

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 274**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2016** **E 16173299 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 3255087**

54 Título: **Composición de caucho**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VALENTI, SILVIA;
THIELE, SVEN y
BERNDT, CHRISTIANE

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 721 274 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

Composición de caucho

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una mezcla de polímeros, una composición de polímeros no curada, que comprende dicha mezcla de polímeros, y un método para preparar dicha mezcla de polímeros.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En los últimos años, ha habido una demanda creciente para proporcionar mezclas de polímeros para la producción de neumáticos para la industria del automóvil que permitan mejorar el rendimiento del neumático. En aspectos de seguridad se ha vuelto especialmente importante una optimización del equilibrio entre el rendimiento en mojado y en hielo para la aplicación de neumáticos de invierno.

Una formulación polimérica típica para la fabricación de un neumático incluye un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular, como un copolímero de estireno butadieno o caucho (SBR), que después de mezclarse con varios aditivos, como una carga de sílice y un agente de vulcanización, y la vulcanización (reticulación), da lugar a un producto de neumático que tiene una menor resistencia a la rodadura debido al alto peso molecular del componente de SBR utilizado. Aunque es beneficioso proporcionar un neumático que tenga una resistencia a la rodadura mejorada (es decir, más baja), el uso de un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático que tiene un alto peso molecular, y por esta razón que se asocia con una alta viscosidad, da como resultado una procesabilidad menos beneficiosa en el transcurso de las etapas de procesamiento adicionales como la composición y la vulcanización (reticulación).

Por lo tanto, un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular normalmente se extiende con un aceite extensor de bajo peso molecular para reducir la viscosidad del copolímero y garantizar una buena mezcla, incorporación y distribución del copolímero en las siguientes etapas de composición y/o reticulación de la formulación polimérica. Los aceites extensores (o suavizantes) típicos son aceites minerales y aceites minerales tratados, como, por ejemplo, DAE (extracto aromático destilado), TDAE (extracto aromático destilado tratado), MES (solvato de extracción suave), RAE (extracto aromático residual) y aceites nafténicos. Sin embargo, la extensión de un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático con un aceite extensor de bajo peso molecular conlleva los siguientes inconvenientes:

Dado que el peso molecular del aceite extensor común es relativamente bajo, por ejemplo, aproximadamente 450 g/mol (convertido en equivalentes de poliestireno) para TDAE, la procesabilidad mejorada del copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático de alto peso molecular durante las siguientes etapas de composición y vulcanización, como se ha mencionado anteriormente, va acompañada de un aumento significativo de la cantidad de "compuestos orgánicos volátiles" (abreviados en el presente documento como VOC) en el producto de neumático final correspondiente. Estas emisiones de VOC se vuelven en particular relevantes durante el uso del neumático a temperaturas elevadas.

Otro inconveniente es que la temperatura vítrea y que la compatibilidad de estos aceites extensores es más o menos fija y no variable. Por lo tanto, cuando se formula un copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático, la compatibilidad y la subsiguiente eclosión del aceite extensor sobre la superficie del vulcanizado durante el almacenamiento son factores relevantes a considerar. Además, el rendimiento y el campo de aplicación del vulcanizado, que normalmente depende de la temperatura de transición vítrea, solo se pueden ajustar mediante la variación de la composición específica del copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático. Sin embargo, aunque un aumento de la temperatura de transición vítrea del copolímero de dieno conjugado con vinilo aromático que se puede lograr aumentando el contenido de la unidad de estireno o vinilo da como resultado un rendimiento mejorado de agarre en mojado, esto también se asocia con un aumento de la rigidez del compuesto, especialmente a baja temperatura, lo que reduce el rendimiento de agarre en nieve.

Otro inconveniente de usar un aceite extensor de bajo peso molecular común es que la mayoría de estos aceites extensores son de un color intenso, que van desde el amarillo hasta el marrón oscuro. Por consiguiente, se debe aplicar una limpieza intensa de la planta de producción antes de cambiar los grados del polímero, en particular si se planea un grado de polímero extendido sin aceite para el próximo ciclo de producción. Sin embargo, dichos procedimientos de limpieza requieren mucho tiempo y dinero.

60

Por lo tanto, existe una demanda para proporcionar componentes extensores o suavizantes alternativos como sustitutos adecuados de los aceites extensores comunes o como complemento de los mismos, tal como se aplica en la técnica anterior, que permita la provisión de formulaciones poliméricas reticuladas (vulcanizadas), que se caractericen por tener una procesabilidad aceptable, representada por una viscosidad de Mooney (MU) reducida, y un mejor equilibrio entre el rendimiento de agarre en mojado y en hielo, como se representa una $\tan \delta$ alta a 0 °C (agarre en mojado) y una baja rigidez del compuesto E' a 0 °C/-25 °C (agarre en hielo). Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

10

Este resumen no es una visión general extensa de la invención. No se pretende identificar elementos clave o críticos de la invención ni delinear el alcance de la invención. El siguiente resumen simplemente presenta algunos conceptos de la invención en una forma simplificada como preludeo a una descripción más detallada de ejemplificaciones de realizaciones de la invención.

15

De acuerdo con la invención, sorprendentemente se ha descubierto que se puede usar un polímero elastomérico que tiene un bajo peso molecular y una estructura ramificada (o acoplada) de manera beneficiosa como componente extensor o suavizante alternativo como sustituto o como complemento de aceites extensores comunes de la técnica anterior, lo que permite la provisión de formulaciones de polímeros reticulados (vulcanizados o curados), que se caracterizan por tener una procesabilidad aceptable, representada por una viscosidad de Mooney reducida (MU), y un mejor equilibrio de rendimiento de agarre en mojado y en hielo en aplicaciones de neumáticos de invierno. Este polímero elastomérico que tiene un bajo peso molecular y una estructura ramificada (o acoplada) corresponde al segundo polímero elastomérico al que se hace referencia a continuación y en las reivindicaciones.

20

25 En un primer aspecto, se proporciona una mezcla de polímeros, que comprende (a) del 50 al 95 por ciento en peso de un primer polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular y está opcionalmente acoplado con un agente de acoplamiento, (b) del 5 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 40 por ciento en peso, más preferiblemente del 10 al 35 por ciento en peso, de un segundo polímero elastomérico que tiene un bajo peso molecular y está acoplado con un agente de acoplamiento, en el que las cantidades de los componentes (a) y (b) se basan en el peso total de la mezcla polimérica. El primer polímero elastomérico es un polímero aleatorio y se puede obtener mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico y (II) opcionalmente, acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (I) por un agente de acoplamiento. El segundo polímero elastomérico se puede obtener mediante (i) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico, y (ii) acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (i) por un agente de acoplamiento. Preferiblemente, la tasa de acoplamiento del segundo polímero elastomérico es de al menos el 50 por ciento en peso, tal como de al menos el 60 por ciento en peso o del 80 por ciento en peso.

30

35

40 Los extremos de la cadena de polímero del primer polímero elastomérico obtenido en (I) pueden modificarse preferiblemente mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1) o fórmula (12), como se define en la reivindicación 2.

Los extremos de la cadena de polímero del primer polímero elastomérico obtenido en (I) y/o los extremos de la cadena de polímero del segundo polímero elastomérico obtenido en (i) pueden modificarse preferiblemente mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de las fórmulas (2), como se define en la reivindicación 5.

45

El agente de acoplamiento puede ser preferiblemente al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (16), fórmula (II) o fórmula (III), como se define en la reivindicación 6. Son en particular preferidos el SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ o SnCl_4 .

50

El iniciador de la polimerización utilizado en (I) se puede seleccionar preferiblemente del grupo que consiste en n-BuLi, sec-BuLi, terc-BuLi, $\text{Li}(\text{CH}_2)(\text{Me})_2\text{Si-N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Li}(\text{CH}_2)(\text{Me})_2\text{Si-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

55

El iniciador de la polimerización usado en (i) se puede seleccionar preferiblemente del grupo que consiste en n-BuLi, sec-BuLi, terc-BuLi.

El iniciador de la polimerización usado en (I) además puede ser un compuesto representado por la fórmula (6) o fórmula (7), como se define en la reivindicación 9.

60

El monómero de dieno conjugado se puede seleccionar preferiblemente entre 1,3-butadieno, 2-alquil-1,3-butadieno, 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 y/o 1,3-ciclooctadieno, preferiblemente 1,3-butadieno, y/o 2-metil-1,3-butadieno.

5

El monómero de α -olefina se puede seleccionar preferiblemente entre estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno, estilbena, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinil bencil dimetilamina, (4-vinilbencil) dimetil aminoetil éter, N,N-dimetilaminoetil estireno, N,N-bis-(trialquilsilil) aminostireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno y/o sus mezclas; preferiblemente estireno, α -metilestireno y/o divinilbenceno.

10

El primer polímero elastomérico (a) puede ser preferiblemente un copolímero de estireno-butadieno opcionalmente acoplado y opcionalmente modificado. El segundo polímero elastomérico (b) puede ser preferiblemente un copolímero de estireno-butadieno acoplado y opcionalmente modificado.

15

La polimerización aniónica (I) y/o (i) se puede realizar preferiblemente en presencia de al menos un aleatorizador, como el ditetrahidrofuril-propano (DTHFP) y la tetrametilen-etilendiamina (TMEDA). En (I), la relación molar de aleatorizador como DTHFP a iniciador de la polimerización activo es de 1-1,5 mol/mol. En (i), la relación molar de aleatorizador como DTHFP a iniciador de la polimerización activo es de 0,1-1 mol/mol.

20

Preferiblemente, puede estar presente del 0-13 % en peso de uno o más aceite(s) extensor(es) en la mezcla de polímeros, en base a la cantidad total de componentes (a), (b) y (c).

En un segundo aspecto, se proporciona una composición de polímeros no curada, que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con la presente divulgación.

25

En un tercer aspecto, se proporciona un primer método para la preparación de la mezcla de polímeros de acuerdo con la presente invención, que comprende las etapas de preparar el primer polímero elastomérico mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómero(s) de α -olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico y (II) opcionalmente el acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (I) por un agente de acoplamiento; preparar el segundo polímero elastomérico mediante (i) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico y (ii) el acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (i) por un agente de acoplamiento; mezclar el primer y segundo polímero elastomérico y opcionalmente uno o más aceites extensores; eliminar el solvente, por ejemplo, por arrastre con vapor; y secar la mezcla de polímeros resultante con calentamiento.

30

35

En un cuarto aspecto, se proporciona un método alternativo para la preparación de la mezcla de polímeros de acuerdo con la presente divulgación, que comprende las etapas de preparación *in situ* de la mezcla de polímeros mediante (i) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómero(s) de α -olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico y (ii) el acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (i) por un agente de acoplamiento, preparando así el segundo polímero elastomérico, y (I) la adición de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefina y (II) opcionalmente el acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (II) por un agente de acoplamiento, preparando así el primer polímero elastomérico; opcionalmente, mezclar uno o más aceites extensores con la mezcla de polímeros preparada *in situ*; eliminar el solvente, por ejemplo, por arrastre con vapor; y secar la mezcla de polímeros resultante con calentamiento.

40

45

En un quinto aspecto, se proporciona una mezcla de polímeros que se puede obtener de acuerdo con cualquiera de los métodos del tercer y cuarto aspectos.

50

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los verbos "comprender" y "incluir" se utilizan en este documento como limitaciones abiertas que ni excluyen ni requieren la existencia de características no recitadas. Las características enumeradas en las reivindicaciones dependientes se pueden combinar libremente, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Además, debe entenderse que el uso de "un" o "una", es decir, una forma singular, a lo largo de este documento no excluye una forma plural.

55

El término "que consiste esencialmente en" tiene el significado de que pueden estar presentes componentes

60

adicionales específicos, es decir, aquellos que no afectan materialmente a las características esenciales de la mezcla polimérica o composición de polímeros en cuestión.

Los grupos alquilo como se definen en este documento, ya sea como tales o en asociación 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, etc.; grupos alquilo ramificados, tales como isopropilo, terc-butilo (tBu), etc.; y grupos alquilo cíclicos, tales como ciclohexilo.

Los grupos alcoxi como se definen en la presente memoria incluyen metoxi (MeO), etoxi (EtO), propoxi (PrO), butoxi (BuO), isopropoxi, isobutoxi, pentoxi y similares.

Los grupos arilo, como se definen en el presente documento, incluyen compuestos de fenilo y bifenilo. Los grupos arilo contienen preferiblemente solamente un anillo aromático y contienen más preferiblemente un anillo aromático C₆, es decir, benceno.

Los grupos alquilarilo, como se definen en el presente documento, se refieren a una combinación de uno o más grupos arilo unidos a uno o más grupos alquilo, por ejemplo, en forma de alquil-arilo, aril-alquilo, alquil-aril-alquilo y aril-alquil-arilo. Los grupos alquilarilo preferiblemente contienen solamente un anillo aromático y más preferiblemente contienen un anillo aromático C₆.

Un copolímero, como se define en este documento, puede comprender una cantidad menor de un tercer monómero, tal como, por ejemplo, divinilbenceno, en el intervalo de hasta el 1 por ciento en peso, en base al peso total del polímero.

Un polímero aleatorio (o estadístico) incluye dos o más tipos de monómeros que se polimerizan de manera no regular o no consistente, es decir, la secuencia de monómeros dentro de la cadena del polímero sigue una regla estadística.

Un copolímero de bloques consiste esencialmente en dos tipos de monómeros que se polimerizan de manera regular o consistente, formando así dos o más subunidades de homopolímeros que están unidas por enlaces covalentes.

MEZCLA DE POLÍMEROS

La mezcla de polímeros de acuerdo con el primer aspecto de la invención comprende, o consiste esencialmente en, o consiste en, un primer polímero elastomérico que tiene un alto peso molecular (en este documento también denominado "componente (a)"), un segundo polímero elastomérico que tiene un bajo peso molecular (en el presente documento también denominado "componente (b)") y opcionalmente un aceite extensor (convencional) que tiene un bajo peso molecular (en el presente documento también denominado "componente (c)").

Componente (a)- Polímero elastomérico de alto peso molecular

El componente (a) es un polímero aleatorio y se puede obtener mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico. Además, las cadenas de polímero obtenidas en (I) pueden estar acopladas (o ramificadas) opcionalmente por un agente de acoplamiento como se define a continuación. Opcionalmente, las cadenas de polímero obtenidas en (I) o (II), si corresponde, pueden modificarse mediante un agente de modificación como se define a continuación.

Los monómeros específicos y las condiciones adecuadas para la reacción de polimerización aniónica y la reacción de acoplamiento/reacción de modificación, si corresponde, se describen a continuación con más detalle.

Además de la siguiente descripción específica, las tecnologías de polimerización generalmente aplicables incluyen compuestos iniciadores de la polimerización, compuestos coordinadores polares y aceleradores (para aumentar/cambiar la reactividad del iniciador, para organizar aleatoriamente monómeros vinílicos aromáticos y/o para disponer y/o cambiar aleatoriamente la concentración de unidades de 1,2-polibutadieno o 1,2-poliisopreno o 3,4-poliisopreno introducidas en el polímero), cantidades adecuadas de los reactivos, monómero(s) adecuado(s) y condiciones de proceso adecuadas se describen en el documento WO 2009/148932, que se incorpora enteramente en el presente documento como referencia.

Polimerización aniónica

Monómeros de dieno conjugado representativos pueden incluir, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclo-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclooctadieno, y combinaciones de los mismos. Se prefieren 1,3-butadieno, isopreno y combinaciones de los mismos.

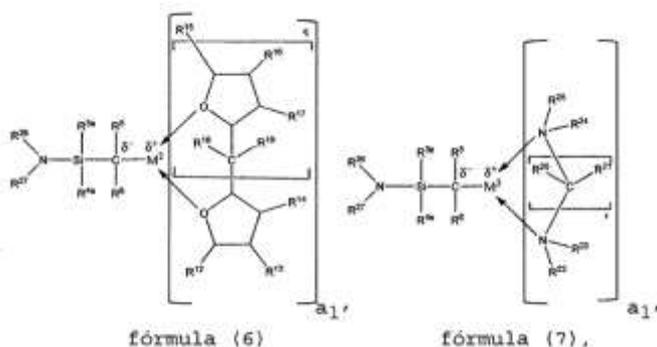
Los ejemplos adecuados de monómeros de α -olefina pueden incluir, pero no se limitan a, estireno y sus derivados, que incluyen, sin limitación, estirenos sustituidos con alquilo C₁₋₄, tales como 2-metilestireno, 3-metilestireno, α -metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno y estilbeno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, bencil dimetilamina, (4-vinilbencil) dimetil aminoetil éter, N,N-dimetilaminoetil estireno, N,N-bis-(trialquilsilil) aminoestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno, incluido el 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, y/o sus mezclas. Lo más preferiblemente, se usan estireno, α -metilestireno y/o divinilbenceno, incluyendo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, como el al menos un monómero de α -olefina, como se define en la reivindicación 1.

Normalmente, la polimerización de los monómeros, es decir, el al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefina, como se describe anteriormente, se puede llevar a cabo a una temperatura superior a 0 °C. En una realización preferida, la temperatura de la polimerización se encuentra en el intervalo de 20 °C a 110 °C, más preferiblemente en el intervalo de 30 °C a 95 °C.

Para la reacción de polimerización puede usarse adecuadamente un disolvente orgánico. En una realización, el disolvente de polimerización se selecciona entre disolventes aromáticos y no aromáticos no polares que incluyen, sin limitación, butano, buteno, pentano, ciclohexano, tolueno, hexano, heptano y octano. En una realización preferida, el disolvente se selecciona entre butano, buteno, ciclohexano, hexano, heptano, tolueno o sus mezclas.

Preferiblemente, el contenido sólido de los monómeros a polimerizar puede ser del 5 al 35 por ciento en peso, más preferiblemente del 10 al 30 por ciento en peso, y lo más preferiblemente del 15 al 25 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros y solvente. El término "contenido total de sólidos de los monómeros" (en el presente documento abreviado como TSC), "contenido de sólidos de los monómeros", o términos similares, como se usa en este documento, se refiere al porcentaje de masa total (o peso) de monómeros, en base al peso total de disolventes y monómeros (por ejemplo, 1,3-butadieno y estireno).

El iniciador de la polimerización es adecuadamente un compuesto de alquil litio, tal como etil litio, propil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio, fenil litio, hexil litio, 1,4-dilitio-n-butano, un compuesto representado por la siguiente fórmula (6) o fórmula (7), o sus aductos de base de Lewis. También se pueden emplear mezclas de estos iniciadores de la polimerización.



40

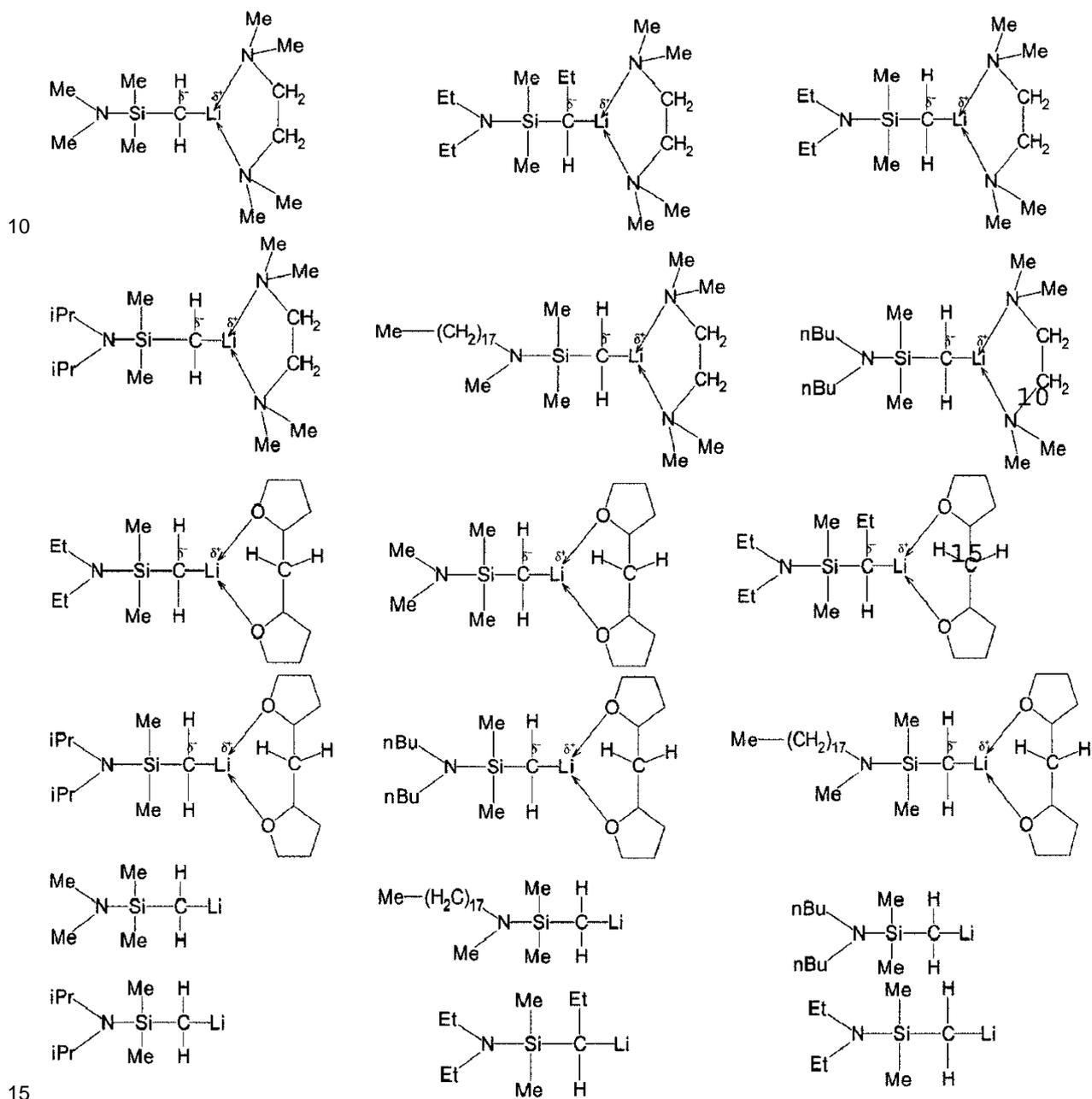
en las que R^{3a} se selecciona independientemente entre -N(R²⁸)R²⁹, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo (C₇-C₁₈); R^{4a} se selecciona independientemente entre -N(R^{30a})R^{31a}, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); R⁵ y R⁶ se selecciona cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈; M² es litio; R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ se selecciona cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈; R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R^{30a} y R^{31a} se selecciona cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈; q se selecciona de un número entero de 1,

45

2, 3, 4 y 5; y r se selecciona de un número entero de 1, 2 y 3; y a^r se selecciona de un número entero de 0 o 1.

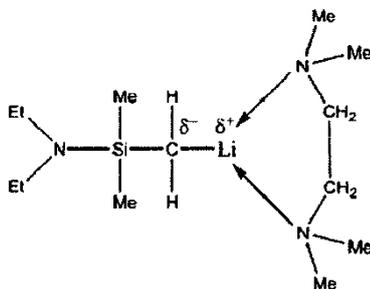
En una realización preferida, R^{3a}, R^{4a}, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ y R²⁷ se selecciona cada uno independientemente entre alquilo (C₁-C₁₈); R⁵, R⁶, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ se selecciona cada uno independientemente entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₁₈); y R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ se selecciona cada uno independientemente entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₆); y los grupos y parámetros restantes se definen como en la fórmula (6) y la fórmula (7) anteriores.

Los iniciadores de la polimerización de amino silano útiles de fórmula (6) y (7) incluyen los siguientes:



o sus aductos de base de Lewis, y/o sus mezclas. Los iniciadores de la polimerización de amino silano, como se ha descrito anteriormente, se describen con más detalle en el documento WO 2014/040640, que se incorpora enteramente por referencia.

Más preferiblemente, se utiliza n-butil litio, sec-butil litio o un compuesto de fórmula (6) o fórmula (7), en particular



5 Los iniciadores anteriores se pueden usar solos o en combinación como una mezcla de dos o más tipos diferentes.

Reacción de acoplamiento

En realizaciones preferidas, los extremos de la cadena de polímero del componente (a) obtenidos en la reacción de
 10 polimerización aniónica (I) como se describe anteriormente se pueden acoplar (o ramificar) en una etapa de reacción de acoplamiento adicional con al menos un agente de acoplamiento representado por cualquiera de la fórmula (16), fórmula (II) o fórmula (III), como se define a continuación.

- 15 $(R^{100})_{a100}(Z^{**})X_{b100}$ fórmula (16),
 $(R^{100}O)_{a100}(Z^{**})X_{b100}$ fórmula (II),
 $(R^{100}O)_{b100}(Z^{**})(R^{100})_{a100}$ fórmula (III),

20 En la que Z^{**} es estaño o silicio; X_{b100} se selecciona independientemente entre cloro, bromo y yodo; R^{100} se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo (C_1-C_{20}), cicloalquilo (C_3-C_{20}), arilo (C_6-C_{16}) y aralquilo (C_7-C_{16}); a_{100} es independientemente un número entero de 0 a 1 y b_{100} es independientemente un número entero de 3 a 4, siempre que $a + b = 4$.

25 Los ejemplos preferidos de agentes de acoplamiento pueden incluir, sin limitación, $SiCl_4$, $Si(OCH_3)_4$ y $SnCl_4$.

En la etapa de acoplamiento, se pueden añadir uno o más agentes de acoplamiento de fórmula (16), fórmula (II) y/o
 fórmula (III), como se ha definido anteriormente, al polímero vivo en una cantidad tal que la relación molar sea de
 0,05 a 0,7, preferiblemente de 0,07 a 0,4, más preferiblemente de 0,09 a 0,3.

30 Estos agentes de acoplamiento pueden añadirse preferiblemente a una conversión casi completa o completa del monómero(s) a polimerizar, preferiblemente a un índice de conversión de la polimerización aniónica superior al 85 por ciento en peso, basado en la cantidad de monómeros proporcionada. La frase "cantidad de monómeros proporcionada", "cantidad cargada de monómeros", o términos similares, como se usa en este documento, se refiere
 35 a la cantidad de monómeros proporcionada en la etapa de polimerización. En una realización preferida, la tasa de conversión es de al menos el 92,0 por ciento en peso, preferiblemente superior al 94,0 por ciento en peso, basada en la cantidad de monómeros proporcionada. El término "conversión de monómero", como se usa en el presente documento, se refiere a la conversión de monómero (por ejemplo, la conversión de la suma de estireno y 1,3-butadieno) determinada, por ejemplo, a la salida de un reactor de polimerización dado.

40 Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de la cadena de polímero vivo no se termina antes de la reacción con el compuesto de modificación, es decir, los extremos de la cadena de polímero vivo están presentes y pueden reaccionar con el agente de acoplamiento en una reacción de modificación del extremo de la cadena de polímero. En el transcurso de la reacción de modificación, una o más cadenas de polímeros pueden reaccionar con
 45 el agente de acoplamiento, acoplando o ramificando así las cadenas de polímeros.

Por consiguiente, la reacción de acoplamiento, como se describe anteriormente, da como resultado primeros polímeros elastoméricos acoplados o ramificados. En una realización, estos polímeros elastoméricos tienen un grado de ramificación (= número de brazos/cadenas de polímero en el punto de acoplamiento) de al menos 2, como
 50 2 o 3 o 4. El grado de ramificación obtenido depende del tipo de agente de acoplamiento usado. Por ejemplo, el

SnCl₄ como agentes de acoplamiento permitirá un grado de ramificación de hasta 4, mientras que el SnCH₃Cl₃ permitirá un grado de ramificación de hasta 3, etc.

La tasa de acoplamiento (porción de polímero acoplado expresada en porcentaje en peso y determinada por GPC) del primer polímero elastomérico puede ser del 20 % en peso al 75 % en peso, preferiblemente del 25 al 60 % en peso.

El agente de acoplamiento se puede añadir directamente a la solución de polímero sin dilución. Sin embargo, puede ser beneficioso añadir el agente de acoplamiento en solución usando un solvente inerte, por ejemplo, un solvente, como se ha descrito anteriormente.

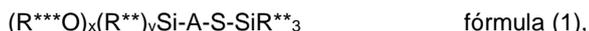
En general, debe entenderse que el término "acoplamiento" puede no ser intercambiable con "modificación" o "funcionalización". Este último se refiere a una reacción de modificación del extremo de la cadena entre un único extremo de la cadena del polímero y uno o más agentes de modificación que no da como resultado la ramificación del polímero. Por el contrario, "acoplamiento" o "ramificación" corresponde a una reacción de modificación del extremo de la cadena entre más de dos extremos de una sola cadena de polímero y uno o más agentes de acoplamiento. El acoplamiento entre más de dos extremos de una sola cadena de polímero y un agente de acoplamiento da como resultado macromoléculas de polímero ramificadas o la formación de macromoléculas de polímero en forma de estrella. La reacción de modificación del extremo de la cadena entre más de dos extremos de una sola cadena de polímero y un agente de acoplamiento da como resultado macromoléculas de polímero que comprenden tres o más brazos en el punto de acoplamiento. El segundo polímero elastomérico comprende el 20 % o más, preferiblemente el 40 % o más de macromoléculas de polímero, que se forman a través del acoplamiento de tres o más extremos de cadena de polímero en el agente(s) de acoplamiento seleccionado(s).

Por ejemplo, hasta cuatro extremos de cadena de polímero vivo pueden reaccionar con SnCl₄ como agente de acoplamiento, acoplando así las cadenas de polímero. El polímero obtenido puede tener un máximo de cuatro brazos.

Los compuestos de fórmula (2) (véase más abajo) pueden actuar como agente de acoplamiento, así, siempre que dos o más grupos R₁₀ reaccionen con extremos de cadena de polímero vivo.

Reacción de modificación

En realizaciones preferidas, los extremos de la cadena de polímero del componente (a) obtenidos en la reacción de polimerización aniónica (I) como se describe anteriormente pueden modificarse en una etapa de reacción de modificación (o funcionalización) adicional con al menos un compuesto de fórmula (1), fórmula (2) y/o fórmula (12), como se define a continuación.



en la que cada uno de R^{**} se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₁₆ o alquilarilo; R^{***} se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₄; A se selecciona entre arilo C₆-C₁₈, alquilarilo C₇-C₅₀, alquilo C₁-C₅₀ y dialquileter C₂-C₅₀; y opcionalmente R^{**}, R^{***}, o A puede estar sustituido independientemente con uno o más grupos, seleccionados entre alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, arilo C₆-C₁₂, alquilarilo C₇-C₁₆, di(hidrocarbilo C₁-C₇) amino, bis (tri (alquil C₁-C₁₂) silil) amino, tris (hidrocarbilo C₁-C₇) silil y tialquilo C₁-C₁₂; x es un número entero seleccionado entre 1, 2 y 3; y es un número entero seleccionado entre 0, 1 y 2; siempre que x + y = 3.

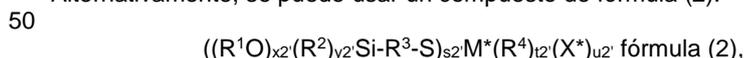
Más preferiblemente, cada uno de R^{***} se selecciona independientemente entre metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo o terc-butilo; cada uno de R^{**} se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂, aralquilo C₇-C₁₀; y A es -(CH₂)_N, en la que N es un número entero seleccionado entre 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

Los ejemplos preferidos de compuestos representados por la fórmula (1) como agentes de modificación pueden incluir, sin limitación, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-

- CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu.

45 Lo más preferiblemente, el compuesto de sulfanilsilano de fórmula (1) se selecciona entre (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂(CH₃)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu y sus mezclas.

Alternativamente, se puede usar un compuesto de fórmula (2):



en la que M* es silicio o estaño; x₂ es un número entero seleccionado entre 1, 2 y 3; y₂' es un número entero seleccionado entre 0, 1 y 2; en el que x₂' + y₂' = 3; s₂' es un número entero seleccionado entre 2, 3 y 4; t₂' es un número entero seleccionado entre 0, 1 y 2; u₂' es un número entero seleccionado entre 0, 1 y 2; en el que s₂' + t₂' + u₂' = 4; R¹ se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo (C₁-C₆); R² se selecciona independientemente entre alquilo (C₁-C₁₆), alquilarilo (C₇-C₁₆) y arilalquilo (C₇-C₁₆); R³ es al menos divalente y se selecciona independientemente entre alquilo (C₁-C₁₆), alquilarilalquilo (C₈-C₁₆), arilalquilo (C₇-C₁₆) y alquilarilo (C₇-C₁₆), y cada grupo puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina terciaria, grupo sililo, grupo aralquilo (C₇-C₁₈) y grupo arilo (C₆-C₁₈); R⁴ se selecciona independientemente entre alquilo (C₁-C₁₆) y alquilarilo (C₇-

C₁₆); X* se selecciona independientemente entre cloruro, bromuro y -OR^{5*}; en la que R^{5*} se selecciona entre alquilo (C₁-C₁₆) y arilalquilo (C₇-C₁₆).

En una realización preferida, M* es un átomo de silicio; R³ es divalente y es alquilo (C₁-C₁₆); X* es -OR^{5*}, en la que R^{5*} se selecciona entre alquilo (C₁-C₄); R¹, R² y R⁴ se seleccionan independientemente entre alquilo (C₁-C₄); s₂ y t₂ son cada uno 2 y u₂ es 0; y x₂ es 2 e y₂ es 1; y los grupos y parámetros restantes son los definidos para la fórmula (2).

Especies preferidas específicas del agente de modificación de sulfuro de silano de la presente invención incluyen los siguientes compuestos y sus correspondientes aductos de base de Lewis:

- 10 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-

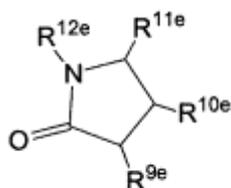
- (CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me), y/o (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me).

45

Los compuestos de modificación de fórmula (2), como se ha descrito anteriormente, se describen con más detalle en el documento WO 2014/040639, que se incorpora enteramente por referencia.

Alternativamente, se puede usar un compuesto de fórmula (12).

50



fórmula (12),

en la que R^{9e}, R^{10e}, R^{11e} y R^{12e} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₁₆), arilo (C₆-C₁₆) y

aralquilo (C₇-C₁₆), preferiblemente R^{9e}, R^{10e}, R^{11e} son hidrógeno y R^{12e} es metil (N-metil-pirrolidona).

En la etapa de modificación, uno o más compuestos de modificación de fórmula (1), fórmula (2) o fórmula (12), como se ha definido anteriormente, se pueden añadir al polímero vivo en una cantidad tal que la relación molar sea de 5 0,05 o más, preferiblemente de 0,1 o más, más preferiblemente de 0,15 o más.

Los compuestos de modificación representados por la fórmula (1), la fórmula (2) o la fórmula (12) se pueden añadir preferiblemente a una conversión casi completa o completa del monómero(s) a polimerizar, preferiblemente a una tasa de conversión de la polimerización aniónica superior al 85 por ciento en peso, basado en la cantidad de 10 monómeros proporcionada. La frase "cantidad de monómeros proporcionada", "cantidad cargada de monómeros", o términos similares, como se usa en este documento, se refiere a la cantidad de monómeros proporcionada en la etapa de polimerización. En una realización preferida, la tasa de conversión es de al menos el 92,0 por ciento en peso, preferiblemente superior al 94,0 por ciento en peso, basada en la cantidad de monómeros proporcionada. El término "conversión de monómero", como se usa en este documento, se refiere a la conversión de monómero (por 15 ejemplo, la conversión de suma de estireno y 1,3-butadieno) determinada, por ejemplo, a la salida de un reactor de polimerización dado.

Preferiblemente, una cantidad sustancial de los extremos de la cadena de polímero vivo no se termina antes de la reacción con el compuesto de modificación, es decir, los extremos de la cadena de polímero vivo están presentes y 20 pueden reaccionar con el compuesto de modificación representado por la fórmula (1), fórmula (2) o fórmula (12) en una reacción de modificación final de cadena de polímero. Puede ser beneficioso cambiar los extremos de la cadena de polímero a los extremos de la cadena de dienilo antes de cargar los compuestos de modificación mediante la adición de pequeñas cantidades del monómero de dieno conjugado, como el 1,3-butadieno. En el transcurso de la reacción de modificación, una o más cadenas de polímeros pueden reaccionar con dichos compuestos de 25 modificación.

Por lo tanto, la reacción de modificación que utiliza un compuesto representado por la fórmula (1), la fórmula (2) y/o la fórmula (12), como se ha descrito anteriormente, da como resultado polímeros elastoméricos modificados o funcionalizados. En una realización, estos polímeros elastoméricos tienen un grado de modificación (% en moles de 30 extremos de cadena modificados, basado en el número total de macromoléculas producidas) del 20 % o más, preferiblemente del 50 % o más, lo más preferiblemente del 80 % o más.

El compuesto de modificación representado por la fórmula (1), la fórmula (2) y/o la fórmula (12) se pueden añadir directamente a la solución de polímero sin dilución. Sin embargo, puede ser beneficioso añadir los compuestos 35 representados por la fórmula (1), la fórmula (2) y/o la fórmula (12) en solución usando un solvente inerte, por ejemplo, un solvente, como se ha descrito anteriormente.

En general, debe entenderse que los términos "modificación" o "funcionalización" se pueden usar indistintamente.

40 Propiedades del primer polímero elastomérico

En una realización alternativa, el polímero elastomérico (a) es un copolímero o terpolímero aleatorio que se puede obtener mediante (I) polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, preferiblemente 1,3-butadieno o 45 isopreno, con al menos un monómero de α -olefina, preferiblemente con estireno y/o divinilbenceno, (II) acoplamiento de las cadenas de copolímero o terpolímero aleatorias o de bloque obtenidas en (I) por adición y reacción de al menos agente de acoplamiento tal como un compuesto representado por la fórmula (16), fórmula (II) y/o fórmula (III), como se ha definido anteriormente y modificación (III) de las cadenas de copolímero o terpolímero aleatorias acopladas obtenidas en (II) por adición y reacción de al menos uno o más compuestos representados por la fórmula 50 (1), fórmula (2) y/o fórmula (12), como se ha definido anteriormente.

Más preferiblemente, el primer polímero elastomérico (a) es un copolímero de estireno-butadieno aleatorio (abreviado en el presente documento como SBR), un SBR acoplado aleatorio o un SBR acoplado y modificado aleatorio usando los agentes de acoplamiento y modificación, como se ha descrito anteriormente.

55 El primer polímero elastomérico (a), como un copolímero de estireno-butadieno, tiene un peso molecular promedio en número (abreviado en el presente documento como M_n) en el intervalo de 300.000 a 2.000.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 400.000 a 1.000.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 450.000 a 600.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaños (abreviada en el presente documento como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

60

El polímero elastomérico (a), como un copolímero de estireno-butadieno, además tiene un peso molecular promedio en peso (abreviado en el presente documento como M_w) en el intervalo de 350.000 a 4.000.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 400.000 a 2.000.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 500.000 a 1.000.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaños (abreviada en el presente documento como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

En otras palabras, el polímero elastomérico (a) es un polímero de alto peso molecular.

En una realización, el contenido de α -olefina, tal como estireno, del polímero elastomérico (a), como se ha definido anteriormente, varía del 10 al 50 por ciento en peso. El término "contenido de α -olefina" o "contenido de estireno", como se usa en el presente documento, se refiere al porcentaje en masa (o peso) de α -olefina o estireno en el polímero elastomérico (a), en base al peso total del polímero elastomérico.

En una realización, el contenido del monómero de dieno conjugado, tal como el contenido de vinilo, en el primer polímero elastomérico (a) es preferiblemente del 10 al 70 por ciento en peso. Los términos "contenido de vinilo" o "contenido del monómero de dieno conjugado", como se usan en este documento, se refieren al porcentaje en masa (o peso) del al menos un dieno, como por ejemplo, 1,3-butadieno y/o isopreno, que se incorpora en la cadena de polímero del polímero elastomérico (a) en la posición 1,2 y en la posición 1,2 o 3,4, respectivamente, y se basa en la porción de dieno, por ejemplo, butadieno y/o isopreno (cantidad total de dieno polimerizado) en el polímero elastomérico. La cantidad de componente (a) en la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, está en el intervalo del 50 al 95 por ciento en peso, en base al peso total de la mezcla de polímeros.

Además, se prefiere que el polímero elastomérico (a) en la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención tenga una temperatura de transición vítrea (en el presente documento abreviada como T_g) de $-50\text{ }^\circ\text{C}$ a $-5\text{ }^\circ\text{C}$, medida por DSC (véanse los métodos de prueba a continuación). Dado que el primer polímero elastomérico (a) es un polímero aleatorio, se caracteriza por una sola temperatura de transición vítrea en comparación con, por ejemplo, un copolímero de bloques que normalmente se caracteriza por dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Componente (b): Polímero elastomérico de bajo peso molecular que tiene una estructura ramificada o acoplada

El componente (b) se puede obtener mediante (i) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico y (ii) acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (i) por un agente de acoplamiento. Además, (iii) las cadenas de polímero obtenidas en (ii) pueden modificarse opcionalmente por un agente de modificación.

Preferiblemente, la tasa de acoplamiento (porción del polímero acoplado expresada en porcentaje en peso y determinada por GPC) del segundo polímero elastomérico es de al menos el 50 por ciento en peso, tal como de al menos el 60 por ciento en peso o del 80 por ciento en peso. En general, las altas tasas de acoplamiento ($\geq 50\%$ en peso) del segundo polímero elastomérico dan como resultado un mejor rendimiento de agarre en mojado/hielo de la mezcla de polímeros resultante después de la vulcanización en comparación con las menores tasas de acoplamiento ($< 50\%$ en peso).

Para monómeros específicos y condiciones adecuadas para la reacción de polimerización aniónica (i), la reacción de acoplamiento (ii) y la reacción de modificación (iii), si corresponde, se hace referencia a la reacción de polimerización (I) descrita anteriormente, reacción de acoplamiento (II) y reacción de modificación (III) para la preparación del componente (a). Por lo tanto, el reactivo(s) y la(s) condición(es) aplicados para la preparación del componente (b) normalmente son los mismos que los descritos anteriormente para el polímero elastomérico (a), a menos que se indique lo contrario.

En general, el reactivo(s) y la(s) condición(es) de la reacción de polimerización aniónica (i) son los mismos que los descritos anteriormente para el componente (a), con la condición de que los compuestos representados por la fórmula (6) o la fórmula (7) como se ha definido anteriormente no se utilicen como iniciador de la polimerización.

Para la reacción de modificación opcional (iii), el reactivo(s) y la(s) condición(es) de la reacción de modificación (iii) son los mismos que los descritos anteriormente para el componente (a), con la condición de que los compuestos representados por la fórmula (1) o la fórmula (12) como se ha definido anteriormente no se usen como agente(s) de modificación o funcionalización.

60

Propiedades del segundo polímero elastomérico

- En una realización alternativa, el polímero elastomérico (b) es preferiblemente un copolímero o terpolímero de bloques aleatorio que puede obtenerse mediante (i) polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, preferiblemente 1,3-butadieno o isopreno, con al menos un monómero de α -olefina, preferiblemente con estireno y/o divinilbenceno, (ii) acoplamiento de las cadenas de copolímero o terpolímero aleatorias o de bloques obtenidas en (i) por adición y reacción de al menos agente de acoplamiento tal como un compuesto representado por la fórmula (16), fórmula (II) y/o fórmula (III), como se ha definido anteriormente y (iii) modificación de las cadenas de copolímero o terpolímero aleatorias o de bloques acopladas obtenidas en (ii) mediante la adición y reacción de al menos uno o más compuestos representados por la fórmula (2), como se define más arriba. Preferiblemente, la tasa de acoplamiento del segundo polímero elastomérico es de al menos el 50 por ciento en peso, tal como de al menos el 60 por ciento en peso o del 80 por ciento en peso. Cuando se acopla el segundo polímero elastomérico con una tasa de acoplamiento de al menos el 50 % en peso, se mejora el rendimiento de agarre en mojado/hielo de la mezcla de polímeros resultante después de la vulcanización.
- 15 Más preferiblemente, el segundo polímero elastomérico (b) es un SBR acoplado o un SBR acoplado y modificado que usa los agentes de acoplamiento y modificación, como se ha descrito anteriormente.

- El segundo polímero elastomérico (b), tal como un copolímero de estireno-butadieno-copolímero acoplado, tiene un peso molecular promedio en número (en adelante abreviado como M_n) en el intervalo de 1000 a 80.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 5000 a 50.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 30.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaños (abreviada en el presente documento como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

- El polímero elastomérico (b), tal como un copolímero de estireno-butadieno acoplado, además tiene un peso molecular promedio en peso (abreviado en el presente documento como M_w) en el intervalo de 1000-140.000g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 5000-90.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 2000-40.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaño (abreviada en el presente documento como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

- El polímero elastomérico no acoplado (b), como un copolímero de estireno-butadieno, además puede tener un peso molecular (abreviado en el presente documento como M_p) en el máximo del pico en el intervalo de 1000 g/mol a 30.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 1500 a 20.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 2000 a 10.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaños (abreviada en este documento como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

- Después del acoplamiento, el polímero elastomérico (b) además puede tener un peso molecular (abreviado en el presente documento como M_p) en el máximo del pico en el intervalo de 2000 g/mol a 100.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 3000 a 70.000 g/mol, lo más preferiblemente en el intervalo de 4000 a 40.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión por tamaño (abreviada en este documento como SEC) y convertido en equivalentes de poliestireno.

En otras palabras, el polímero elastomérico (b) es un polímero de bajo peso molecular.

- En una realización, el contenido de α -olefina, tal como estireno, del polímero elastomérico (b), como se ha definido anteriormente, varía del 5 al 50 por ciento en peso.

En una realización, el contenido del monómero de dieno conjugado, tal como el contenido de vinilo, en el segundo polímero elastomérico (b) es preferiblemente del 40 al 75 por ciento en peso.

- La cantidad de componente (b) en la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, está en el intervalo del 5 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 40 por ciento en peso, más preferiblemente del 10 al 35 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

Componente (c): Aceite extensor opcionalmente presente (convencional) que tiene un bajo peso molecular

- El componente (c) de la mezcla de polímeros, como se define en la reivindicación 1, está opcionalmente presente y corresponde a uno o más aceites extensores, que también se conocen como suavizantes.

- La cantidad de componente (c) en la mezcla de polímeros, si está presente, está en el intervalo del 0 al 13 por ciento en peso, en base al peso total de la mezcla de polímeros. Si se usa una mayor cantidad de componente (c), los

atributos de los parámetros de los vulcanizados reticulados, que comprenden la mezcla de polímeros, como se define en este documento, especialmente la resistencia a la abrasión y el agarre de la mezcla de polímero/composición de polímero se deterioran, como se muestra en los ejemplos.

- 5 Para ejemplos representativos y clasificación de los aceites extensores, se hace referencia a la Solicitud Internacional de Patente n.º PCT/US09/045553 y la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2005/0159513, cada una de las cuales se incorpora en su totalidad en el presente documento por referencia. Los aceites extensores representativos incluyen, pero no se limitan a, MES (solvente de extracción suave), TDAE (extracto aromático destilado tratado), RAE (extracto aromático residual) que incluye, sin limitación, T-RAE y S-RAE, 10 DAE incluyendo T-DAE y NAP (aceites nafténicos ligeros y pesados), que incluyen, entre otros, Nytex 4700, Nytex 8450, Nytex 5450, Nytex 832, Tufflo 2000 y Tufflo 1200. Además, como aceites extensores se pueden utilizar aceites nativos que incluyen, entre otros, aceites vegetales. Los aceites representativos también incluyen variaciones funcionalizadas de los aceites mencionados anteriormente, en particular aceites epoxidados o hidroxilados. Los aceites extensores anteriormente mencionados comprenden diferentes concentraciones de 15 compuestos aromáticos policíclicos, parafínicos, nafténicos y aromáticos, y tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. Los tipos de aceite anteriormente mencionados han sido caracterizados (*Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 52, páginas 799-805). En realizaciones preferidas, como aceites extensores (convencionales) se usan MES, RAE y/o TDAE.

20 **COMPOSICIÓN DE POLÍMEROS**

La presente invención además proporciona una composición de polímeros, que comprende la mezcla polimérica del primer aspecto de la invención, como se describe anteriormente. Esta composición de polímeros no está curada (o reticulada). Opcionalmente, estas composiciones poliméricas no curadas comprenden además uno o más 25 componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en componentes que se añaden o forman como resultado del proceso de polimerización usado para preparar el primer y segundo polímeros elastoméricos; componentes que permanecen después de la eliminación del solvente del proceso de polimerización, como los antioxidantes; y componentes que se añaden al polímero antes de completar el proceso de fabricación del polímero, como antioxidante(s) o agente(s) de procesamiento.

30

MÉTODOS PARA PREPARAR LA MEZCLA DE POLÍMEROS

De acuerdo con la invención, la mezcla de polímeros se puede preparar en solución ya sea por polimerización *in situ* de ambos componentes (a) y (b), como se ha descrito anteriormente, en el mismo proceso o mezclando las 35 soluciones de polímeros respectivas, como se obtiene después de la reacción de polimerización (incluida la reacción de acoplamiento y/o modificación, si corresponde) de los componentes correspondientes (a) y (b), como se ha descrito anteriormente. El o los aceites extensores opcionales (c), si se usan, se mezclan entonces en la solución de polímero obtenida, que contiene tanto el polímero elastomérico (a) como el polímero elastomérico (b).

40 Las cantidades de cada componente son las definidas en la reivindicación 1.

La mezcla de polímeros se recupera entonces de la solución de mezcla de polímeros como se conoce comúnmente y se usa a escala industrial para la producción de caucho, por ejemplo, mediante arrastre con vapor de agua a una temperatura elevada, preferiblemente a aproximadamente 100 °C, seguida de una etapa de deshidratación común y 45 secado a temperaturas elevadas.

La mezcla de polímeros sin disolventes resultante preferiblemente puede tener una viscosidad Mooney en el intervalo de 35-80.

50 **EJEMPLOS**

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la invención y no deben interpretarse como una limitación de la presente invención. "Temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aproximadamente 20 °C. Todas las polimerizaciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno con exclusión de humedad y 55 oxígeno.

Métodos de pruebaCromatografía de exclusión por tamaños

- 5 El peso molecular y la distribución del peso molecular del polímero se midieron cada uno utilizando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) basada en patrones de poliestireno. Cada muestra de polímero (9 a 11 mg) se disolvió en tetrahidrofurano (10 ml) para formar una solución. La solución se filtró utilizando un filtro de 0,45 µm. Se introdujo una muestra de 100 µl en una columna GPC (sistema Hewlett Packard 1100 con columnas MIXED-B 3 PL gel de 10 µm). El detector de índice de refracción se utilizó como detector para analizar el peso molecular. El peso molecular
- 10 se calculó como poliestireno basándose en la calibración con los patrones de poliestireno EasiCal PS1 (Easy A y B) de Polymer Laboratories. Las cifras de peso molecular promedio en número (M_n), de peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular en el máximo del pico M_p se dan en base a los patrones de poliestireno. La distribución del peso molecular se expresa como la dispersidad $D = M_w/M_n$.

15 Análisis para medir la conversión de monómeros

- La conversión de monómeros se determinó midiendo la concentración de sólidos (TSC) de la solución de polímero al final de la polimerización. El contenido sólido máximo se obtiene al 100 % en peso de conversión del butadieno (m_{Bd}) y estireno (m_{St}) cargados para el polímero final por $TSC_{max} = (m_{Bd} + m_{St}) / (m_{Bd} + m_{St} + m_{agente\ polar} + m_{NBL} + m_{ciclohexano}) \times 100\%$. Se extrajo una muestra de solución de polímero de aproximadamente 1 g a aproximadamente
- 20 10 g, dependiendo de la conversión de monómero esperada, directamente del reactor en un matraz Erlenmeyer de 200 ml lleno de etanol (50 ml). El peso del matraz Erlenmeyer lleno se determinó antes del muestreo ("A") y después del muestreo ("B"). El polímero precipitado se eliminó del etanol por filtración en un filtro de papel pesado (papel de microfibras de fibra de vidrio, Φ 90 mm, MUNKTELL, peso "C"), se secó a 140 °C, utilizando un analizador de
- 25 humedad HR73 (Mettler-Toledo) hasta lograr una pérdida de masa inferior a 1 mg en 140 segundos. Finalmente, se realizó un segundo período de secado utilizando un apagado a una pérdida de masa inferior a 1 mg en 90 segundos para obtener la masa final "D" de la muestra seca en el filtro de papel. El contenido de polímero en la muestra se calculó como $TSC = (D-C)/(B-A) \times 100\%$. La conversión final del monómero se calculó como $TSC/TSC_{max} \times 100\%$.

30 Medición de la temperatura (de transición) vítrea T_g

La temperatura de transición vítrea se determinó utilizando un dispositivo DSC Q2000 (TA Instruments), como se describe en la norma ISO 11357-2 (1999) bajo las siguientes condiciones:

Peso:	10-12 mg aproximadamente;
Recipiente de muestra:	sartenes de alúmina convencionales;
Rango de temperatura:	(-140 a 80) °C;
Velocidad de calentamiento:	20 K/min;
Velocidad de enfriamiento:	enfriamiento libre;
Gas de purga:	20 ml de Ar/min;
Agente refrigerante:	nitrógeno líquido;
Método de evaluación:	método de inflexión.

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

RMN 1H

- 40 Los contenidos de vinilo y estireno total se midieron usando RMN 1H , siguiendo la norma ISO 21561-2005, usando un espectrómetro de RMN IBRUKER Avance (400 MHz) y una sonda dual de 5 mm. Se utilizó $CDCl_3/TMS$ como disolvente en una relación en peso del 0,05 %:99,95 %. Las secuencias de estireno (oligómeros de estireno) de más de 6 unidades de estireno basadas en las unidades totales de estireno (también referidas como la fracción del
- 45 bloque de estireno (BS) en %) se estimaron según lo recomendado por Tanaka et al., en Rubber Chem. and Techn. (1981), 54 (4), 685-91, es decir, se determinó la fracción de secuencias de estireno de más de 6 unidades utilizando la intensidad relativa de las señales protónicas de orto-fenilo que resonaron a más de 6,7 ppm. Esto se basa en el hallazgo de que las señales protónicas de orto-fenilo, protónicas de metino y protónicas de metileno cambian a un campo magnético más alto con un mayor grado de polimerización. Por lo tanto, un bloque de estireno se define
- 50 como una secuencia de estireno de más de 6 unidades.

Propiedades del compuesto vulcanizado

Las piezas de prueba se vulcanizaron con t95 a 160 °C para medir la $\tan \delta$ y la rigidez del compuesto E'.

5 **Factor de pérdida $\tan \delta$ y rigidez del compuesto E'**

El factor de pérdida $\tan \delta$ (también conocido como "tan d") y la rigidez del compuesto E' se midieron a 0 °C utilizando un espectrómetro dinámico Eplexor 150N/500N fabricado por Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Alemania) aplicando una tensión dinámica del 1 % a una frecuencia de 2 Hz.

10

Preparación de los polímeros**Polímeros de alto peso molecular A y B (lineales)**

15 Se utilizaron polímeros comerciales aleatorios de alto peso molecular que se caracterizan por las siguientes propiedades:

Polímero HMW	M _p *	M _n	M _w	CR	Cont. estireno	Cont. vinilo	Bloque de estireno	T _g
Unidad	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)	(%)	(%)	(%)	(%)	(°C)
Polímero A**	531.000	489.000	818.000	38	21,2	62,5	0	-23
Polímero B***	496.000	557.000	883.000	52	25	62	0	-19,5

* M_p de polímero de alto peso molecular no acoplado
 ** SSBR de alto peso molecular comprendido en SLR 4633 de grado extendido de aceite comercial.
 *** SSBR de alto peso molecular comprendido en SLR 4630 de grado comercial.

Polímero C de alto peso molecular (aleatorio, acoplado con TMS y modificado con NMP)

20

Se cargaron 19,597 kg de ciclohexano, 1999 g de butadieno, 693 g de estireno y 2,99 g de DTHFP en un reactor de 40 litros. Las impurezas en el sistema se valoraron mediante la adición gradual de n-butil litio, la adición de butil litio se detuvo cuando se reconoció el color amarillo de la solución de polímero. La mezcla de reacción se calentó hasta 40 °C (temperatura de inicio). Se cargaron 24,01 g de iniciador Li-(CH₂)(Me)₂Si-N-(C₄H₉)₂ en la solución de ciclohexano (concentración 0,3329 mmol/g) en el reactor para iniciar la polimerización. La temperatura aumentó de 40 a 75 °C en 25 minutos. La mezcla de polimerización se dejó reaccionar durante 90 minutos. Después de este tiempo, se añadieron 1,5 g de tetrametoxisilano (TMS) en solución de ciclohexano (0,7659 mmol/g). Después de 30 minutos, se añadieron 40,8 g de butadieno y poco después 0,9286 g de solución de NMP en ciclohexano (concentración: 8,25 mmol/g). Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, se añadieron 37 g de metanol para detener la solución. La solución de polímero se estabilizó con 3,45 g de estearilamina (0,13 phr) y 6,8 g de Irganox 1520 (0,25 phr).

El peso molecular se determinó mediante GPC con una calibración de poliestireno y se obtuvieron los siguientes resultados: peso molecular en el pico del polímero antes del acoplamiento de TMS, M_p = 520.000 g/mol, M_n = 514.500 g/mol, M_w = 984.000 g/mol, velocidad de acoplamiento = 42,1 % en peso. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ¹H: Contenido de estireno: 24,9 %, Contenido de vinilo: 61,4 %; Contenido de estireno en bloque: 0 %; T_g: -22,6.

Polímero D de bajo peso molecular (lineal, modificado con NMP)

40

Se cargaron 5256 g de ciclohexano, 24,6955 g de TMEDA y 44,31 g de n-butil litio (3,154 mmol/g) en un reactor de 10 l y se calentaron hasta una temperatura de inicio de la polimerización de 40 °C. Se cargaron 525 g de butadieno y 175,65 g de estireno (que corresponde a un peso molecular objetivo de 7,6 kg/mol) en el reactor durante 30 minutos. La temperatura de la mezcla de polimerización aumentó hasta 60 °C en 30 minutos. La mezcla de polimerización se dejó reaccionar durante 30 minutos adicionales a una temperatura constante de 60 °C. Después de este tiempo, primero se añadieron 37,73 g de butadieno y a continuación se añadieron 14,405 g de solución de NMP en ciclohexano (conc. 10,088 mmol/g). Después de 60 minutos de tiempo de reacción, la mezcla de polimerización se detuvo con metanol y se estabilizó mediante la adición de 0,25 phr de Irganox 1520.

45

El peso molecular se determinó por medio de GPC con una calibración de poliestireno y resultó ser $M_n = 7172$ g/mol, $M_w = 7757$ g/mol. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ^1H : Contenido de estireno: 25,6 %, Contenido de vinilo: 65,9 %.

5 Polímero E de bajo peso molecular (lineal, modificado con compuesto de sulfanilsilano)

Se cargaron 5345 g de ciclohexano, 142,632 g de DTHFP y 317,15 g de $\text{Li}-(\text{CH}_2)(\text{Me})_2\text{Si}-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0,42 mmol/g) en un reactor de 10 l y se calienta hasta una temperatura de inicio de la polimerización de 40 °C. Se cargaron 500,94 g de butadieno y 167,29 g de estireno (que corresponde a un peso molecular objetivo de 7,58 kg/mol) en el reactor durante 30 minutos. La temperatura de la mezcla de polimerización aumentó hasta 60 °C en 30 minutos. La mezcla de polimerización se dejó reaccionar durante 30 minutos adicionales a una temperatura constante de 60 °C. Después de este tiempo, primero se añadieron 36,01 g de butadieno y a continuación se añadió una solución de 41,929 g de $(\text{MeO})(\text{Me})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{C}(\text{Me})_3$ en ciclohexano (conc. 3,45 mmol/g, $M_w = 278,61$ g/mol). Después de 60 minutos de tiempo de reacción, la mezcla de polimerización se detuvo con metanol y se estabilizó mediante la adición de 0,25 phr de Irganox 1520.

El peso molecular se determinó por medio de GPC con una calibración de poliestireno y resultó ser: $M_n = 21335$ g/mol y $M_w = 18731$ g/mol. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ^1H : Contenido de estireno: 24,6 %, Contenido de vinilo: 65,4 %.

Polímero de bajo peso molecular F (poliestireno lineal)

Se cargaron 4468 g de ciclohexano, 58,14 g de DTHFP y 399 g de estireno en un reactor de 10 l y se calentaron hasta una temperatura de inicio de la polimerización de 40 °C. Las impurezas en el sistema se valoraron mediante la adición gradual de n-butil litio, y la adición de butil litio se detuvo cuando se reconoció el color amarillo de la solución de polímero. La polimerización se inició mediante la adición de 100,8 g de BuLi (3,13 mmol/g en ciclohexano, correspondiente a un peso molecular objetivo de 1,25 kg/mol) con una bureta.

La mezcla de polimerización se dejó reaccionar durante 60 minutos a una temperatura constante de 40 °C. Las cadenas poliméricas vivas se terminaron con metanol.

El peso molecular se determinó por medio de GPC con una calibración de poliestireno: $M_n = 1623$ g/mol y $M_w = 2111$ g/mol.

Polímero G de bajo peso molecular (acoplado con TMS, inventivo)

Se cargaron 20.555 g de ciclohexano, 12,893 g de TMEDA y 31,11 g de solución de butil litio en ciclohexano (3,1533 mmol/g) en un reactor de 10 l y se calentaron hasta una temperatura de inicio de la polimerización de 42 °C. Se cargaron 327 g de butadieno y 106,4 g de estireno (que corresponde a un peso molecular objetivo de 4,0 kg/mol) en el reactor durante 30 minutos. La temperatura de la mezcla de polimerización se mantuvo constante a 42 °C. La mezcla de polimerización se dejó reaccionar durante 30 minutos adicionales. Después de este tiempo, se añadieron 175,6 g de solución de TMS en ciclohexano (0,1626 mmol/g). Después de 60 minutos de tiempo de reacción, se añadieron 7 g de metanol. La solución de polímero se estabilizó con 0,88 g de Irganox 1520.

El peso molecular se determinó mediante GPC con una calibración de poliestireno. Se detectaron dos picos: Pico 1 (polímero lineal): $M_{p1} = 5928$ g/mol; Pico 2 (polímero acoplado): $M_{p2} = 18.858$ g/mol. M_n (referido a la distribución completa): 12.367 g/mol, $M_w = 16.910$ g/mol. Tasa de acoplamiento (CR) = 61,4 % (porción de polímero acoplado), $D = 1,36$. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ^1H : Contenido de estireno: 28,3 %, Contenido de vinilo: 63,6 %.

50 Polímero H de bajo peso molecular (acoplado con TMS, inventivo)

Se cargaron 20.212 g de ciclohexano, 1517 g de butadieno y 506,6 g de estireno y 33,4 g de DTHFP en un reactor de 10 l y se calentaron hasta una temperatura de inicio de la polimerización de 42 °C. Se añadieron 178,2 g de solución de butil litio en ciclohexano (conc. 3,1533 mmol/g) para comenzar la reacción de polimerización. Después de 60 minutos, se añadieron 21,4 g de TMS a la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de polímeros se mantuvo constante a 42 °C. Después de 40 minutos de reacción, se añadieron 36,01 g de metanol. La solución de polímero se estabilizó con 4,05 g de Irganox 1520.

El peso molecular se determinó mediante GPC con una calibración de poliestireno. Se detectaron dos picos: Pico 1 (polímero lineal): $M_{p1} = 5934$ g/mol; Pico 2 (polímero acoplado): $M_{p2} = 19.022$ g/mol. M_n (referido a toda la

distribución): 12.787 g/mol, $M_w = 17.030$ g/mol. Tasa de acoplamiento (porción de polímero acoplado) = 83 %, $D = 1,33$. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ^1H : Contenido de estireno: 25,2 %, Contenido de vinilo: 62,9 %.

5 Preparación de mezclas de polímeros mezclando las soluciones de polímeros

Las mezclas de polímeros de acuerdo con la presente invención se prepararon usando las soluciones de polímeros, como se describe anteriormente. Específicamente, las soluciones de polímeros correspondientes que se indican a continuación en la Tabla 1 se mezclaron para obtener una mezcla de polímeros. El polímero se recuperó de la solución a través de una arrastre con vapor de agua a 100 °C, se molió en pequeñas migas y se secó en un horno con circulación de aire a 70 °C durante 30 min. Finalmente, las migas de polímero se secaron en condiciones ambientales al aire hasta que el contenido de compuestos volátiles residuales se alcanzó por debajo del 0,75 %.

Tabla 1. Mezclas de polímeros preparadas según el "procedimiento de mezcla".

15

Polímero	A	B	C	D	E	F	G	H	Aceite TDAE
unidad	%	%	%	%	%	%	%	%	%
SSBR 1 (comp.)	77								23
SSBR 2 (comp.)		72,7							27,3
SSBR 3 (comp.)		80							20
SSBR 4 (comp.)	77			23					
SSBR 5 (comp.)	77				23				
SSBR 6 (comp.)		80				20			
SSBR 7 (inv.)	77						23		
SSBR 8 (inv.)		80						20	
SSBR 9 (inv.)			80					20	

Comp.-Comparativo

Inv.-Inventivo

20 Preparación *in situ* de mezclas de polímeros

SSBR10 (acoplamiento con SiCl_4 y TMS, inventivo)

Se cargaron 21.015 g de ciclohexano, 448 g de butadieno y 148,7 de estireno y 9,36 g de DTHFP en un reactor de 40 litros. Se añadieron 63,79 g de butil litio en ciclohexano (conc. 3,12 mmol/g, 199,9 mmol) con una bureta para comenzar la reacción de polimerización. La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 30 minutos a 45 °C. Después de este tiempo, se añadieron 43,3 g de solución de SiCl_4 en ciclohexano (conc. 1,026 mmol/g, 47,9 mmol) a la mezcla de reacción. El SiCl_4 se dejó reaccionar durante 20 minutos, entonces se formaron las cadenas acopladas de bajo peso molecular y se dejó una porción de cadenas vivas para la formación de las cadenas de polímero de alto peso molecular. Se añadieron 1713,7 g de butadieno y 568,7 g de butadieno en 40 minutos. Durante este tiempo la temperatura aumentó de 45 a 75 °C. Después de 30 minutos adicionales, se añadieron 2,632 g de TMS (conc. 0,5575 mmol/g, 1,463 mmol) (acoplamiento de cadenas de alto peso molecular). La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 20 minutos, entonces se añadieron 12,76 g de metanol para detener la reacción y se añadieron 5,77 g de Irganox 1520 para la estabilización.

35

El peso molecular del polímero final se midió con GPC, se pueden detectar tres picos (Pico 1: polímero acoplado de bajo peso molecular, Pico 2: polímero de alto peso molecular lineal, Pico 3: polímero de alto peso molecular acoplado): Pico 1 (bajo) peso molecular, con una tasa de acoplamiento del 100 %): $M_p = 18.600$ g/mol (como poliestireno), $M_w = 18.500$ g/mol, Pico de la porción 1: 19,9 %; Pico 2 (lineal de alto peso molecular): $M_p = 690.205$ g/mol (como poliestireno), Pico de la porción 2: 32,4 %; Pico 3 (alto peso molecular, acoplado, tasa de acoplamiento = 59,6 %); $M_p = 1.407.900$ g/mol (como poliestireno), Pico de la porción 3: 47,7 %; M_w (pico 2 + pico 3) = 1.311.000 g/mol. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ^1H para el polímero de bajo peso molecular (Pico 1): Contenido de estireno: 24,7 %, Contenido de vinilo: 63 %. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ^1H para el polímero final: Contenido de estireno: 24,7 %, Contenido de vinilo: 66,4 %. Contenido de bloque de estireno del polímero final: 1 %.

45

Se midió una temperatura de transición vítrea única de -17,6 °C (indicativo de la compatibilidad entre los polímeros que tienen una sola T_g).

SSBR11 (acoplamiento con SiCl₄ y TMS, inventivo)

- Se cargaron 20.988 g de ciclohexano, 661,4 g de butadieno y 219,7 de estireno y 11,053 g de DTHFP en un reactor de 40 litros. Se añadieron 94,14 g de butil litio en ciclohexano (conc. 3,12 mmol/g, 294 mmol) con una bureta para comenzar la reacción de polimerización. La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 30 minutos a 45 °C. Después de este tiempo, se añadieron 69,9 g de solución de SiCl₄ en ciclohexano (conc. 1,0279 mmol/g, 71,8 mmol) a la mezcla de reacción. El SiCl₄ se dejó reaccionar durante 20 minutos, entonces se formaron las cadenas acopladas de bajo peso molecular y se dejó una porción de cadenas vivas para la formación de las cadenas de polímero de alto peso molecular. Se añadieron 1497,21 g de butadieno y 469,5 g de butadieno en 40 minutos.
- 10 Durante este tiempo, la temperatura aumentó de 45 a 75 °C. Después de 30 minutos adicionales, se añadieron 2,3 g de TMS (conc. 0,5575 mmol/g, 1,281 mmol) (acoplamiento de cadenas de alto peso molecular). La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 20 minutos, entonces se añadieron 18,84 g de metanol para detener la reacción y se añadieron 5,76 g de Irganox 1520 para la estabilización.
- 15 El peso molecular del polímero final se midió con GPC, se pueden detectar tres picos (Pico 1: polímero acoplado de bajo peso molecular, Pico 2: polímero de alto peso molecular lineal, Pico 3: polímero de alto peso molecular acoplado): Pico 1 (bajo peso molecular, con una tasa de acoplamiento de 100%): M_p = 18.338 g/mol (como poliestireno), M_w = 18.200 g/mol; Pico de la porción 1: 28,9 %; Pico 2 (lineal de alto peso molecular): M_p = 513,598 g/mol (como poliestireno), Pico de la porción 2: 38,3 %; Pico 3 (alto peso molecular, acoplado, tasa de acoplamiento = 46,1 %); M_p = 1.361.800 g/mol (como poliestireno), Pico de la porción 3: 32,8 %, M_w (pico 2 + pico 3) = 937.000 g/mol. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ¹H para el polímero de bajo peso molecular (Pico 1): Contenido de estireno: 25,2 %, Contenido de vinilo: 61,9 %. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ¹H para el polímero final: Contenido de estireno: 24,8 %, Contenido de vinilo: 66,1 %. Contenido de bloque de estireno del polímero final: 1 %.
- 25 Se midió una temperatura de transición vítrea única de -18,2 °C (indicativo de la compatibilidad entre los polímeros que tienen una sola Tg).

SSBR12 (comparativo)

- 30 Se cargaron 19.793 g de ciclohexano, 1036 g de butadieno y 436,7 de estireno y 2,7285 g de DTHFP en un reactor de 40 litros. Se añadieron 15,69 g de butil litio en ciclohexano (conc. 3,1533 mmol/g, 49,5102 mmol) con una bureta para comenzar la reacción de polimerización. La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 30 minutos a 45 °C. Después de este tiempo, se añadieron 16,8 g de solución de SiCl₄ en ciclohexano (conc. 0,7813 mmol/g, 11,3088 mmol) a la mezcla de reacción. El SiCl₄ se dejó reaccionar durante 20 minutos, entonces se formaron las cadenas acopladas de bajo peso molecular y se dejó una porción de cadenas vivas para la formación de las cadenas de polímero de alto peso molecular. Se añadieron 863,8 g de butadieno y 367,63 g de butadieno en 40 minutos. Durante este tiempo, la temperatura aumentó de 45 a 75 °C. Después de 30 minutos adicionales, se añadieron 1,26 g de TMS (conc. 0,6858 mmol/g, 0,862 mmol) (acoplamiento de cadenas de alto peso molecular). La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 20 minutos, entonces se añadieron 3,11 g de metanol para detener la reacción de polimerización y se añadieron 5,43 g de Irganox 1520 para la estabilización.

- El peso molecular del polímero final se midió con GPC, se pueden detectar tres picos (Pico 1: polímero acoplado de bajo peso molecular, Pico 2: polímero de alto peso molecular lineal, Pico 3: polímero de alto peso molecular acoplado): Pico 1 (bajo peso molecular, pero fuera del intervalo reivindicado): M_p = 152,829 g/mol (como poliestireno), Pico de la porción 1: 28,7 %; Pico 2 (alto peso molecular lineal): M_p = 660,666 g/mol (como poliestireno)
- 45 Pico de la porción 2: 20,7 %; Pico 3 (alto peso molecular acoplado, tasa de acoplamiento = 71 %); M_p = 1.696.332 g/mol (como poliestireno), Pico de la porción 3: 50,6 %; M_w (pico 1 + pico 2 + pico 3) = 752.371 g/mol. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ¹H para el polímero de bajo peso molecular (Pico 1): Contenido de estireno: 29,9 %, Contenido de vinilo: 58,9 %. La siguiente microestructura del polímero se determinó con RMN ¹H para el polímero final (Pico 1): Contenido de estireno: 29,9 %, Contenido de vinilo: 58,9 %.
- 50 Contenido de estireno en bloque referido a todo el polímero: 1 %.
- Se midió una sola temperatura de transición vítrea de -19,3 °C.

- 55 Tabla 2. Resumen de los polímeros preparados con el procedimiento "in situ".

Polímero	M _{p1} *LMW	Porción P ₁	Sty LMW	Vinilo LMW	Mp2	Porción total polímero HMW	Tg
Unidad	g/mol	%	%	%	g/mol	%	°C

SSBR 10 (inv.)	18600	19,9	25	62	690205	80,1	-17,6
SSBR 11 (inv.)	18338	29	25	62	513598	71	-18,5
SSBR 12 (comp.)	152829	29,9	30	62	660666	70,1	-19,3

* Peso molecular en el pico del polímero de bajo peso molecular acoplado

Preparación de composiciones de polímeros y los correspondientes vulcanizados mediante composición/reticulación en 2 etapas

5

Las composiciones de polímeros se prepararon usando los polímeros de solución de estireno butadieno (SSBR) descritos anteriormente. Las composiciones de polímeros se combinaron mediante el amasado según las formulaciones que se muestran en la Tabla 1 en una receta de compuesto convencional de dos etapas con sílice como relleno en un mezclador de laboratorio interno que comprende un tipo de rotor Banbury con un volumen de cámara total de 370 cm³. Los reactivos utilizados son los siguientes:

10

Tabla 3: Formulaciones compuestas.

Mezcla:	Formulación		1	2	3	4
Fase	Comparación/Ejemplo		Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Ej. 1
1	Tipo SSBR:		SSBR1	SSBR4	SSBR5	SSBR7
	Cantidad ^(a)	phr	100	100	100	100
	Buna [®] cis 132-Schkopau ¹	phr	20	20	20	20
	Sílice (Ultrasil 7000GR) ²	phr *	77,42	77,40	77,40	77,40
	Silano (Si 75 [®]) ³	phr *	6,68	6,678	6,678	6,678
	Ácido esteárico ⁴	phr *	0,97	0,965	0,965	0,965
	Óxido de zinc ⁵	phr *	1,93	1,937	1,937	1,937
	Antioxidante (Dusantox [®] 6 PPD) ⁶	phr *	2,42	2,417	2,417	2,417
	Cera Antilux 654 ⁷	phr *	1,45	1,451	1,451	1,451
2	Azufre ⁸	phr *	1,3	1,3	1,3	1,3
	Acelerador (TBBS) ⁹	phr *	1,6	1,6	1,6	1,6
	Acelerador (DPG) ¹⁰	phr *	1,3	1,3	1,3	1,3

15 ^(a) Cantidad dada sin aceite extensor resp. polímero de bajo peso molecular;

* phr = partes por cien de caucho, en base al peso total de la solución de copolímero de estireno butadieno (SSBR sin aceite extensor) y alto contenido de 1,4-polibutadieno (Buna[®] cis 132-Schkopau);

¹ TrinseoDeutschland GmbH;

² Evonik Industries AG

³ Bis (trietoxisililpropil) disulfán, equivalentes de azufre por molécula: 2,35; Evonik Industries AG;

⁴ Cognis GmbH;

⁵ Grillo-Zinkoxid GmbH;

⁶ N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencenodiamina, Duslo, a.s.,

⁷ Cera protectora de la luz y el ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

⁸ Solvay AG;

⁹ N-terc-butil-2-benzotiazil-sulfenamida; Rhein Chemie Rheinau GmbH;

¹⁰ Difenilguanidina, Vulkacit DZ/EG-C, Lanxess AG

- 10 La primera etapa de mezcla se realizó con un grado de llenado del 72 % utilizando una temperatura inicial de 50 °C. Después de añadir la composición del polímero, la carga y todos los demás ingredientes descritos en las formulaciones para la etapa 1, se controla la velocidad del rotor del mezclador interno para alcanzar un intervalo de temperatura entre 145 °C-160 °C durante hasta 4 minutos, de modo que pueda ocurrir la reacción de silanización. El tiempo total de mezcla para la primera etapa es de 7 min. Después de descargar el compuesto, la mezcla se enfría y se almacena para relajarla antes de añadir el sistema de curado en la segunda etapa de mezcla.

La segunda etapa de mezcla se realizó en el mismo equipo utilizando un factor de llenado del 69 % a una temperatura inicial de 50 °C. El compuesto de la primera etapa de mezcla, el azufre como agente de vulcanización y los aceleradores DPG y TBBS se añadieron y se mezclaron durante un tiempo total de 3 min.

20 **Preparación de composiciones de polímeros y los correspondientes vulcanizados mediante composición/reticulación en 3 etapas**

Las composiciones de polímeros descritas en la Tabla 4 se prepararon con una receta de compuesto de tres etapas con sílice como relleno en un mezclador de laboratorio interno que comprende el tipo de rotor Banbury con un volumen de cámara total de 370 cm³.

Después de descargar el compuesto de la primera etapa, el compuesto se enfría y se almacena para relajarlo antes de añadir el sistema de curado en la segunda etapa de mezcla. Después de 16 horas, la segunda etapa de mezcla se realizó en el mismo equipo. En esta etapa, se añadieron ZnO y el antioxidante 6PPD. Los ingredientes de curación se añadieron en la tercera etapa de mezcla. Las cantidades detalladas para cada etapa de preparación de compuesto e ingredientes se presentan en la Tabla 4.

Los reactivos utilizados son los siguientes:

35 Tabla 4. Compuestos preparados según el procedimiento de composición/reticulación en 3 etapas

Mezcla	Formulación		5 (Comp. 4)	6 (Comp. 5)	7 (comp. 6)	8 (Ej. 2)	9 (Comp. 7)
1	SSBR.		SSBR 2	SSBR 3	SSBR 6	SSBR 11	SSBR12
	Cantidad (a)	phr	100	100	100	100	100
	CB29 (aceite extendido Nd-BR) ¹	phr	80	80	80	80	80
	SMR GP (Caucho Natural) ²	phr	40	40	40	40	40
	Sílice (7000GR Evonik) ³	phr	140	140	140	140	140
	Silano (Si 69®, Evonik) ⁴	phr	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
	N234 ⁵	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
	Ácido esteárico ⁶	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
	TDAE Viva Tec 500 ⁷	phr	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00

	Cera Struktol PE 97HM ⁸		2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
2	Antioxidante (Dusantox [®] 6PPD) ⁹	phr	6,82	6,82	6,82	6,82	6,82
	ZnO ¹⁰	phr	4,68	4,68	4,68	4,68	4,68
3	Azufre ¹¹	phr	1,91	1,91	1,91	1,91	1,91
	Renogran TBzTD-70 ¹²	phr	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38
	Acelerador (TBBS) ¹³	phr	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
	Richon PVI-OP ¹⁴	phr	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76

(a) Cantidad dada sin aceite extensor resp. polímero de bajo peso molecular;

¹ Lanxess GmbH;

² Malasia

5 ³ Evonik Industries AG

⁴ Bis (trietoxisililpropil) disulfán, equivalentes de azufre por molécula: 2,35; Evonik Industries AG;

⁵ Birla Group

⁶ Cognis GmbH;

⁷ Hansen & Rosenthal KG;

10 ⁸ Schill & Seilacher GmbH;

⁹ N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-1,4-bencenodiamina, Duslo, a.s., Cera protectora de la luz y el ozono, Rhein Chemie Rheinau GmbH

¹⁰ Grillo-Zinkoxid GmbH;

¹¹ Solvay AG;

15 ¹² Rhein Chemie GmbH;

¹³ N-terc-butil-2-benzotiazil-sulfenamida; Rhein Chemie Rheinau GmbH;

¹⁴ Dalian Richon Chem. Co. Ltd.

Los vulcanizados resultantes se investigaron con respecto a su rendimiento vulcanizado.

20 RESULTADOS

Las propiedades de los vulcanizados rellenos de sílice se muestran en las Tablas 5 y 6 para el SSBR extendido con un polímero de bajo peso molecular que se acopla de acuerdo con la invención. La nueva formulación inventiva 4 (Compuesto 4 preparado con SSBR7) muestra una reducción significativa en la rigidez E' del compuesto a 0 °C en combinación con una tan de delta a 0 °C que está al menos en el mismo intervalo o incluso mejorado en comparación con las formulaciones 1-3 que incluye las muestras de referencia de SSBR que comprenden aceite convencional de TDAE o SSBR lineal de bajo peso molecular (SSBR1, SSBR4 y SSBR5).

Tabla 5. Atributos clave de rendimiento de las composiciones de caucho reticulado.

Formulación	1	2	3	4
Comparación/Inventivo	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Ej. 1
	SSBR1	SSBR4	SSBR5	SSBR7
Viscosidad Mooney de la mezcla de polímero	80	66,9	63,5	56,8
Viscosidad Mooney del compuesto	102,9	125,7	102,3	116,7
Delta Mooney	22,9	58,8	38,8	59,9
E' a 0 °C [MPa]	12,973	18,207	15,352	13,672
tan δ a 0 °C	0,482	0,536	0,501	0,532
Caucho unido [%]	60,01	64,55	80,35	83,30

30

Tabla 6. Atributos clave de rendimiento de las composiciones de caucho reticulado.

Formulación	5	6	7	8	9
Comparación/Inventivo	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Ej. 2	Comp. 7
	SSBR 2	SSBR 3	SSBR6	SSBR 11	SSBR12

ES 2 721 274 T3

	Comp.	Comp.	Comp.	Inventivo	Comp.
Viscosidad Mooney de la mezcla de polímero	58,1	56,9	52,5	42,4	54,1
Viscosidad Mooney del compuesto	55,2	59,9	45,7	48,7	44
Delta Mooney	-2,9	0	-6,8	6,3	10,1
E' a 0 °C [MPa]	10,268	10,719	13,986	9,569	7,706
tan d a -10 °C	0,432	0,480	0,358	0,512	0,403
tan d a 0 °C	0,313	0,342	0,234	0,357	0,256
Caucho unido [%]	40,543	43,868		46,221	

Las propiedades de los vulcanizados rellenos de sílice preparados con la formulación del segundo compuesto se presentan en la Tabla 6 para los SSBR extendidos con el polímero de bajo peso molecular acoplado de acuerdo con la invención. También en este caso, el compuesto vulcanizado 8 (formulación 8, preparada de acuerdo con la invención con SSBR11) muestra una reducción significativa en la rigidez E' del compuesto a 0 °C en combinación con una tan de delta alta a 0 °C. Por lo tanto, los polímeros preparados de acuerdo con la invención muestran el mejor equilibrio de rendimiento de agarre en mojado y en nieve cuando se usan como un nuevo extensor para SSBR de alto peso molecular.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros, que comprende

- 5 (a) del 50 al 95 por ciento en peso de un primer polímero elastomérico,
 (b) del 5 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 40 por ciento en peso, más preferiblemente del 10 al 35 por ciento en peso, de un segundo polímero elastomérico;

en el que el primer polímero elastomérico es un polímero aleatorio y puede obtenerse mediante (I) polimerización
 10 aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un solvente orgánico y (II) opcionalmente el acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (I) por un agente de acoplamiento;

en el que el segundo polímero elastomérico se puede obtener mediante (i) polimerización aniónica de al menos un
 monómero de dieno conjugado y uno o más monómero(s) de α -olefina en presencia de un iniciador de la
 15 polimerización en un disolvente orgánico y (ii) el acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (i) por un agente de acoplamiento;

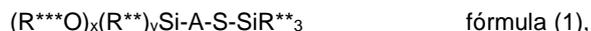
en el que el primer polímero elastomérico (a) tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 300.000 a
 2.000.000 g/mol y un peso molecular promedio en peso (M_w) de 300.000 a 4.000.000 g/mol;

20 en el que el segundo polímero elastomérico (b) tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 1000 a 80.000 g/mol, un peso molecular promedio en peso (M_w) en el intervalo de 1000-140.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 5000-90.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 2000-40.000 g/mol, y un peso molecular en el máximo del pico (M_p) en el intervalo de 2000 g/mol a 100.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 3000 a 70.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 4000 a 40.000 g/mol; y

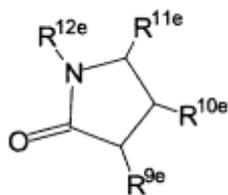
25 en el que las cantidades de los componentes (a) y (b) se basan en el peso total de la mezcla polimérica.

2. La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en LA que (III) los extremos de la cadena
 de polímeros del primer polímero elastomérico obtenido en (I) se modifican mediante la adición y reacción de al
 menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (1) o fórmula (12), como se define a continuación;

30



en la que cada uno de R^{**} se selecciona independientemente entre alquilo o alquilarilo C_1-C_{16} ; R^{***} se selecciona
 independientemente entre alquilo C_1-C_4 ; A se selecciona entre arilo C_6-C_{18} , alquilarilo C_7-C_{50} , alquilo C_1-C_{50} y
 35 dialquiléter C_2-C_{50} ; y opcionalmente R^{**} , R^{***} , o A puede estar sustituido independientemente con uno o más
 grupos, seleccionados entre alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , arilo C_6-C_{12} , alquilarilo C_7-C_{16} , di (hidrocarbil C_1-C_7) amino,
 bis (tri (alquil C_1-C_{12}) silil) amino, tris (hidrocarbil C_1-C_7) sililo y tialquilo C_1-C_{12} ; x es un número entero seleccionado
 entre 1, 2 y 3; y es un número entero seleccionado entre 0, 1 y 2; siempre que $x + y = 3$;



fórmula (12),

40

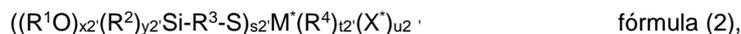
en la que R^{9e} , R^{10e} , R^{11e} y R^{12e} se selecciona cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_{16}), arilo (C_6-C_{16}) y aralquilo (C_7-C_{16}), preferiblemente R^{9e} , R^{10e} , R^{11e} son hidrógeno y R^{12e} es metilo.

45 3. La mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el compuesto representado por la fórmula (1) es $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-SiMe_2C(Me)_3$, $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiEt_3$, $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-Si(tBu)_3$, $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-Si(Bz)_3$ o $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_3-S-SiMe_2C(Me)_3$ y/o en la que el compuesto representado por la fórmula (12) es N-metil-2-pirrolidona.

50 4. La mezcla de polímeros de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la

tasa de acoplamiento del segundo polímero elastomérico es de al menos el 50 por ciento en peso, tal como de al menos el 60 por ciento en peso o del 80 por ciento en peso.

5. La mezcla de polímeros de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
 5 (III) los extremos de la cadena de polímero del primer polímero elastomérico obtenido en (I) y/o (iii) los extremos de la cadena de polímero del segundo polímero elastomérico obtenido en (i) se modifican mediante la adición y reacción de al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (2), como se define a continuación;

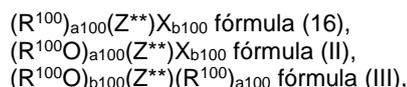


10

en la que M* es silicio o estaño; x2' es un número entero seleccionado entre 1, 2 y 3; y2' es un número entero seleccionado entre 0, 1 y 2; en el que x2' + y2' = 3; s2' es un número entero seleccionado entre 2, 3 y 4; t2' es un número entero seleccionado entre 0, 1 y 2;

- 15 u2' es un número entero seleccionado entre 0, 1 y 2; en el que s2' + t2' + u2' = 4; R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo (C₁-C₆); R² se selecciona independientemente entre alquilo (C₁-C₁₆), alquilarilo (C₇-C₁₆) y arilalquilo (C₇-C₁₆); R³ es al menos divalente y se selecciona independientemente entre alquilo (C₁-C₁₆), alquilarilalquilo (C₈-C₁₆), arilalquilo (C₇-C₁₆) y alquilarilo (C₇-C₁₆), y cada grupo puede estar sustituido con uno o más de los siguientes grupos: grupo amina terciario, un grupo sililo, grupo aralquilo (C₇-C₁₈) y grupo arilo (C₆-C₁₈); R⁴ se selecciona independientemente entre alquilo (C₁-C₁₆) y alquilarilo (C₇-C₁₆); X* se selecciona
 20 independientemente entre cloruro, bromuro y -OR⁵; en la que R⁵ se selecciona entre alquilo (C₁-C₁₆) y arilalquilo (C₇-C₁₆).

6. La mezcla de polímeros de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de acoplamiento es al menos un compuesto representado por cualquiera de la fórmula (16), fórmula (II) o
 25 fórmula (III), como se define a continuación;



30

en la que Z** es estaño o silicio; X_{b100} se selecciona independientemente entre cloro, bromo y yodo; R¹⁰⁰ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₂₀), arilo (C₆-C₁₆) y aralquilo (C₇-C₁₆); a100 es independientemente un número entero de 0 a 1 y b100 es independientemente un número entero de 3 a 4, siempre que a + b = 4.

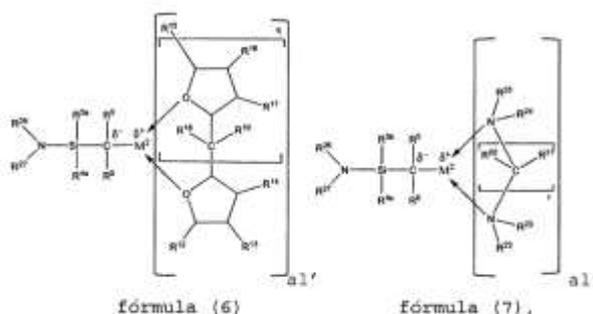
35

7. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de acoplamiento se selecciona del grupo que consiste en SiCl₄, Si(OCH₃)₄ y SnCl₄.

8. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el iniciador de la polimerización usado en (i) se selecciona del grupo que consiste en n-BuLi, sec-BuLi o terc-BuLi.

9. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el iniciador de la polimerización usado en (I) se selecciona del grupo que consiste en n-BuLi, sec-BuLi, terc-BuLi, Li-(CH₂)(Me)₂Si-N-(C₄H₉)₂, Li-(CH₂)(Me)₂Si-N-(C₂H₅)₂, un compuesto de fórmula (6) o fórmula (7), como se define a continuación, o un aducto de base de Lewis del mismo, y/o una de sus mezclas;

45



- en la que R^{3a} se selecciona independientemente entre -N(R²⁸)R²⁹, alquilo C₁-C₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo (C₇-C₁₈); R^{4a} se selecciona independientemente entre -N(R^{30a})R^{31a}, alquilo (C₁-C₁₈), arilo (C₆-C₁₈) y aralquilo (C₇-C₁₈); R⁵ y R⁶ se selecciona cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈; M² es litio; R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ se selecciona cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈; R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R^{30a} y R^{31a} se selecciona cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈; q se selecciona de un número entero de 1, 2, 3, 4 y 5; r se selecciona de un número entero de 1, 2 y 3; y a1' se selecciona de un número entero de 0 o 1; preferiblemente a1' es 1.
- 10 10. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- (10.a) el monómero de dieno conjugado se selecciona entre 1,3-butadieno, 2-alkil-1,3-butadieno, 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 y/o 1,3-ciclooctadieno, preferiblemente 1,3-butadieno, y/o 2-metil-1,3-butadieno; y/o
- (10.b) el monómero de α-olefina se selecciona entre estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α-metilestireno, estilbenceno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinilbencil dimetilamina, (4-vinilbencil) dimetil aminoetil éter, N,N-dimetilaminoetil estireno, N,N-bis-(trialquilil) aminoestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, divinilbenceno y/o sus mezclas; preferiblemente estireno, α-metilestireno y/o divinilbenceno; y/o
- (10.c) el primer polímero elastomérico (a) es un copolímero de estireno-butadieno y el segundo polímero elastomérico (b) es un copolímero de estireno-butadieno; y/o
- (10.d) el contenido de α-olefina del primer polímero elastomérico está en el intervalo del 10-50 % y el contenido de vinilo de la fracción de dieno de los copolímeros está en el intervalo del 10-70 %; y/o
- (10.e) el contenido de α-olefina del segundo polímero elastomérico está en el intervalo del 5-50 % y el contenido de vinilo de la fracción de dieno de los copolímeros está en el intervalo del 30-75 %; y/o
- (10.f) el grado de ramificación del segundo polímero elastomérico es más de 2.
11. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la polimerización aniónica (I) y/o (i) se realiza en presencia de al menos un aleatorizador, tal como ditetrahidrofurilpropano (DTHFP) y tetrametilenetilendiamina (TMEDA).
12. La mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además (c) del 0 al 13 por ciento en peso de uno o más aceites extensores, en el que las cantidades de los componentes (a), (b) y (c) son basan en el peso total de la mezcla de polímeros.
13. Una composición de polímeros no curada, que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y que opcionalmente comprende además uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en (i) componentes que se añaden o se forman como resultado del proceso de polimerización utilizado para preparar el primer y segundo polímeros elastoméricos; (ii) componentes que permanecen después de la eliminación del solvente del proceso de polimerización; y (iii) componentes que se añaden al polímero antes de completar el proceso de fabricación del polímero.
14. Un método para la preparación de la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende las siguientes etapas:
- preparar el primer polímero elastomérico mediante (I) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómero(s) de α-olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico y (II) acoplar opcionalmente las cadenas de polímero obtenidas en (I) por un agente de acoplamiento; y
- preparar el segundo polímero elastomérico mediante (i) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α-olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico y (ii) el acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (i) por un agente de acoplamiento;
- mezclar el primer y segundo polímero elastomérico y opcionalmente uno o más aceites extensores;
- eliminar de solvente y
- secar la mezcla polimérica resultante con calentamiento.
15. Un método para la preparación de la mezcla de polímeros de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende las siguientes etapas:
- preparar *in situ* la mezcla de polímeros mediante (i) polimerización aniónica de al menos un monómero de dieno

- conjugado y uno o más monómeros de α -olefina en presencia de un iniciador de la polimerización en un disolvente orgánico y (ii) acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (i) por un agente de acoplamiento, preparando así el segundo polímero elastomérico, y (I) la adición de al menos un monómero de dieno conjugado y uno o más monómeros de α -olefina y (II) opcionalmente el acoplamiento de las cadenas de polímero obtenidas en (II) por un agente de acoplamiento, preparando así el primer polímero elastomérico;
- 5 opcionalmente, mezclar uno o más aceites extensores con la mezcla de polímeros preparada *in situ*;
eliminar el solvente y
secar la mezcla polimérica resultante con calentamiento.
- 10 16. Una mezcla de polímeros que se puede obtener de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15.