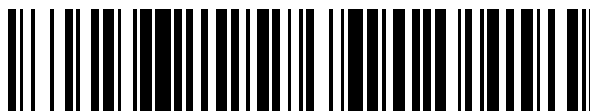


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 701**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/14** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

**C08C 19/20** (2006.01)

**C08C 19/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.01.2016 PCT/EP2016/050065**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16124340**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2016 E 16700041 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3253806**

54 Título: **Polímeros de dieno modificados que contienen heteroátomos**

30 Prioridad:

**06.02.2015 EP 15154135**

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

**18.10.2019**

73 Titular/es:

**ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Alte Heerstrasse 2  
41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

**KLOPPENBURG, HEIKE y  
RÜNZI, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 727 701 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

Polímeros de dieno modificados que contienen heteroátomos

5 La presente invención se refiere a polímeros de dieno modificados que contienen heteroátomos, a la producción de estos polímeros, a mezclas de caucho que comprenden estos cauchos de dieno modificados, y a su uso para la producción de vulcanizados de caucho, que sirven, en particular, para la producción de piezas moldeadas de caucho muy reforzadas y en la producción de neumáticos.

10 Las propiedades importantes deseables en las bandas de rodadura de neumáticos incluyen una buena adherencia en superficies secas y húmedas y una alta resistencia a la abrasión. Es muy difícil mejorar la resistencia al deslizamiento de un neumático sin empeorar simultáneamente la resistencia a la rodadura y la resistencia a la abrasión. Una baja resistencia a la rodadura es importante para un bajo consumo de combustible, y una alta resistencia a la abrasión es un factor crucial para una larga vida útil del neumático. La resistencia al deslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura de un banda de rodadura de un neumático dependen en gran medida de las propiedades dinámicas/mecánicas de los cauchos utilizados en la producción. Para disminuir la resistencia a la rodadura, se utilizan cauchos con una alta resiliencia a temperaturas elevadas (60 °C a 100 °C) para la banda de rodadura del neumático. Por otra parte, para reducir la resistencia al deslizamiento en húmedo, son ventajosos cauchos que posee un factor de amortiguación elevado a bajas temperaturas (0 °C a 23 °C) o una baja resiliencia en el intervalo de 0 °C a 23 °C. Para cumplir con este complejo perfil de requisitos, se utilizan mezclas de varios cauchos en la banda de rodadura. Se utilizan mezclas de uno o más cauchos que tienen una temperatura de transición vítrea relativamente alta, tales como caucho de estireno-butadieno, y uno o más cauchos que tienen una temperatura de transición vítrea relativamente baja, tales como polibutadieno con un alto contenido en 1,4-cis o un caucho de estireno-butadieno con un bajo contenido de estireno y un bajo contenido de vinilo o un polibutadieno preparado en solución y que tiene un contenido moderado de 1,4 cis y un bajo contenido de vinilo.

Existen procedimientos para la funcionalización en la cadena y en un extremo terminal de la cadena de polímeros de dieno. Un procedimiento de modificación de grupos terminales de polidienos emplea reactivos doblemente funcionalizados. Estos utilizan el grupo funcional polar para reaccionar con el polidieno y, utilizando un segundo grupo funcional polar de la molécula, interactúan con el material de carga, tal como se describe a modo de ejemplo en el documento WO 01/34658 o el documento US-A 6992147. Los procedimientos para introducir grupos funcionales al comienzo de cadenas poliméricas por medio de iniciadores de polimerización aniónicos funcionales se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 513 217 B1 y EP 0 675 140 B1 (iniciadores con un grupo hidroxilo protegido), el documento US 2008/0308204 A1 (iniciadores que contienen tioéter) y en los documentos US 5.792.820 y EP 0 590 490 B1 (amidas de metales alcalinos de aminas secundarias como iniciadores de la polimerización). Más particularmente, el documento EP 0 594 107 B1 describe el uso *in situ* de aminas secundarias como iniciadores de la polimerización funcionales, pero no describe la funcionalización de los extremos de la cadena de los polímeros. Además, se han desarrollado numerosos procedimientos para la introducción de grupos funcionales en un extremo de las cadenas poliméricas. Por ejemplo, el documento EP 0 180 141 A1 describe el uso de 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona o N-metilcaprolactama como reactivos de funcionalización. El uso de óxido de etileno y N-vinilpirrolidona es conocido por el documento EP 0 864 606 A1. Una serie de posibles reactivos de funcionalización adicionales se detallan en las patentes de Estados Unidos N° 4.906.706 y 4.417.029.

45 El documento EP 2 676 986 A1 se refiere al aumento de la viscosidad Mooney de forma gradual en la producción de polibutadieno de alto peso molecular que tiene más del 95% en peso de unidades cis-1,4 y menos del 1% en peso de unidades de 1,2-vinilo. Este documento se refiere también a un polibutadieno catalizado con neodimio de alto peso molecular obtenido mediante el procedimiento mencionado anteriormente; y a mezclas de cauchos que comprenden un polibutadieno.

50 El documento EP 2 644 610 A1 se refiere a un elastómero funcionalizado y a su uso en un neumático. El elastómero comprende el producto de reacción de un polímero elastomérico aniónico viviente y un terminador de la polimerización específico.

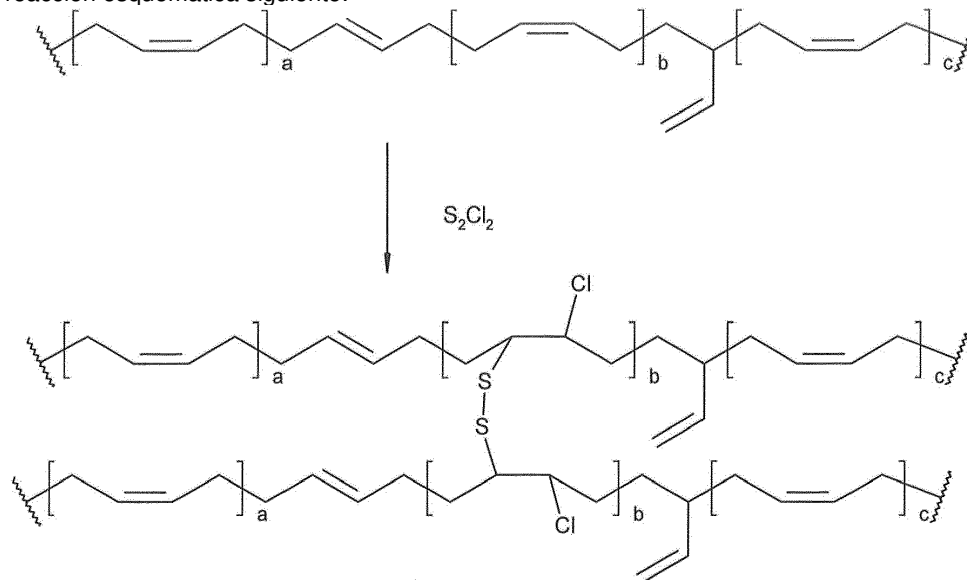
55 El documento EP 2 596 963 A1 A se refiere a un elastómero funcionalizado que comprende el producto de reacción de un polímero elastomérico aniónico viviente y un terminador de la polimerización específico. También se divulga una composición de caucho respectiva y un neumático que comprende dicha composición de caucho.

60 El documento WO 2012/092626 A1 describe un proceso para tratar un polímero que tiene una funcionalidad hidrolizable, comprendiendo el procedimiento: (i) proporcionar un polímero que tiene una funcionalidad hidrolizable y (ii.) introducir un agente estabilizante específico al polímero.

65 Los reactivos de funcionalización terminal utilizados hasta la fecha tienen considerables desventajas, que incluyen procedimientos de producción complicados e inestabilidad debido a su reactividad. Los procesos de funcionalización en la cadena se utilizan con menos frecuencia. Los reactivos de funcionalización utilizados para la funcionalización en la cadena de los cauchos incluyen, por ejemplo, dicloruro de diazofre, que conduce a un salto de viscosidad Mooney, tal como se describe a modo de ejemplo en el documento WO 2013/189947 A1. La expresión "aumento

gradual en la viscosidad Mooney" y expresiones similares, por ejemplo, "sometido a salto de viscosidad Mooney" o "salto de viscosidad Mooney", se refiere a técnicas para mejorar significativamente la viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100 °C) de los polímeros después de la polimerización y/o el grado de ramificación. El polímero se modifica normalmente con S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para ramificar el polímero por medio de una unión de puente de azufre según la ecuación de reacción esquemática siguiente:

5



El grado de ramificación o la viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100 °C) se aumenta en consecuencia. El esquema de reacción mostrado anteriormente describe, a modo de ejemplo, el "salto de viscosidad Mooney" para un copolímero de polibutadieno-estireno de alto contenido en cis. Esta reacción también se puede realizar en cualquier otro polímero que contenga dieno.

10

La modificación utiliza normalmente haluros de azufre, preferentemente dicloruro de diazufre, cloruro de azufre, bromuro de azufre, dicloruro de azufre, cloruro de tionilo, dibromuro de diazufre o bromuro de tionilo. Para evitar la formación de gel que puede ocurrir durante la reacción de "salto de viscosidad Mooney", se realiza una etapa adicional de tratamiento del polímero, después de la reacción de polimerización, con un agente de detención, tal como, por ejemplo, con ácidos grasos. El "salto de viscosidad Mooney" está limitado a modificaciones en la cadena con la incorporación de un puente de átomo de azufre entre cadenas poliméricas y un átomo de cloro en la cadena polimérica, que permite solo una ligera interacción entre el caucho y el material de carga.

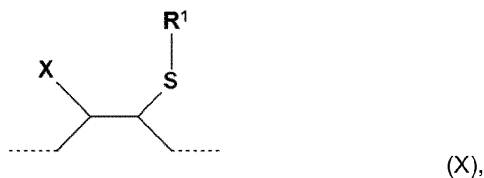
15

20

Un objeto de la presente invención es proporcionar un polímero de dieno modificado y un proceso para producir el mismo que evite las desventajas de los utilizados hasta la fecha. Sorprendentemente, las desventajas mencionadas anteriormente de los polímeros conocidos pueden evitarse ahora utilizando los polímeros de dieno modificados que contienen heteroátomos según la invención y el proceso para su fabricación.

25

Según la presente invención, se proporciona un polímero modificado que comprende una subestructura en la cadena según la fórmula (X)



30 y/o

una subestructura terminal en un extremo de la cadena según la fórmula (XI),



35

en las que

para la fórmula (X),

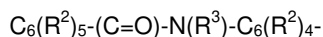
X es un halógeno, preferentemente, un halógeno seleccionado del grupo de Cl, Br e I, y para las fórmulas (X) y

40

(XI),

R<sup>1</sup> se selecciona de un grupo de

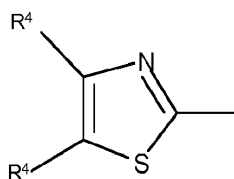
- 5 - un resto amida aromático de la fórmula (II)



(II)

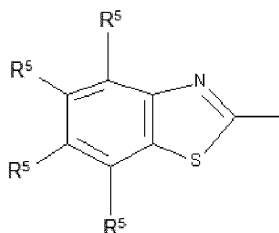
10 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

- 15 - un resto disulfuro de ditiázilo de la fórmula (III)



(III)

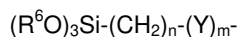
20 en la que R<sup>4</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un halógeno, nitro, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C, o forman conjuntamente el resto cíclico de la fórmula (IV);



(IV)

25 en la que R<sup>5</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

- 30 - un resto polisulfuro de bistrilcoxisililalquilo de fórmula (V)



(V)

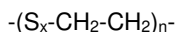
en la que

n es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

40 m es un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2;

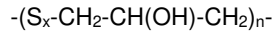
45 R<sup>6</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

Y es azufre, un grupo de la fórmula (VIa), (VIb), (VIc), (VI d) o (VIe)



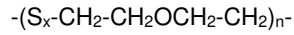
50

(VIa)



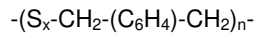
5

(VIb)

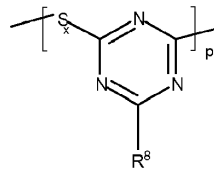


10

(VIc)



(VI d)



15

(VIe)

en las que

x es un número entero de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6;

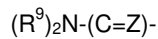
20

p es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

R<sup>8</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto fenoxi;

25

- un resto tiuram de la fórmula (VII)



30

(VII)

en la que

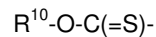
Z es azufre u oxígeno,

35

R<sup>9</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono;

40

- un resto ditioxantogenato según la fórmula (VIII)



45

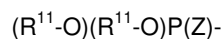
(VIII)

en la que

R<sup>10</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C,

50

- un resto fosfonato según la fórmula (IX)



55

(IX)

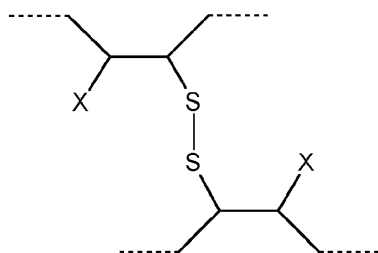
en la que

Z es un átomo de azufre u oxígeno,

5  $R^{11}$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C.

Además, el polímero modificado también puede comprender un puente de azufre entre cadenas poliméricas según la fórmula (XII)

10



(XII).

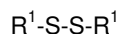
15

Y cuando el polímero modificado es un polímero de dieno o un copolímero de dieno obtenido mediante copolimerización de al menos un monómero de dieno conjugado o al menos un monómero de dieno conjugado con al menos un comonómero vinilaromático, por ejemplo, el polímero es preferentemente un polibutadieno o un copolímero de butadieno-estireno.

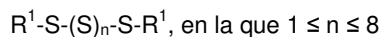
20

En otra forma de realización de la presente invención, se proporciona un proceso para producir un polímero modificado, así como el polímero modificado obtenido según el proceso, que comprende las etapas de hacer reaccionar un polímero de dieno con un compuesto orgánico sulfurado halogenado, formándose el compuesto orgánico sulfurado halogenado haciendo reaccionar un halógeno con un compuesto sulfurado con la fórmula general (I-a) y/o (I-b) y/o (I-c):

25



(I-a),



30

(I-b),



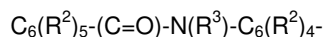
35

(I-c),

en las que  $R^1$  son idénticos o diferentes y se seleccionan de un grupo de

- un resto amida aromático de la fórmula (II)

40



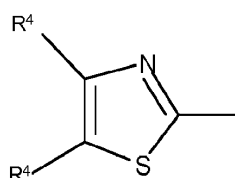
(II)

45

en la que  $R^2$  y  $R^3$  son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

- disulfuros de ditiázilo de la fórmula (III)

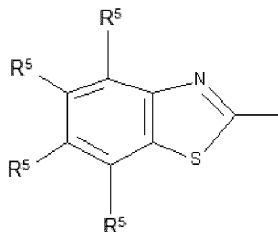
50



(III)

en la que  $R^4$  son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un halógeno, nitro, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C, o forman conjuntamente el resto cíclico de la fórmula (IV);

5



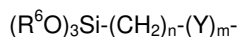
(IV)

en la que  $R^5$  son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

10

- un resto polisulfuro de bistrilcoxisililalquilo de fórmula (V)

15



(V)

en la que

20

n es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

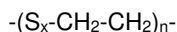
m es un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2;

25

$R^6$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

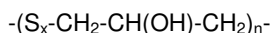
Y es azufre, un grupo de la fórmula (VIa), (VIb), (VIc), (VI d) o (VIe)

30



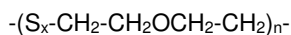
(VIa)

35



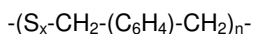
(VIb)

40

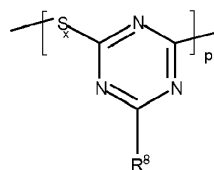


(VIc)

45



(VI d)



(VIe)

en las que

50

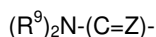
x es un número entero de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6;

p es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

5 R<sup>8</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto fenoxi;

- un resto tiuram de la fórmula (VII)

10



(VII)

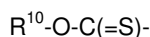
15 en la que

Z es azufre u oxígeno,

20 R<sup>9</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

- un resto ditióxantogenato según la fórmula (VIII)

25



(VIII)

en la que

30

R<sup>10</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C,

35 - un resto fosfonato según la fórmula (IX)



(IX)

40

en la que

Z es un átomo de azufre u oxígeno,

45 R<sup>11</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C.

50 El proceso puede comprender, en otra forma de realización, hacer reaccionar el polímero de dieno con un reactivo de funcionalización de salto de viscosidad Mooney, por ejemplo, cuando dicho reactivo sea un haluro de azufre, preferentemente dicloruro de diazufre, cloruro de azufre, bromuro de azufre, dicloruro de azufre, cloruro de tionilo, dibromuro de diazufre o bromuro de tionilo. Con el fin de evitar la formación de gel que puede producirse durante la reacción de "salto de viscosidad Mooney", se realiza una etapa adicional de tratamiento del polímero, después de la reacción de polimerización, con uno o más ácidos grasos.

55

En otra forma de realización de la invención, se proporciona una mezcla de caucho que comprende un caucho modificado tal como se proporciona anteriormente y uno o más de un auxiliar de caucho y/o al menos un caucho adicional diferente del caucho del polímero modificado. Los auxiliares de caucho generalmente mejoran las propiedades de procesamiento de las composiciones de caucho, o sirven para la reticulación de las composiciones de caucho, o mejoran las propiedades físicas de los vulcanizados producidos a partir de las composiciones de caucho de la invención para el uso específico previsto de los vulcanizados, o mejoran la interacción entre el caucho y el material de carga o sirven para acoplar el caucho al material de carga. Ejemplos de auxiliares de caucho son agentes de reticulación, por ejemplo, compuestos de azufre o compuestos donadores de azufre, y también aceleradores de la reacción, antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes frente a la luz, agentes antiozono, auxiliares de procesamiento, plastificantes, agentes de adherencia, agentes expansores, colorantes, pigmentos, ceras, diluyentes, ácidos orgánicos, silanos, retardantes, óxidos metálicos, aceites diluyentes, por ejemplo, aceite

65



DAE (extracto aromático destilado), aceite TDAE (extracto aromático destilado tratado), aceite MES (disolvente de extracción suave), aceite RAE (extracto aromático residual), aceite TRAE (extracto aromático residual tratado), aceites nafténicos y nafténicos pesados, y también activadores.

- 5 En otra forma de realización, se proporciona una mezcla de caucho que comprende el polímero modificado anterior y de 10 a 500 partes en peso de material de carga, con respecto a 100 partes en peso del polímero modificado.

10 El polímero de dieno del polímero modificado de la invención se prepara mediante reacción de polimerización, preferentemente, ya sea polimerización en solución aniónica o polimerización por medio de catalizadores de coordinación.

15 Los monómeros de dieno conjugado que se pueden utilizar son cualquier dieno conocido que se utiliza convencionalmente para la producción. Ejemplos que se pueden mencionar son: 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, piperileno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, preferentemente 1,3-butadieno e isopreno, y también mezclas de los mismos. En una forma de realización se utiliza 1,3-butadieno.

20 Ejemplos de monómeros vinilaromáticos que se pueden utilizar son estireno, o-, m- y/o p-metilestireno, p-terc-butilestireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno, trivinilbenceno y/o divinilnaftaleno. En una forma de realización se utiliza estireno.

En otra forma de realización de la invención, el polímero de dieno es un copolímero de estireno-butadieno.

25 En otra forma de realización de la invención, el contenido de monómeros vinilaromáticos copolimerizados en el polímero de dieno modificado es del 0 al 60% en peso, preferentemente del 15 al 45% en peso, y su contenido de dienos es del 40 al 100% en peso, preferentemente del 55 al 85% en peso, siendo el contenido de dienos con enlace 1,2 (contenido de vinilo) en los dienos del 0,5 al 95% en peso, preferentemente del 10 al 85% en peso, y la totalidad compuesta por monómeros vinilaromáticos y dienos copolimerizados da un total del 100%.

30 Los iniciadores para las reacciones de polimerización en solución aniónica son aquellos basados en metales alcalinos o en metales alcalinotérreos, siendo un ejemplo el n-butillitio. También es posible utilizar aleatorizadores y agentes de control conocidos para la microestructura del polímero, siendo ejemplos de los mismos terc-amilalcolato de potasio, terc-amilalcolato de sodio y terc-butoxióxetano. Las reacciones de polimerización en solución de este tipo son conocidas y se describen a modo de ejemplo por I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier 1989, páginas 113 - 131, y en *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Parte II (Pergamon Press Ltd., Oxford 1989), páginas 53-108.

35 Los catalizadores utilizados para la polimerización por medio de catalizadores de coordinación son preferentemente compuestos de metales de tierras raras, tales como los descritos, a modo de ejemplo, en el documento EP-B-011184 o el documento EP-A 1245600. También es posible utilizar cualquiera de los catalizadores Ziegler-Natta conocidos para la reacción de polimerización, por ejemplo aquellos basados en compuestos de titanio, cobalto, vanadio o níquel, o también basados en compuestos de metales de tierras raras. Los catalizadores de Ziegler-Natta mencionados se pueden utilizar individualmente o en una mezcla entre sí.

45 Es preferible utilizar catalizadores Ziegler-Natta basados en compuestos de metales de tierras raras, por ejemplo compuestos de cerio, lantano, praseodimio, gadolinio o neodimio, cuando estos son solubles en hidrocarburos. Es preferible utilizar, en particular, como catalizadores de Ziegler-Natta, las sales correspondientes de los metales de tierras raras, por ejemplo, carboxilatos de neodimio, en particular neodecanoato de neodimio, octanoato de neodimio, naftenato de neodimio, 2,2-dietilhexanoato de neodimio o 2,2-dietilheptanoato de neodimio, o bien las sales correspondientes de lantano o de praseodimio. Además, los catalizadores de Ziegler-Natta que se pueden utilizar también comprenden sistemas de catalizadores basados en metalocenos, por ejemplo los descritos en los documentos EP-A 1025136 y EP-A 1078939.

50 La reacción de polimerización puede tener lugar mediante procesos convencionales en una o más etapas y, respectivamente, por lotes o en continuo. Se da preferencia al procedimiento en continuo en una cascada de reactores compuesta por una pluralidad de reactores conectados en serie, preferentemente al menos 2, en particular de 2 a 5.

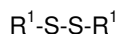
55 La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en un disolvente. Se da preferencia a disolventes apróticos inertes, por ejemplo, hidrocarburos parafínicos, tales como pentanos isómeros, hexanos, heptanos, octanos, decanos, 2,4-trimetilpentano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, o hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno o propilbenceno. Estos disolventes se pueden utilizar individualmente o en combinación. Se da preferencia al ciclohexano y al n-hexano. También es posible una mezcla de los mismos con disolventes polares. La reacción de polimerización se lleva a cabo preferentemente en presencia de los disolventes apróticos inertes mencionados anteriormente, opcionalmente mezclados con disolventes polares. La cantidad de disolvente para el proceso de la invención es generalmente de

1000 a 100 g, preferentemente de 500 a 150 g, con respecto a 100 g de la cantidad total de monómero utilizado. También es posible, por supuesto, que los monómeros utilizados se polimericen en ausencia de disolventes.

5 La temperatura de polimerización puede variar ampliamente y generalmente se encuentra en el intervalo de 0 °C a 200 °C, preferentemente de 40 °C a 130 °C. El tiempo de reacción también varía ampliamente de varios minutos a varias horas. La reacción de polimerización generalmente se lleva a cabo dentro de un período de aproximadamente 30 minutos hasta 8 horas, preferentemente de 1 a 4 horas. Puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a presión elevada (de 1 a 10 bar).

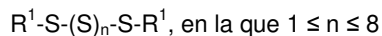
10 La polimerización de los monómeros insaturados puede llevarse a cabo preferentemente hasta la conversión completa de los monómeros utilizados. También es posible interrumpir la reacción de polimerización prematuramente según lo requieran las propiedades deseadas del polímero modificado, por ejemplo a aproximadamente el 80% de conversión de los monómeros. Después de la reacción de polimerización, el dieno no convertido puede eliminarse, si así se desea, por destilación a presión reducida, por ejemplo en una etapa ultrarrápida.

15 En otra etapa del proceso, los compuestos orgánicos sulfurados halogenados o, respectivamente, una mezcla de dichos compuestos, para su uso en la reacción de modificación se forman a partir de una reacción de halogenación de un compuesto sulfurado (denominados también en el presente documento compuestos orgánicos sulfurados) con la fórmula general (Ia) y/o (Ib) y/o (Ic):



(I-a),

25



(I-b),

30

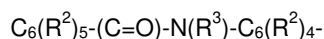


(I-c),

35

en las que  $R^1$  son idénticos o diferentes y se seleccionan de un grupo de

- un resto amida aromático de la fórmula (II)



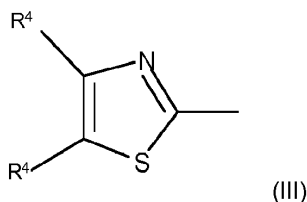
40

(II)

en la que  $R^2$  y  $R^3$  son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

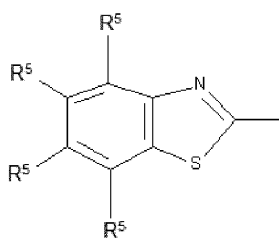
45

- un resto disulfuro de ditiázilo de la fórmula (III)



50

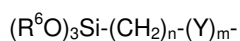
en la que  $R^4$  son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un halógeno, nitro, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C, o forman conjuntamente el resto cíclico de la fórmula (IV);



(IV)

en la que R<sup>5</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

- un resto polisulfuro de bistrialcoxisililalquilo de fórmula (V)



(V)

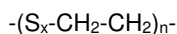
en la que

n es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

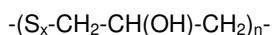
m es un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2;

R<sup>6</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

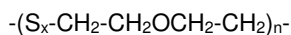
Y es azufre, un grupo de la fórmula (VIa), (VIb), (VIc), (VI d) o (VIe)



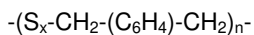
(VIa)



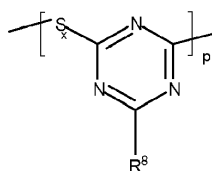
(VIb)



(VIc)



(VI d)



(VIe)

en las que

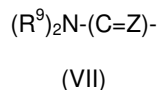
x es un número entero de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6;

p es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

R<sup>8</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16

átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto fenoxi;

- un resto tiuram de la fórmula (VII)



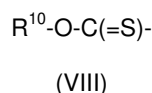
10 en la que

Z es azufre u oxígeno,

15  $R^9$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo,

o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

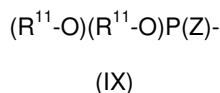
- un resto ditióxantogenato según la fórmula (VIII)



25 en la que

$R^{10}$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C,

- un resto fosfonato según la fórmula (IX)



35 en la que

Z es un átomo de azufre u oxígeno,

40  $R^{11}$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C.

45 Entre el grupo de los compuestos orgánicos sulfurados que se van a halogenar se encuentran, a modo de ejemplo, compuestos de disulfuro tales como disulfuro de di(benzotiazol-2-ilo) (Vulkacit® DM/C) o compuestos de disulfuro de tetrabenciltiuram (Perkacit® TBzTD) o compuestos de polisulfuro tales como polisulfuro de di(tiofosfonato de di-(2-etilhexilo)) (Rhenocure® SDT/S).

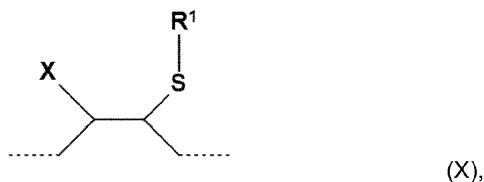
50 La reacción de halogenación de los compuestos orgánicos sulfurados se puede llevar a cabo utilizando varios halógenos conocidos, incluidos, entre otros, cloro, bromo, yodo u otros agentes de cloración conocidos por los expertos en la técnica, tales como tetracloruro de carbono, N-clorosuccimida, cloruro cianúrico, oxiclorigenato de fósforo, pentacloruro de fósforo, tricloruro de fósforo, cloruro de sulfurilo, cloruro de tionilo, cloruros de azufre tales como  $S_2Cl_2$ .

55 La reacción de halogenación se puede realizar con 0,05 a 10 equivalentes de halógeno, preferentemente con 0,5 a 5 equivalentes de halógeno, preferentemente con 0,7 a 2,1 equivalentes de halógeno, con respecto a los compuestos orgánicos sulfurados. El disolvente de reacción puede ser cualquier disolvente no prótico, tal como n-hexano, isohexanos, ciclohexanos o mezclas de los mismos, cualesquiera otros alcanos, compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno o xilenos, éteres tales como dietiléter o metil-t-butiléter. Los disolventes mencionados son ejemplos y no son limitantes. En una forma de realización, el disolvente de la reacción de halogenación se elige de forma que sea el mismo que el de la reacción de polimerización.

65 La reacción de halogenación se puede realizar a temperaturas de entre 0 °C y 100 °C, pero no se limita a estas temperaturas. En una forma de realización, la temperatura se elige de forma que sea aproximadamente la misma que la de la reacción de polimerización.

En otra etapa, la reacción de modificación según la invención se realiza cuando los compuestos orgánicos sulfurados halogenados y la mezcla de polimerización obtenida durante la reacción de polimerización se mezclan y reaccionan entre sí.

5 Mediante la reacción de modificación se forma un polímero modificado que tiene una subestructura en la cadena según la fórmula (X)



y/o

10 una subestructura terminal en un extremo de la cadena según la fórmula (XI),



15 en la que

para la fórmula (X), X es un halógeno, preferentemente un halógeno seleccionado del grupo de Cl, Br e I, y

20 para las fórmulas (X) y (XI),

R<sup>1</sup> es tal como se ha definido anteriormente.

25 La cantidad utilizada de los compuestos orgánicos sulfurados halogenados depende del grado deseado de modificación del material polimérico. Se prefiere que la relación de compuestos orgánicos sulfurados con respecto al polímero se encuentre en el intervalo de 0,05 a 10 phr, en particular de 0,25 a 5 phr, correspondiendo 1 phr a un gramo de sustancia con respecto a 100 gramos de polímero.

30 En la reacción de modificación es ventajoso que no estén presentes compuestos perjudiciales que puedan afectar adversamente a la reacción de modificación. Ejemplos de compuestos perjudiciales de este tipo son dióxido de carbono, oxígeno, agua, alcoholes y ácidos orgánicos e inorgánicos.

35 La reacción de modificación se puede llevar a cabo a temperaturas que corresponden aproximadamente a las temperaturas de la reacción de polimerización. Esto significa que la reacción de modificación se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 0 °C a 200 °C, preferentemente de 40 °C a 130 °C. La reacción de modificación también puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a presión elevada (de 1 a 10 bar).

La tiempo de la reacción de modificación puede variar ampliamente. En una forma de realización, el tiempo se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora.

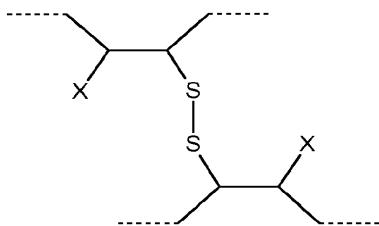
40 Los polímeros modificados resultantes de la reacción de modificación, en una forma de realización, se obtienen tratando la mezcla de reacción con reactivos terminadores que comprenden hidrógeno activo, por ejemplo, alcoholes o agua o mezclas apropiadas. Es ventajoso añadir antioxidantes a la mezcla de reacción antes de aislar el polímero modificado. El polímero modificado se aísla de forma convencional, por ejemplo, mediante destilación al vapor o floculación con un agente floculante adecuado, por ejemplo alcoholes. El polímero floculado se retira después, a modo de ejemplo, del medio resultante mediante centrifugación o extrusión. El disolvente residual y otros constituyentes volátiles pueden eliminarse del polímero aislado mediante calentamiento, opcionalmente a presión reducida o en una corriente de aire producida por un soplador.

50 El peso molecular de los polímeros modificados según la invención puede variar ampliamente. En una forma de realización, el peso molecular promedio en número del polímero modificado se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 2.000.000. El contenido de enlaces 1,2 (contenido de vinilo) es preferentemente del 0,3 al 1% en peso.

55 La reacción de modificación puede comprender además someter a un salto de viscosidad Mooney al polímero. El salto de viscosidad Mooney puede utilizar, como reactivo de salto de viscosidad Mooney, haluros de azufre, preferentemente dicloruro de diazufre, cloruro de azufre, bromuro de azufre, dicloruro de azufre, cloruro de tionilo, dibromuro de diazufre o bromuro de tionilo. Para evitar la formación de gel durante la reacción de salto de viscosidad Mooney, se realiza una etapa adicional de tratamiento del polímero, después de la reacción de polimerización, con uno o más ácidos grasos. En una forma de realización, el polímero modificado se somete a salto de viscosidad Mooney mediante reacción con S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, por lo que la viscosidad Mooney del polímero modificado aumenta con

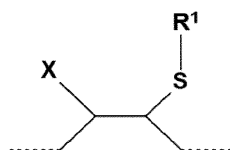
60

respecto al polímero sin dicha adición. Por medio de un salto de viscosidad Mooney se obtiene un polímero modificado sometido a salto de viscosidad Mooney que tiene una subestructura de puente de azufre entre cadenas poliméricas, según la fórmula (XII)



5 (XII)

y que además comprende una subestructura en la cadena según la fórmula (X)



(X),

10 y/o

una subestructura terminal en un extremo de cadena según la fórmula (XI),



(XI)

15

en la que

para las fórmulas (XII) y (X),

20

X es un halógeno, preferentemente, un halógeno seleccionado del grupo de Cl, Br e I, y

para las fórmulas (X) y (XI),

25

R<sup>1</sup> es tal como se ha definido anteriormente.

30

Como se apreciará, es posible en otra forma de realización de la invención realizar la reacción de modificación (es decir, la reacción entre los polímeros y los compuestos orgánicos sulfurados halogenados) directamente después de la polimerización sin necesidad de aislamiento ni de otro procesamiento de los reactantes, así como, opcionalmente, realizar un salto de viscosidad Mooney directamente sin necesidad de aislamiento ni de otro procesamiento de los polímeros modificados. Por lo tanto, la presente invención proporciona además un proceso para la producción de los polímeros modificados de la invención en el que los monómeros de dieno conjugado se polimerizan en presencia de disolventes apróticos orgánicos inertes (solución de polímero), y los polímeros resultantes de la reacción de polimerización se hacen reaccionar con compuestos orgánicos sulfurados halogenados que se añaden directamente a la solución de polímero. Y, en otra forma de realización, los polímeros modificados resultantes de la reacción de modificación se hacen reaccionar por salto de viscosidad Mooney con reactivos de funcionalización, por ejemplo, dicloruro de diazufre, que también se añaden directamente a la solución de polímero.

35

40

La cantidad de compuestos sulfurados halogenados que se va a utilizar puede variar ampliamente. En una forma de realización, se utilizan aproximadamente de 0,05 phr a 10 phr en peso por 100 partes en peso de todos los monómeros utilizados para la reacción de polimerización.

45

La cantidad de reactivo de funcionalización de salto de viscosidad Mooney que se utilizará puede variar ampliamente. En una forma de realización, se utilizan de aproximadamente 0,01 phr a 2 phr, preferentemente de 0,04 a 1 phr, en peso por 100 partes en peso de todos los monómeros utilizados para la reacción de polimerización.

50

Los polímeros modificados de la invención se pueden utilizar para la producción de mezclas de caucho, a su vez para la producción de vulcanizados, especialmente para la producción de neumáticos, especialmente bandas de rodadura de neumáticos, que tienen una resistencia a la rodadura particularmente baja junto con una alta resistencia al deslizamiento en húmedo y una alta resistencia a la abrasión, o capas de los mismos, o piezas moldeadas de caucho. Dichas mezclas de caucho comprenden preferentemente auxiliares de caucho (los ejemplos son componentes para la formación de materiales compuestos, materiales de carga, colorantes, pigmentos, ablandadores, productos químicos de caucho, auxiliares de procesamiento, aceites diluyentes y agentes de refuerzo) y/o uno o más cauchos adicionales. Las composiciones vulcanizables que comprenden dichas mezclas de

caucho comprenden preferentemente también al menos un sistema de reticulación, que comprende al menos un reticulante y, opcionalmente, uno o más aceleradores de la reticulación, o reactivos de vulcanización.

5 Las composiciones de caucho vulcanizable se pueden producir en un proceso de una etapa o de varias etapas, dándose preferencia a 2 a 3 etapas de mezclado. Por ejemplo, el azufre y el acelerador se pueden añadir en una etapa de mezclado aparte, por ejemplo en un rodillo, encontrándose las temperaturas preferidas en el intervalo de 30 a 90 °C. En una forma de realización, se proporciona un proceso para producir vulcanizados que comprende vulcanizar la composición vulcanizable, preferentemente en el transcurso de un proceso de conformación, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 200 °C, de forma más preferida de 120 °C a 190 °C y 10 de forma especialmente preferida de 130 °C a 180 °C.

Se da preferencia a la adición de azufre y acelerador en la última etapa de mezclado. Los ejemplos de equipos adecuados para la producción de las composiciones de caucho vulcanizables incluyen rodillos, amasadoras, mezclas internas o extrusoras de mezclado. Por lo tanto, la invención proporciona además composiciones de caucho 15 vulcanizables que comprenden los polímeros modificados.

Las composiciones de caucho vulcanizables de la invención también son adecuadas para la producción de piezas moldeadas, por ejemplo, para la producción de fundas para cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, cubiertas de rodillos, suelas de zapatos, anillos de juntas y elementos de amortiguación. Los 20 cauchos adicionales son, por ejemplo, caucho natural y cauchos sintéticos. Si están presentes, la cantidad de los mismos se encuentra preferentemente dentro del intervalo del 0,5 al 95%, preferentemente del 10 al 80% en peso, con respecto a la cantidad total de polímero presente en la mezcla. La cantidad de cauchos añadidos adicionalmente se rige de nuevo por el uso final respectivo de las mezclas de la invención.

25 A modo de ejemplo, se enumeran los cauchos sintéticos conocidos por la literatura. Estos comprenden, entre otros,

BR	polibutadieno
ABR	copolímeros de butadieno/acrilato de alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
IR	poliisopreno
E-SBR	copolímeros de estireno-butadieno que poseen un contenido de estireno del 1-60%, preferentemente del 20-50% en peso, preparados mediante polimerización en emulsión
35 S-SBR	copolímeros de estireno-butadieno que poseen un contenido de estireno del 1-60%, preferentemente del 15-45% en peso, preparados mediante polimerización en solución
IIR	copolímeros de isobutileno-isopreno
40 NBR	copolímeros de butadieno-acrilonitrilo que poseen un contenido de acrilonitrilo del 5 al 60%, preferentemente del 10 al 40% en peso
HNBR	caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado
45 EPDM	terpolímeros de etileno-propileno-dieno

y mezclas de los cauchos mencionados anteriormente. Para la producción de neumáticos para automóviles, son de interés particularmente caucho natural, E-SBR y S-SBR con una temperatura de transición vítrea superior a -60 °C, 50 caucho de polibutadieno que posee un alto contenido de cis (> 90%) y se ha preparado con catalizadores basados en Ni, Co, Ti o Nd, y caucho de polibutadieno que posee un contenido de vinilo de hasta el 80% y mezclas de los mismos.

Los materiales de carga útiles para las composiciones de caucho vulcanizable incluyen todos los materiales de carga conocidos que se utilizan en la industria del caucho. Estos incluyen materiales de carga activos e inactivos.

Se pueden mencionar a modo de ejemplo los siguientes:

60 sílices finamente divididas, producidas, por ejemplo, mediante precipitación de soluciones de silicatos o hidrólisis por llama de haluros de silicio que poseen áreas superficiales específicas de 5-1000, preferentemente de 20-400, m<sup>2</sup>/g (área superficial BET) y que tienen tamaños de partícula primaria de 10-400 nm. Las sílices también pueden estar presentes opcionalmente como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti;

65 silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicatos de metales alcalinotérreos tales como silicato de magnesio o silicato de calcio, que tienen áreas superficiales BET de 20-400 m<sup>2</sup>/g y diámetros de partícula primaria

de 10-400 nm;

silicatos naturales, tales como el caolín y otras sílices naturales;

5 fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, hebras) o microesferas de vidrio;

óxidos metálicos, tales como óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio;

10 carbonatos metálicos, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de cinc;

hidróxidos metálicos, por ejemplo hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio;

sulfatos metálicos, tales como sulfato de calcio, sulfato de bario;

15 negros de carbono: los negros de carbono que se utilizarán en el presente documento son negros de carbono producidos mediante el proceso de negro de lámpara, negro de canal, negro de horno, negro de gas, negro térmico, negro de acetileno o arco de luz y poseen áreas superficiales BET de 9 a 200 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, negros de carbono SAF, ISAF-LS, ISAF-HM, ISAF-LM, ISAF-HS, CF, SCF, HAF-LS, HAF, HAF-HS, FF-HS, SPF, XCF, FEF-LS, FEF, FEF-HS, GPF-HS, GPF, APF, SRF-LS, SRF-LM, SRF-HS, SRF-HM y MT, o negros de carbono  
20 ASTM N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 y N990; y/o

geles de caucho, especialmente los basados en BR, E-SBR y/o policloropreno que tienen tamaños de partícula de 5 a 1000 nm.

25 Los materiales de carga utilizados son preferentemente sílices finamente divididas y/o negros de carbono.

Los materiales de carga mencionados se pueden utilizar solos o en forma de mezcla. En una forma de realización preferida, las composiciones de caucho vulcanizable comprenden, como materiales de carga, una mezcla de  
30 materiales de carga de color claro, tales como sílices finamente divididas, y negros de carbono, siendo la relación de mezcla de materiales de carga de colores claros con respecto a negros de carbono de 0,01:1 a 50:1, preferentemente de 0,05:1 a 20:1.

Los materiales de carga se utilizan en el presente documento en cantidades en el intervalo de 10 a 500 partes en peso en base a 100 partes en peso de caucho. Se da preferencia al uso de 20 a 200 partes en peso.

La invención proporciona también el uso de los polímeros modificados de la invención para la producción de neumáticos y componentes de neumáticos, pelotas de golf y artículos técnicos de caucho, y también plásticos reforzados con caucho, por ejemplo plásticos ABS y plásticos HIPS. Si los polímeros modificados de la invención se  
40 utilizan en composiciones de caucho vulcanizables para la producción de neumáticos, es posible, entre otras cosas, discernir una disminución marcada de los factores de pérdida tan delta en la amortiguación dinámica y el barrido de amplitud, y también un aumento del efecto de rebote a 23 °C y 60 °C, y también un aumento de la dureza y de los módulos en el ensayo de tracción.

Aunque se ha descrito en el presente documento la forma de realización preferida de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos, debe entenderse que la invención no está limitada a esa forma de realización precisa, y que pueden realizarse otros diversos cambios y modificaciones en la misma por parte de un experto en la técnica sin apartarse del alcance o el espíritu de la invención. Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la  
50 invención sin ningún efecto limitante asociado.

## Ejemplos

### I. Polímeros

#### 55 **Ejemplo de la invención 1**

##### Preparación de Fx-PBR1

Preparación del reactivo de modificación N° 1: se dispersó Perkacit® TBzTD (109 g) en hexano seco (330 g) a  
60 50 °C. Se introduce gas cloro (17 g). La mezcla de reacción se agitó durante 30 min a 50 °C. Esto proporcionó una solución amarilla transparente. La cantidad necesaria para la funcionalización se cargó directamente desde esta solución a un reactor de polimerización con el cemento de polímero viviente siguiente.

Se cargan 71,4 kg de una solución de polímero viviente ("cemento") al 18,2% en condiciones inertes de nitrógeno seco en un reactor de acero de 160 l, que está equipado con un agitador, control de temperatura y una bureta. Para controlar la viscosidad Mooney del cemento, se transfirieron aproximadamente 300 g del cemento en atmósfera de



nitrógeno a un frasco de 1 l, se detuvieron brevemente con 100 g de etanol, se estabilizaron con 0,2 g de Irganox® 1520 y se secaron a 100 °C en un molino caliente para obtener una muestra sólida. Se encontró que la viscosidad Mooney resultante del cemento (ML 1 + 4 a 100 °C) era de 42,4 MU.

5 Se dispusieron 243 g del reactivo de modificación N° 1 en la bureta y se añadieron con mezclado a 58 °C al reactor. La mezcla de reacción se agita durante 30 min. Después, la mezcla se estabiliza con 0,2 phr de Irganox® 1520. La solución de polímero se somete a destilación por arrastre (pH 8-9) y el caucho se seca al vacío a 65 °C durante 48 horas hasta un nivel de humedad residual < 0,5% y se observó que presenta los siguientes datos analíticos: viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100 °C): 52,5 MU, relajación de tensión Mooney MSR 0,58; solución de viscosidad 10 200 mPas; y microestructura por FT-IR: 1,4-cis-BR: 97,7%, 1,4-trans-BR: 1,8%, 1,2-vinil-BR: 0,5%.

## Ejemplo de la invención 2

Preparación de Fx-PBR2

15 Preparación del reactivo de modificación N° 2: se dispersó Vulkacit® DM (50 g) en ciclohexano (400 g) a 50 °C. Se introdujo gas cloro (12,8 g) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 50 °C. Esto proporcionó una solución transparente. La cantidad necesaria para la funcionalización se cargó directamente desde esta solución a un reactor de polimerización con el cemento de polímero viviente siguiente.

20 Se cargaron 68,1 kg de cemento de solución de polímero viviente al 18,2% en un reactor de manera análoga al ejemplo 1. La viscosidad Mooney del cemento (ML 1 + 4 a 100 °C) era de 46,4 MU. Se añadieron 462 g del reactivo de modificación N° 2 a 63 °C, y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. La mezcla se estabilizó después con 0,2 phr de Irganox® 1520. La solución de polímero se sometió a destilación por arrastre (pH 8-9) y el caucho se secó al vacío a 65 °C durante 48 horas hasta un nivel de humedad residual < 0,5% y se observó que presentaba los siguientes datos analíticos:

25 Viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100 °C): 43,5 MU, relajación de tensión Mooney MSR 0,75; viscosidad de la solución 184 mPas; microestructura por FT-IR: 1,4-cis-BR: 97,7%, 1,4-trans-BR: 1,8%, 1,2-vinil-BR: 0,5%.

## 30 Ejemplo de referencia 3

Se cargan 71,4 kg de un cemento de solución de polímero viviente al 18,2% en un reactor de manera análoga al ejemplo 1 y se detienen brevemente mediante la adición de 300 g de isopropanol. El reactor se agitó durante 1 hora. 35 La viscosidad Mooney del cemento (ML 1 + 4 a 100 °C) era de 33,0 MU. Se añadieron 3,9 g de ácido láurico disuelto en 100 g de hexano y el reactor se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 26 g de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 60 °C, y la mezcla de reacción se agitó de nuevo durante 30 minutos. Después, la mezcla se estabilizó con la adición de 0,2 phr de Irganox® 1520. La solución de polímero se sometió a destilación por arrastre (pH 8-9) y el caucho se secó al vacío a 65 °C durante 48 horas hasta un nivel de humedad residual < 0,5% y se observó que presenta los siguientes datos analíticos:

40 Viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100 °C): 43,2 MU, relajación de tensión Mooney MSR 0,55; viscosidad de la solución 157 mPas.

## 45 Ejemplo de la invención 4

Preparación de Fx-PBR2 sometido a salto de viscosidad Mooney

Se disolvió 1 kg del NdBR funcionalizado del ejemplo 2 (Fx-PBR2) en 9 kg de hexano en atmósfera inerte. Se añadieron 0,20 phr de ácido láurico y la mezcla de reacción se calentó a 65 °C. Se añadieron lentamente 3 g de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron una mezcla de 0,5 phr de aceite de soja epoxidado (ESBO) y 0,5 phr de Vulkanox® 4020. El procedimiento se repitió una segunda vez y ambas soluciones se terminaron conjuntamente. El producto se precipitó en 60 l de etanol y se secó al vacío a 65 °C durante 48 horas a un nivel de humedad residual < 0,5% y se observó que presentaba los datos analíticos siguientes:

Viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100 °C): 65,7 MU, relajación de tensión Mooney MSR 0,42.

II: Ensayos de vulcanización

60 Se determinaron las propiedades siguientes en los vulcanizados según las normas establecidas:

- DIN 53505: dureza Shore A a 60 °C

65 - DIN 53512: resiliencia al rebote a 60 °C

- DIN 53504: ensayo de tracción con valores de tensión al 100% y 300% (S100 y S300)

5 - DIN53513: amortiguación dinámica por medio del equipo Eplexor: se utilizó el equipo Eplexor (Eplexor 500 N) de Gabo-Testanlagen GmbH, Ahlden, Alemania, para determinar las propiedades dinámicas (dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento  $E'$  en el intervalo de temperatura de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y también  $\tan \delta$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Los valores se determinaron según la norma DIN53513 a 10 Hz en tiras de Ares en el intervalo de temperatura de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de 1 K/min.

10 El procedimiento se utilizó para obtener las variables siguientes, estando la terminología del presente documento de acuerdo con la norma ASTM 5992-96:

$\tan \delta$  ( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): factor de pérdida ( $E''/E'$ ) a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

15  $\tan \delta$  ( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) es una medida de la pérdida de histéresis del neumático en condiciones de operación. A medida que disminuye  $\tan \delta$  ( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), disminuye la resistencia a la rodadura del neumático.

20 - DIN53513-1990: propiedades elásticas: se utilizó un sistema de ensayo de elastómero MTS (MTS Flex Test) de MTS para determinar las propiedades elásticas. Las mediciones se realizaron según la norma DIN53513-1990 en muestras cilíndricas (2 muestras cada una de  $20 \times 6\text{ mm}$ ) con una compresión total de 2 mm a una temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una frecuencia de medición de 1 Hz en el intervalo de barrido de amplitud del 0,1 al 40%.

El procedimiento se utilizó para obtener las variables siguientes, estando la terminología del presente documento de acuerdo con la norma ASTM 5992-96:

25  $G^*$  (15%): módulo dinámico al 15% de barrido de amplitud

$\tan \delta$  (máx): factor de pérdida máximo ( $G''/G'$ ) de todo el intervalo de medición a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

30  $\tan \delta$  (máx) es una medida de la pérdida de histéresis del neumático en condiciones de operación. A medida que disminuye  $\tan \delta$  (máx), disminuye la resistencia a la rodadura del neumático.

Comparación de parámetros de Mooney en polímeros de varios NdBR modificados según la invención y NdBR estándar

	Polímero ML (1 + 4) <sub>100 °C</sub> [MU]	MSR [MU s <sup>-1</sup> ]
Fx-PBR 1 (Ejemplo de la invención 1)	52,5	0,58
Fx-PBR 2 (Ejemplo de la invención 2)	43,5	0,75
Buna ® CB24 (Referencia)	43,7	0,62
Ejemplo de referencia 3	43,6	0,59
Ejemplo 4 (Ej. 2 + salto de viscosidad Mooney) (de la invención)	65,7	0,42

35

Se utilizaron en los compuestos las sustancias siguientes:

Denominación comercial	Productor
BUNA® CB 24 (Nd-polibutadieno)	Lanxess Deutschland GmbH
CORAX® N 326 (negro de carbono)	Evonic Degussa GmbH
VIVATEC® 500 (aceite)	Hansen und Rosenthal KG
ROTSIEGEL® CINC WHITE (óxido de cinc)	Grillo Zinkoxid GmbH
EDENOR® C 18 98-100 (ácido esteárico)	Caldic Deutschland GmbH
VULKANOX® 4020/LG (estabilizante)	Lanxess Deutschland GmbH
VULKANOX® HS/LG (estabilizante)	Lanxess Deutschland GmbH
VULKACIT® CZ/EGC (acelerador)	Lanxess Deutschland GmbH
RHENOGRAN® ES 90-65 (azufre)	RheinChemie Rheinau GmbH
TSR/RSS 3 DEFO 700 (caucho natural)	Natural Rubber Defo 700

## ES 2 727 701 T3

Todas las cantidades mencionadas a continuación se proporcionan en phr (partes por cien) de caucho. Se utilizaron las sustancias siguientes para los estudios de mezcla sobre NdBR modificado (Fx-PBR1 y 2), sobre el ejemplo de referencia 3 y sobre el NdBR estándar Buna® CB 24 con negro de carbono:

Caucho BR	100
CORAX® N 326	50
VIVATEC® 500	4
EDENOR® C 18 98-100	3
VULKANOX® 4020/LG	2
VULKANOX® HS/LG	3
ROTSIEGEL® CINC BLANCO	2
VULKACIT® CZ/EGC	1,4
RHENOGRAN® IS 90-65	2,72

- 5 Las siguientes son resultados comparativos para los materiales compuestos y vulcanizados de las mezclas de BR/negro de carbono.

Caucho utilizado	Buna ® CB24	Fx-PBR 1 Ejemplo 1	Fx-PBR 2 Ejemplo 2	Ejemplo de referencia 3
Material compuesto ML 1 + 4	56,8	58,6	64,7	56,8
Dureza [Shore A]	60,9	63,6	64,07	60,6
Rebote 60 °C [%]	64,5	67,5	67,5	60,23
Amplitud de barrido 60 °C 10 Hz (MTS)				
G* (15%) [MPa]	1,29	1,,29	1,34	1,23
tan δ (máx)	0,131	0,12	0,114	0,119
Amortiguación dinámica (Eplexor)				
tan δ (60 °C)	0,071	0,069	0,057	0,066
Ensayo de tracción				
S100 [MPa]	2,0	2,1	2,2	1,9
S300 [MPa]	7,8	8,1	8,6	7,5

- 10 Las siguientes sustancias se utilizaron para los estudios de mezcla de NdBR modificado (Fx-PBR2 y ejemplo 4) y en NdBR estándar Buna® CB 24 con caucho natural y negro de carbono:

BR	70
TSR/RSS 3 DEFO 700	30
CORAX® N 326	50
VIVATEC ® 500	4
EDENOR® C 18 98-100	3
VULKANOX® 4020/LG	2
VULKANOX® HS/LG	3
ZINKWEISS ROTSIEGEL	2
RHENOGRAN® IS 90-65	2,7
VULKACIT® CZ/EGC	1,4

- 15 Los siguientes son resultados comparativos para los materiales compuestos y vulcanizados de las mezclas de BR/negro de carbono.

	Buna® CB24	Ejemplo 2	Ejemplo 4
Material compuesto ML 1 + 4	61,2	62,5	71,3
Dureza [Shore A]	60,9	64,1	60,6
Rebote 60 °C [%]	66,0	67,3	67,5
Amplitud de barrido 60 °C 10 Hz (MTS)			
G* (15%) [MPa]	1,17	1,19	1,19
tan δ (max.)	0,129	0,129	0,121
Amortiguación dinámica (Eplexor)			
tan δ (60 °C)	0,065	0,061	0,056
Ensayo de tracción			
S300 [MPa]	8,9	9,0	9,,8

En los dos estudios de compuestos anteriores, los polímeros modificados de los ejemplos 1 y 2 de la invención y el polímero modificado y sometido a salto de viscosidad Mooney del ejemplo 4 de la invención muestran una mejor tendencia a la resistencia a la rodadura con respecto al caucho de referencia, que viene indicada por medio de una mayor resiliencia al rebote a 60 °C, una tan δ (máx) inferior en el barrido de amplitud 60 °C y para los ejemplos 2 y 4 también una tan δ (60 °C) inferior en la amortiguación dinámica en el Eplexor. Además, los ejemplos de la invención 1, 2 y 4 tienen un módulo S300 más alto en el ensayo de tracción a temperatura ambiente y un módulo dinámico G\* más alto a un barrido de amplitud del 15%, lo que indica una formación de red más fuerte debido al aumento de las interacciones entre el polímero y el material de carga.

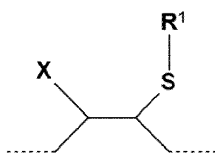
5

10

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de dieno modificado, que comprende:

5 una subestructura en la cadena según la fórmula (X)



(X),

y/o

10 una subestructura terminal en un extremo de la cadena según la fórmula (XI),



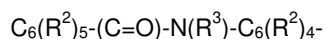
en las que

15 para la fórmula (X),

X es un halógeno, preferentemente, un halógeno seleccionado del grupo de Cl, Br e I, y para las fórmulas (X) y (XI),

20 R<sup>1</sup> se selecciona de un grupo de

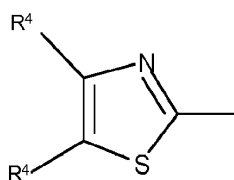
- un resto amida aromático de la fórmula (II)



(II)

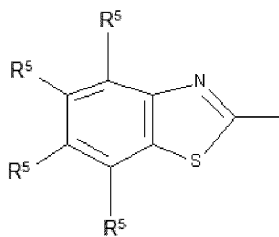
25 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

- un resto disulfuro de ditiázilo de la fórmula (III)



(III)

35 en la que R<sup>4</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un halógeno, nitro, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C, o forman conjuntamente el resto cíclico de la fórmula (IV);



(IV)

40 en la que R<sup>5</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de

45

5 a 8 átomos de C;

- un resto polisulfuro de bistrialcoxisililalquilo de fórmula (V)



en la que

10 n es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

m es un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2;

15  $R^6$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

20 Y es azufre, un grupo de la fórmula (VIa), (VIb), (VIc), (VI d) o (VIe)



en la que

40 x es un número entero de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6;

p es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

45  $R^8$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto fenoxi;

- un resto tiuram de la fórmula (VII)



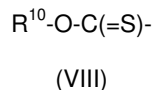
en la que

Z es azufre u oxígeno,

$R^9$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16

átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono;

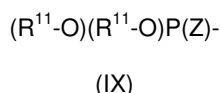
- un resto ditióxantogenato según la fórmula (VIII)



en la que

R<sup>10</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C,

- un resto fosfonato según la fórmula (IX)



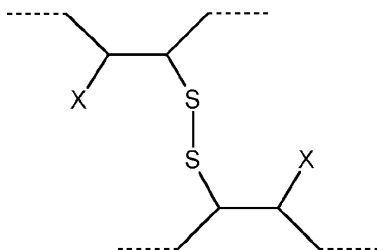
en la que

Z es un átomo de azufre u oxígeno,

R<sup>11</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C.

2. El polímero modificado según la reivindicación 1, que además comprende:

un puente de azufre entre cadenas poliméricas según la fórmula (XII)



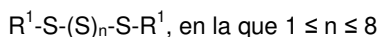
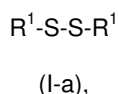
(XII).

3. El polímero modificado según la reivindicación 1 o 2, siendo el polímero un homopolímero de dieno o un copolímero de dieno obtenido mediante la copolimerización de monómeros de dieno conjugado o monómeros de dieno conjugado con comonómeros vinilaromáticos.

4. El polímero modificado según la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero es un polibutadieno o copolímero de polibutadieno-estireno.

5. Un proceso para producir un polímero modificado, que comprende las etapas de:

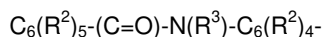
hacer reaccionar un polímero de dieno con al menos un compuesto orgánico sulfurado halogenado, en el que el compuesto orgánico sulfurado halogenado se forma haciendo reaccionar un halógeno con un compuesto sulfurado con la fórmula general (I-a) y/o (I-b) y/o (I-c):



(I-c),

en las que R<sup>1</sup> son idénticos o diferentes y se seleccionan de un grupo de

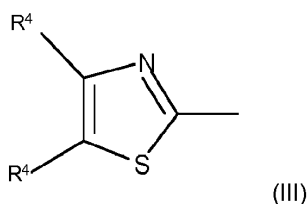
- un resto amida aromático de la fórmula (II)



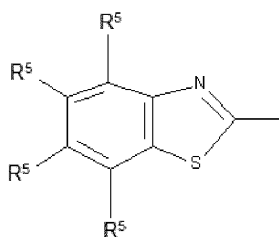
(II)

en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

- un resto disulfuro de ditiázilo de la fórmula (III)



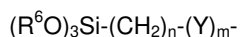
en la que R<sup>4</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, un halógeno, nitro, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C, o forman conjuntamente el resto cíclico de la fórmula (IV);



(IV)

en la que R<sup>5</sup> son idénticos o diferentes y son un resto hidrógeno, hidroxilo, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

- un resto polisulfuro de bistrilcoxisililalquilo de fórmula (V)



(V)

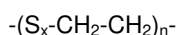
en la que

n es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

m es un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2;

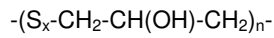
R<sup>6</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

Y es azufre, un grupo de la fórmula (VIa), (VIb), (VIc), (VI d) o (VIe)



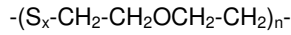


(VIa)



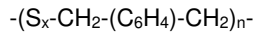
5

(VIb)



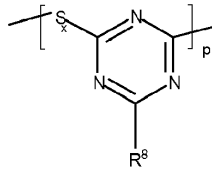
10

(VIc)



15

(VI d)



(VIe)

en las que

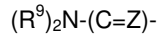
20 x es un número entero de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6;

p es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6;

25  $R^8$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto fenoxi;

- un resto tiuram de la fórmula (VII)

30



(VII)

en la que

35

Z es azufre u oxígeno,

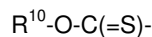
40  $R^9$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo,

40

o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C;

- un resto ditióxantogenato según la fórmula (VIII)

45



(VIII)

en la que

50

$R^{10}$  son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, un resto fenilo, o un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C,

55

- un resto fosfonato según la fórmula (IX)



(IX)

en la que

Z es un átomo de azufre u oxígeno,

5 R<sup>11</sup> son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, o un resto fenilo, un resto cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de C.

10 6. El proceso según la reivindicación 5, en el que el polímero de dieno se forma mediante la polimerización de al menos un monómero de dieno conjugado o al menos un monómero de dieno conjugado con al menos un comonómero vinilaromático.

15 7. El proceso según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, que comprende además:  
hacer reaccionar el polímero de dieno con un reactivo de funcionalización de salto de viscosidad Mooney.

20 8. El proceso según la reivindicación 7, en el que el reactivo de funcionalización de salto de viscosidad Mooney es S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

9. Un polímero modificado obtenido según el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 5, 6, 7 u 8.

10. Una mezcla de caucho, que comprende:

25 el polímero modificado según la reivindicación 1 o la reivindicación 2; y de 10 a 500 partes en peso de material de carga, con respecto a 100 partes en peso del polímero modificado.

11. Mezcla de caucho según la reivindicación 10, que comprende además:

30 uno o más de un auxiliar de caucho y/o  
al menos un caucho adicional diferente del polímero modificado.

12. Composición vulcanizable que comprende:

35 la mezcla de caucho según la reivindicación 10, y  
al menos un sistema de reticulación que comprende al menos un reticulante y opcionalmente uno o más aceleradores de la reticulación.

40 13. Un proceso para producir vulcanizados, que comprende:

vulcanizar la composición vulcanizable según la reivindicación 12.

45 14. El proceso según la reivindicación 13, en el que dicha etapa de vulcanización se realiza a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 200 °C, preferentemente de 120 °C a 190 °C.

15. Vulcanizados obtenidos mediante el proceso según la reivindicación 13 o 14.

50 16. Los vulcanizados según la reivindicación 15, conformándose dichos vulcanizados en forma de cuerpos conformados, de forma más preferida en forma de una correa de transmisión, de cubiertas de rodillos, de un sello, de una tapa, de un tapón, de una manguera, de revestimientos para suelos, de esteras o láminas de sellado, perfiles o membranas.

55 17. Los vulcanizados según la reivindicación 15, conformándose dichos vulcanizados en forma de neumáticos, bandas de rodadura de neumáticos o capas de los mismos.