
Estabilizador /mmol	S14 0,68	S6 1,01	S6 1,44	
Mod. de extrem. /mmol	Bu-2f 2,71	Si1 5,06	Si1 7,17	Si1 4,49
Pm /kg/mol	432	285	213	332
Tasa de acopl. /%	23,6	12,9	16,7	32,6
Contenido de vinilo /%	52,3	65,9	60,4	64,6
Contenido de estireno /%	37,8	15,6	29,0	18,9

	F	G	H	I
M _L /UM (directo después de coagulación)	121,8	38,4	25,2	78,7

Tabla 4: Polimerización 4.

	J	K	L
Ciclohexano /g	4746	4742	4712
Butadieno /g	677	673	706
Estireno /g	159	159	125
TMEDA /mmol	8,37	8,38	10,50
Iniciador /mmol	NB 4,33	NB 4,33	NB 5,44
BA1 /mmol	M3 2,57	M3 2,59	M1 0,98
Estabilizador /mmol	S16	S16	S16
	8,24	20,44	9,58
Mod. de extrem. /mmol	-	-	Si4
			5,43
Pm /kg/mol	324	310	257
Tasa de acopl. /%	33,7	34,0	18,2
Contenido de vinilo /%	65,1	64,5	69,5
Contenido de estireno /%	18,5	18,8	15,6
M _L /UM (directo después de coagulación)	76,2	76,5	34,9

NB = nBuLi, **2f** = 3-metoxi-3,8,8,9,9-pentametil-2-oxa-7-tia-3,8-disiladecano, **Bu-2f** = [3-(butiltio)propil]dimetoxi(metil)silano, **Si1** = dimetoxidimetilsilano, **Si4** = 3-cloropropildimetoximetilsilano.

Estabilidad de almacenamiento de caucho coagulado:

5

Cabina de secado para almacenamiento a 70 °C: "Modelo Memmert 800" a 70 °C con recirculación de aire.

Instrumentos analíticos:

- 10 Los análisis de pesos moleculares se llevaron a cabo mediante SEC/RI usando un HEWLETT PACKARD HP 1100. El THF eluyente se desgasificó en línea. El caudal 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 basándose en una calibración con poliestireno y se dan en las tablas como poliestireno. Los pesos moleculares reales (pesos moleculares de SSBR) se pueden determinar mediante división entre un factor derivado de una comparación anterior entre pesos moleculares de SEC/RI y SEC/MALLS. El valor del factor depende de la composición del polímero (contenido de estireno y butadieno) y hasta cierto punto del peso molecular. Se puede usar un factor de 1,52 para SSBR con 21 % y 30 % de estireno. Se puede usar un factor de 1,84 para SBR con 0 % de estireno. Se puede usar un factor de 1,56 para SSBR con 16 % de estireno. Se puede usar un factor de 1,41 para SSBR con 45 % de estireno.
- 15
- 20 Se efectuó la espectroscopía de RMN en un BRUKER Avance 400 con sonda BBO de 5 mm. Los disolventes, frecuencias y temperatura se dan en los datos de caracterización. Se usó espectroscopía por FTIR medida en reflexión total atenuada para determinar el contenido de vinilo y el contenido de estireno.

Se determinó la temperatura de transición vítrea usando DSC Q2000 con las siguientes condiciones:

25

Peso	: aprox. 10-12 mg
Recipiente de muestra	: Alu/S
Intervalo de temperatura	: (-140...80) °C
Tasa de calentamiento	: 20 K/min respectivamente 5 K/min

ES 2 717 151 T3

Tasa de enfriamiento	: enfriamiento libre
Gas de purga	: 20 ml de Ar/min
Agente de refrigeración	: nitrógeno líquido

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

- 5 Se realizaron medidas de las propiedades reológicas del no vulcanizado de acuerdo con ASTM D5289-95 usando un reómetro de corte sin rotor (MDR 2000 E) para caracterizar las características de curado.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un polímero elastomérico ramificado, comprendiendo dicho proceso:

5 (a) polimerizar al menos un dieno conjugado y un compuesto de Fórmula 1 como se define a continuación, y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromático, en presencia de un compuesto iniciador,

(a') polimerizar al menos un dieno conjugado y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromáticos en presencia de un compuesto iniciador obtenible haciendo reaccionar un compuesto de Fórmula 1, como se define a continuación, con un compuesto organometálico alcalino, o

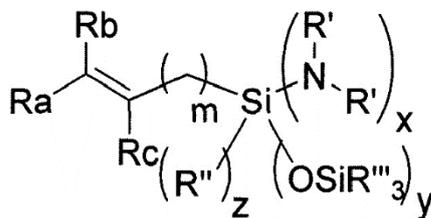
(a'') hacer reaccionar un polímero vivo, obtenible mediante polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado y opcionalmente uno o más monómeros de vinilo aromático, con un compuesto de Fórmula 1 como se define a continuación,

15 **caracterizado porque** (a), (a') y (a'') se llevan a cabo en presencia de un compuesto estabilizador de Fórmula 2 como se define a continuación;



20 donde

A es un grupo orgánico que tiene al menos dos grupos amino;
 cada B se selecciona independientemente de entre un grupo -Si(R¹)(R²)(R³), donde R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente cada uno de entre vinilo, butadienilo, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, fenilo y bencilo, con la condición de que al menos uno de R¹, R² y R³ se selecciona de entre vinilo y butadienilo, donde cada grupo B
 25 es un sustituyente de un grupo amino del grupo A;
 al menos dos de los grupos amino del grupo A están cada uno sustituido con al menos un grupo B;
 n es un entero de al menos 2, preferiblemente un entero seleccionado de entre 2 a 6; y
 todos los grupos amino en el grupo A son grupos amino terciarios;



(Fórmula 2)

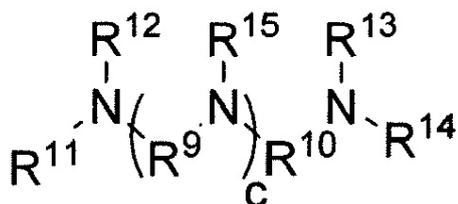
30

donde

R' se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₈ y alquilarilo C₇-C₁₈, donde los dos grupos R' pueden estar conectados formando un anillo y el anillo puede contener, además del átomo de nitrógeno unido a Si, uno o más de un átomo de oxígeno, un átomo del nitrógeno, un grupo >N(alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₁₈) y un átomo de azufre;
 R'' se selecciona de entre hidrocarbilo C₁-C₆;
 R''' se selecciona independientemente de entre hidrocarbilo C₁-C₁₈;
 40 Ra, Rb y Rc se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, metilo, etilo y vinilo;
 x es un entero seleccionado de entre 1 y 2; y es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; z es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2; y x + y + z = 3;
 m se selecciona de entre 0 y 1; con la condición de que, cuando ninguno de Ra, Rb y Rc sea vinilo, entonces m = 0.

45

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto de Fórmula 1 es un compuesto seleccionado de entre las siguientes Fórmulas 1-1 a 1-5: donde

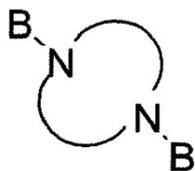


(Fórmula 1-1)

5 cada uno de R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} y R^{15} se selecciona independientemente de entre el grupo B, alquilo C_1 - C_{18} , arilo C_6 - C_{18} , heteroarilo C_3 - C_{12} opcionalmente sustituido con alquilo C_1 - C_4 , aralquilo C_7 - C_{18} , $(R^4)_a$ -O- $(R^5)_b$, donde cada uno de R^4 y R^5 se selecciona independientemente de entre alquilo C_1 - C_6 y arilo C_6 - C_{18} y a y b son cada uno enteros independientemente seleccionados de entre 0 a 4, y -Si(R^6)(R^7)(R^8), donde cada uno de R^6 , R^7 y R^8 se selecciona independientemente de entre metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, fenilo y bencilo;

10 cada uno de R^9 y R^{10} se selecciona independientemente de entre etilo divalente, propilo, butilo, fenilo y - $(CH_2)_a$ - C_6H_5 - $(CH_2)_b$ -, donde cada uno de a' y b' es un entero independientemente seleccionado de entre 0 y 1; y

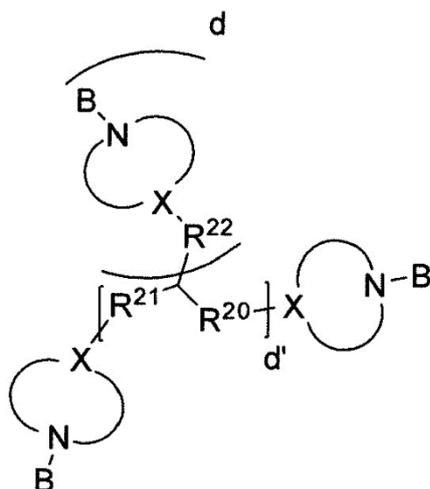
c es un entero seleccionado de entre 0, 1, 2 y 3;



(Fórmula 1-2)

15 donde el grupo -N<>N- es un grupo heterocíclico de 5 a 18 miembros que puede ser saturado o insaturado y que puede estar sustituido en cualquier átomo de carbono del anillo con un grupo alquilo C_1 - C_6 , donde los grupos heteroatómicos distintos de los dos átomos de N mostrados expresamente en la fórmula 1-2 se seleccionan de entre -N=, $>NR^{16}$, donde R^{16} se selecciona de entre el grupo B, alquilo C_1 - C_6 , fenilo y bencilo, -O-, -S- y $>SiR^{17}R^{18}$, donde

20 cada uno de R^{17} y R^{18} se selecciona independientemente de entre alquilo C_1 - C_6 , fenilo y bencilo;

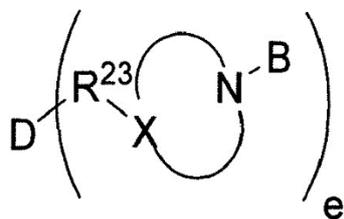


(Fórmula 1-3)

25 donde cada uno de R^{20} , R^{21} y R^{22} se selecciona independientemente de entre un enlace sencillo y un grupo alquilo C_1 - C_{10} divalente, d es un entero seleccionado de entre 0, 1 y 2, d' es un entero seleccionado de entre 0 y 1, donde d es 0 cuando d' es 0, cada grupo -N<>X- se selecciona independientemente de entre un grupo heterocíclico de 5 a 10 miembros que puede ser saturado o insaturado y que puede estar sustituido en cualquier átomo de carbono del anillo con un grupo alquilo C_1 - C_6 , donde cada X se selecciona independientemente de entre -N-, -C= y -CH-, y los grupos heteroatómicos distintos de los dos grupos N y X que se muestran expresamente en la Fórmula 1-3 se seleccionan de

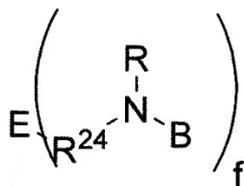
30 entre -N=, $>NR^{16}$, donde R^{16} se selecciona de entre alquilo C_1 - C_6 , grupo B, fenilo y bencilo, -O-, -S- y $>SiR^{17}R^{18}$, donde

cada uno de R¹⁷ y R¹⁸ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆, fenilo y bencilo;



(Fórmula 1-4)

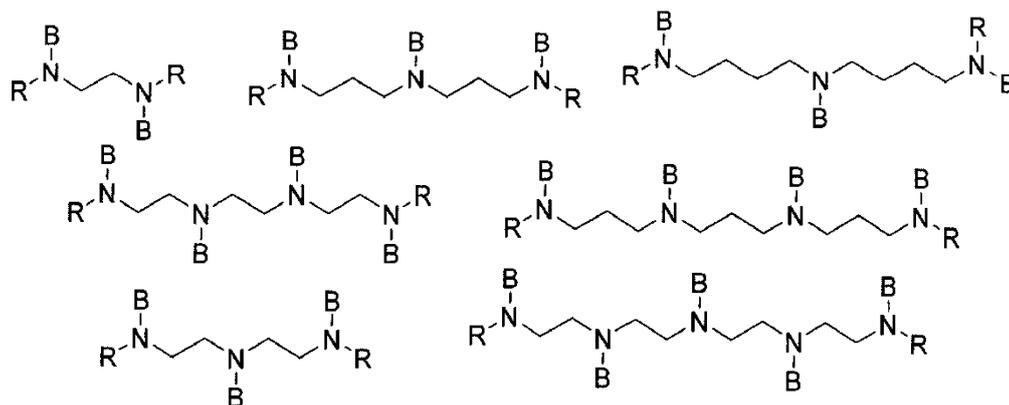
- 5 donde D es un grupo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 10 miembros que puede ser saturado o insaturado y que puede estar sustituido en cualquier átomo de carbono del anillo con un grupo alquilo C₁-C₆, donde los grupos heteroatómicos se seleccionan de entre -N=, >NR¹⁶, donde R¹⁶ se selecciona de entre alquilo C₁-C₆, grupo B, fenilo y bencilo, -O-, -S- y >SiR¹⁷R¹⁸, donde cada uno de R¹⁷ y R¹⁸ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₆ y fenilo, cada grupo -N<>X- se selecciona independientemente de entre un grupo heterocíclico de 5 a 10 miembros que puede ser saturado o insaturado y que puede estar sustituido en cualquier átomo de carbono del anillo con un grupo alquilo C₁-C₆, donde cada X se selecciona independientemente de entre -N-, -C= y -CH-, R²³ se selecciona de entre un enlace sencillo y un grupo alquilo C₁-C₁₀ divalente, y e es un entero seleccionado de entre 2, 3 y 4;



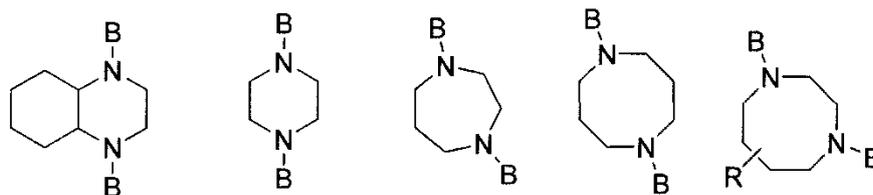
(Fórmula 1-5)

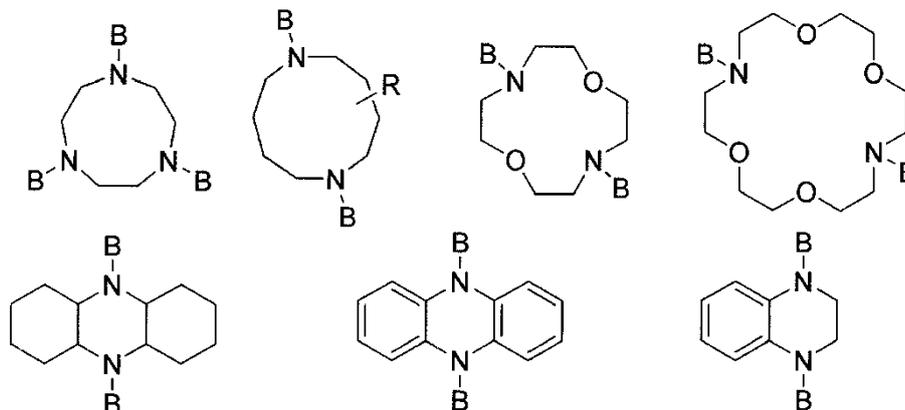
- 15 donde E es un grupo cicloalifático o aromático de 6 a 10 miembros, cada R²⁴ se selecciona independientemente de entre un enlace sencillo y alquilo C₁-C₂, cada R se selecciona independientemente de entre B, alquilo C₁-C₆ y bencilo, y f es un entero seleccionado de entre 2 y 3.

- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto de Fórmula 1 se selecciona de entre

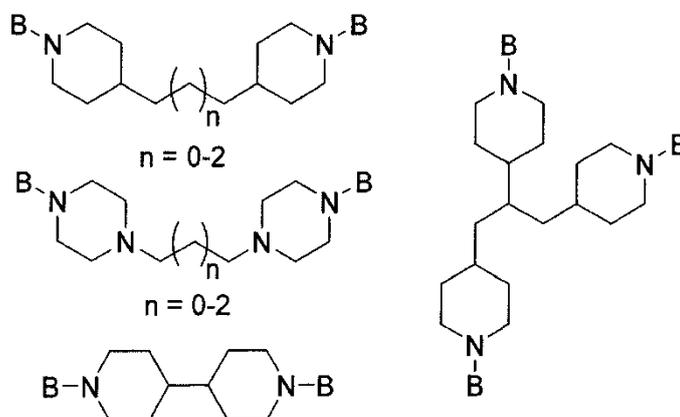


- 25 donde cada R se selecciona independientemente de entre B, alquilo C₁-C₆ y bencilo;





donde R es un grupo alquilo C₁-C₆; y



5

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R''' en la Fórmula 2 se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₈, alquenilo C₂-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y alquilarilo C₇-C₁₈, preferiblemente metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, fenilo y bencilo.

10

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde R' en la Fórmula 2 se selecciona independientemente de entre metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, octilo y bencilo, o los dos grupos R' están conectados formando, junto con el átomo de nitrógeno unido a Si, un anillo de 5 a 12 miembros tal como un grupo ciclopentilamina, un grupo ciclohexilamina, un grupo cicloheptilamina, un grupo ciclooctilamina, un grupo ciclododecilamina, un grupo morfolina, un grupo oxazolidina, un grupo tiotolidina, un grupo tiamorfolina, un grupo 4-metilpiperazina, un grupo 4-etilpiperazina, un grupo 4-propilpiperazina, un grupo 4-butilpiperazina y un grupo 4-bencilpiperazina.

15

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R'' en la Fórmula 2 se selecciona de entre alquilo C₁-C₆ y fenilo, preferiblemente metilo.

20

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R_a, R_b y R_c en la Fórmula 2 son idénticos y preferiblemente hidrógeno.

25

8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde en la Fórmula 2 (i) x, y y z son cada 1 y m = 0, (ii) x = 2, y = 0, z = 1 y m = 0, o (iii) x = 1, y = 0, z = 2 y m = 1 y al menos uno de R_a, R_b y R_c es vinilo.

30

9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el compuesto iniciador en la etapa (a) o el compuesto organometálico alcalino en la etapa (a') se seleccionan de entre metil-litio, etil-litio, n-butil-litio, s-butil-litio, terc-butil-litio, terc-octil-litio, isopropil-litio, fenil-litio, ciclohexil-litio, 2-butil-litio, 4-fenilbutil-litio, t-butildimetilsililoxipropil-litio, dialquilaminopropil-litio, N-morfolinopropil-litio, bifenilida de sodio, naftalenida de sodio,

- naftalenida de potasio, 1,3-bis(1-(fenil)-1-litiohexil)benzeno, 1,3-bis(1-(4-etilfenil)-1-litiohexil)benzeno, 1,3-bis(1-(4-metilfenil)-1-litiohexil)benzeno, 1,3-bis(1-(4-propilfenil)-1-litiohexil)benzeno, 1,3-bis(1-(4-(terc-butil)fenil)-1-litiohexil)benzeno, 1,3-bis(1-(4-(dietilamino)fenil)-1-litiohexil)benzeno, 1,3-bis(1-(4-(dimetilamino)fenil)-1-litiohexil)benzeno, 1,3-bis(1-(4-etoxifenil)-1-litiohexil)benzeno, 1,3-bis(1-(4-(dimetoxi)fenil)-1-litiohexil)benzeno,
- 5 (((dimetilamino)dimetilsilil)metil)litio, (((dietilamino)dimetilsilil)metil)litio, (((dibutilamino)dimetilsilil)metil)litio, (((dihexilamino)dimetilsilil)metil)litio, (((dioctilamino)dimetilsilil)metil)litio, (((dibencilamino)dimetilsilil)metil)litio, (((dimetil(piperidin-1-il)silil)metil)litio, (((dimetil(morfolino)silil)metil)litio, (((dimetil-(4-metilpiperazin-1-il)silil)metil)litio, (((dimetil-(4-etilpiperazin-1-il)silil)metil)litio y (((dimetil-(4-bencilpiperazin-1-il)silil)metil)litio.
- 10 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el estabilizador de Fórmula 2 se usa en una cantidad de 0,01 a 100 equivalentes por equivalente de iniciador o extremo de cadena de polímero vivo, preferiblemente 0,05 a 20 equivalentes por equivalente, más preferiblemente 0,1 a 5 equivalentes, incluso más preferiblemente 0,1 a 0,9 equivalentes por equivalente.
- 15 11. Un polímero elastomérico ramificado obtenible mediante un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Una composición de polímero no vulcanizado que comprende el polímero elastomérico ramificado como se define en la reivindicación 11 y uno o más componentes adicionales seleccionados de entre (i) componentes que se añaden o se forman como resultado del proceso de polimerización usado para elaborar dicho polímero, (ii)
- 20 componentes que permanecen después de retirar el disolvente del proceso de polimerización, y (iii) componentes que se añaden al polímero después de completarse el proceso de fabricación del polímero, donde dicha composición comprende opcionalmente una o más cargas.
- 25 13. La composición de polímero no vulcanizado de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende uno o más aceites diluyentes.
14. La composición de polímero no vulcanizado de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, que comprende uno o más agentes de vulcanización.
- 30 15. Una composición de polímero vulcanizado que se obtiene mediante la vulcanización de la composición de polímero no vulcanizado como se define en la reivindicación 14.
16. Un proceso para preparar una composición de polímero vulcanizado, comprendiendo dicho proceso
- 35 vulcanizar la composición de polímero no vulcanizado como se define en la reivindicación 14.
17. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de polímero vulcanizado como se define en la reivindicación 15, donde dicho artículo se selecciona preferiblemente de entre un neumático, una banda de rodadura de neumático, una pared lateral de neumático, una carcasa de neumático, una
- 40 cinta, una junta, un sello, una manguera, un amortiguador de vibración, un componente de calzado, una pelota de golf y una manguera.

FIG. 1

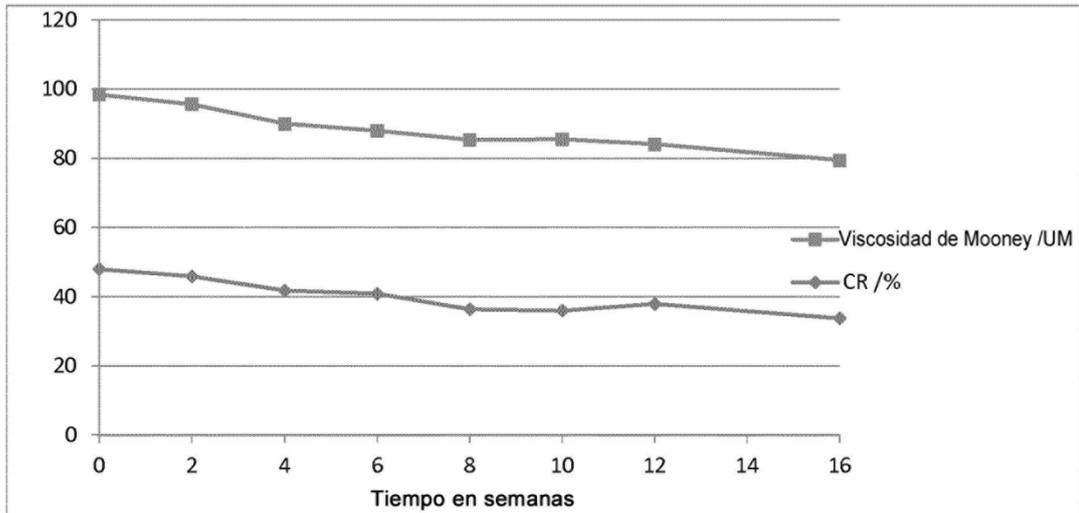


FIG. 2

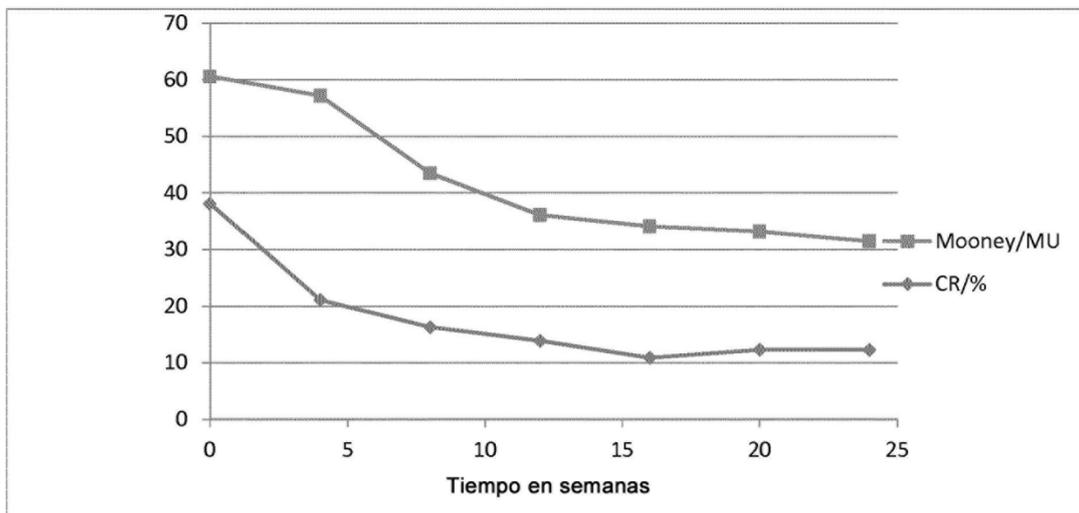


FIG. 3

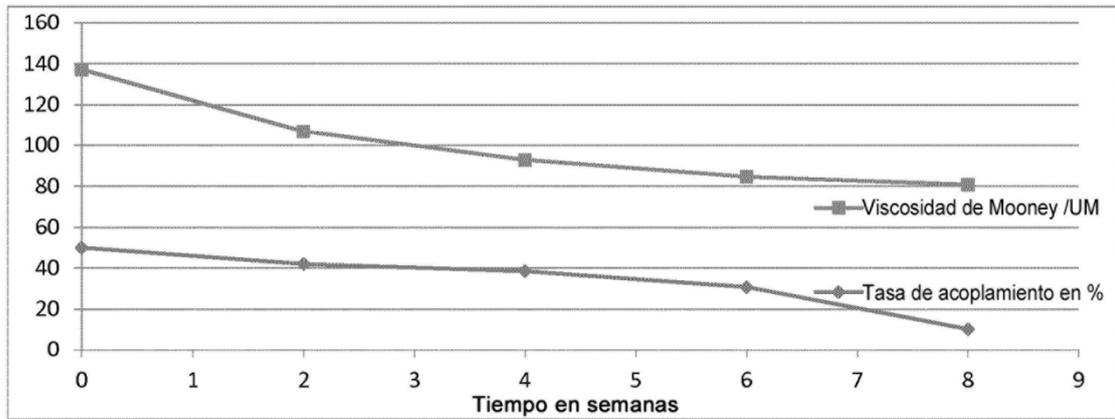


FIG. 4

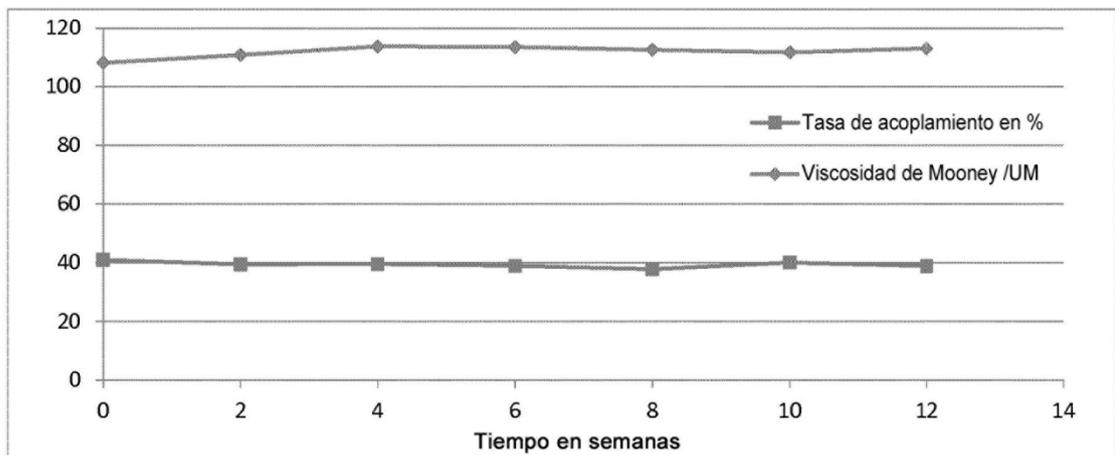


FIG. 5

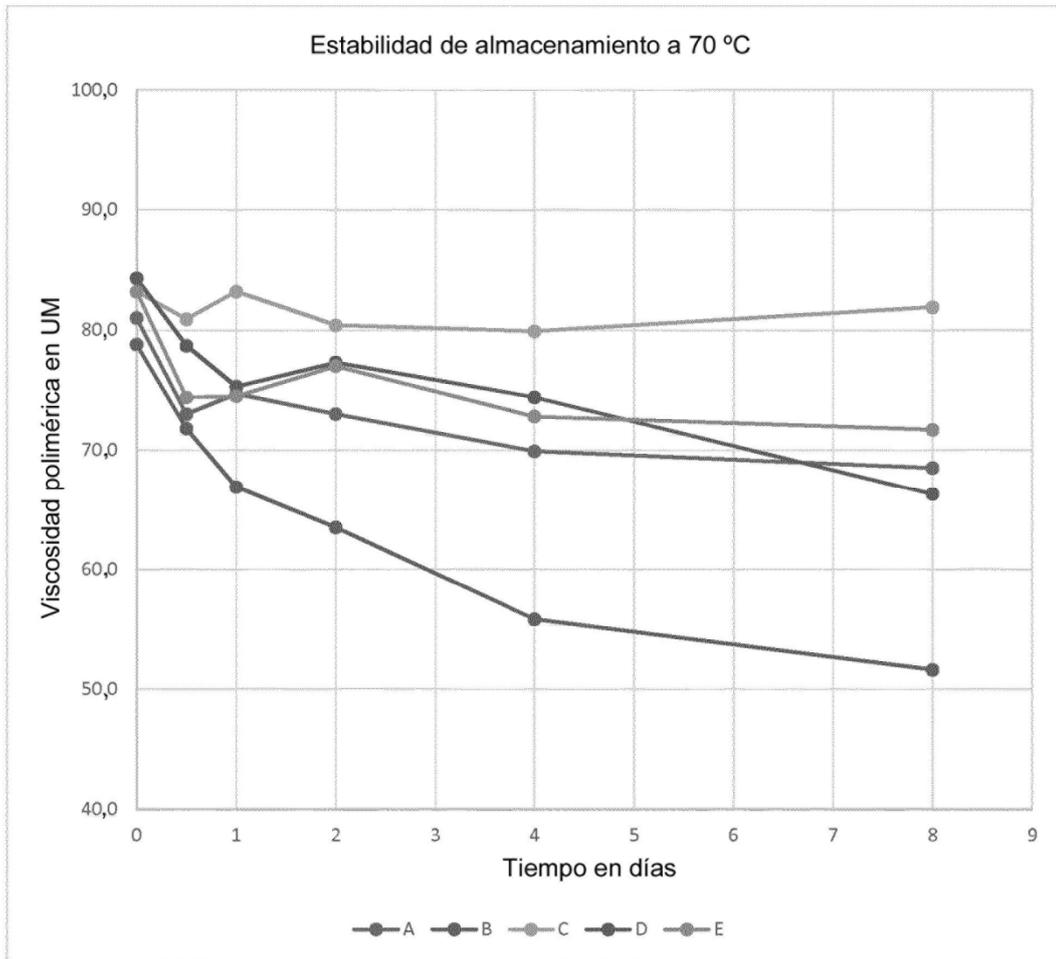


FIG. 6

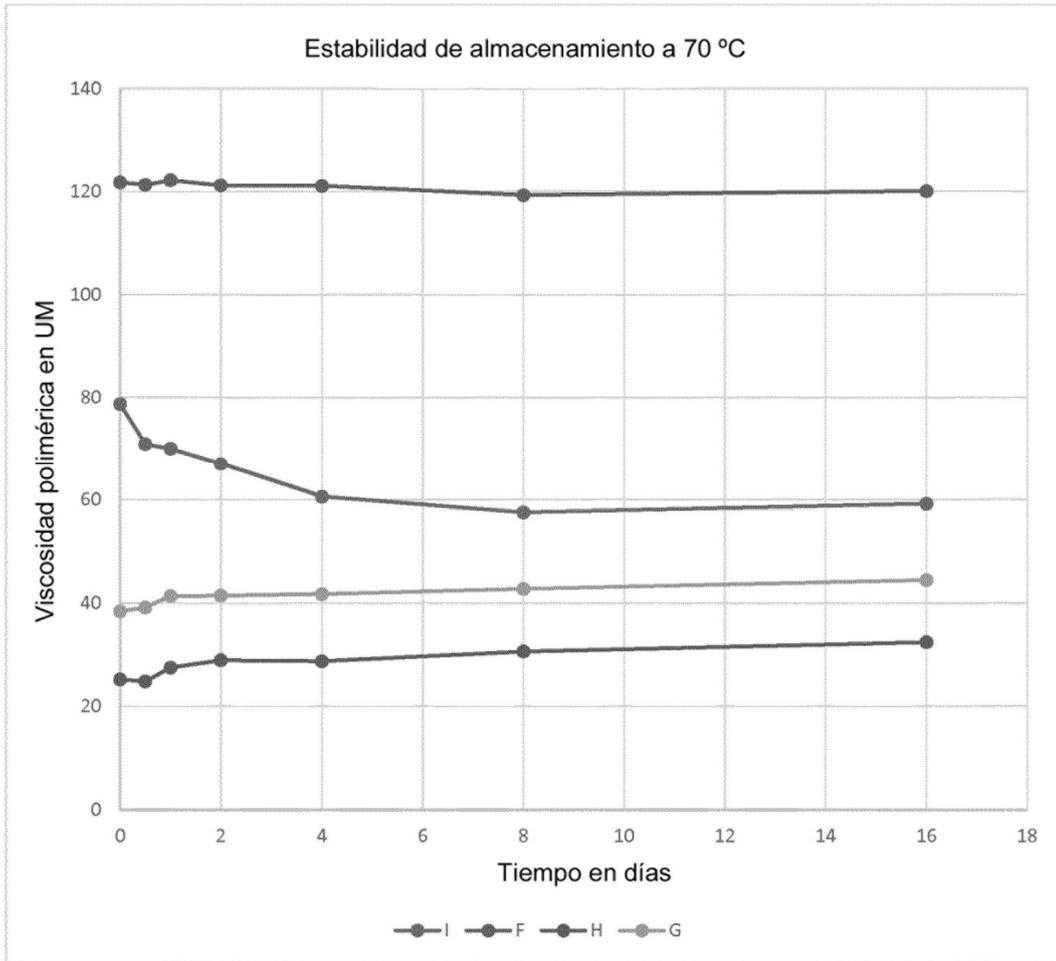


FIG. 7

