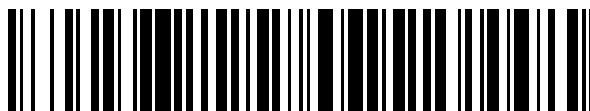


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 800**

51 Int. Cl.:

**C08F 12/26** (2006.01)  
**C08F 212/14** (2006.01)  
**C08F 236/10** (2006.01)  
**C08F 297/04** (2006.01)  
**C08L 9/06** (2006.01)  
**B60C 1/00** (2006.01)  
**C08F 230/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2017 PCT/EP2017/075262**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2018 WO18065494**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2017 E 17780384 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3341424**

54 Título: **Copolímeros elastoméricos a base de estireno funcionalizado con [bis(trihidrocarbilsilil) aminosilil] y su uso en la preparación de cauchos**

30 Prioridad:

**06.10.2016 EP 16461560**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.10.2019**

73 Titular/es:

**SYNTHOS DWORY 7 SPOLKA Z OGRANICZONA  
ODPOWIEDZIALNOSCIA SPOLKA JAWNA  
(100.0%)  
Ul. Chemikow 1  
32-600 Oswiecim, PL**

72 Inventor/es:

**JANOWSKI, BARTLOMIEJ;  
KOZAK, RADOSLAW;  
ROBAK, BARBARA;  
ROGOZA, JAROSLAW;  
WALENIA, MALGORZATA y  
WEDA, PAWEL**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

ES 2 727 800 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

Copolímeros elastoméricos a base de estireno funcionalizado con [bis (trihidrocarbilsilil) aminosilil] y su uso en la preparación de cauchos

5

La presente invención se refiere al uso de derivados de estireno específicos en la producción de un copolímero elastomérico. La invención se refiere además a métodos para producir un copolímero elastomérico y un copolímero elastomérico. Además, la invención se refiere a un método para preparar un caucho que comprende vulcanizar el copolímero elastomérico, y a un caucho según sea posible según el método. Además, la invención se refiere a una composición de caucho, un componente de neumático que comprende la composición de caucho y un neumático que comprende el componente de neumático.

10

**Antecedentes de la Invención**

Es importante que los copolímeros elastoméricos que se utilizan en neumáticos, mangueras, correas de transmisión de potencia y otros productos industriales tengan una buena compatibilidad con los rellenos, como el negro de humo y la sílice. Para lograr una interacción mejorada con los rellenos, dichos copolímeros elastoméricos pueden funcionalizarse con diversos compuestos, tales como aminas. También se ha reconocido que el negro de humo, cuando se emplea como relleno de refuerzo en compuestos de caucho, debe estar bien disperso en todo el caucho para mejorar varias propiedades físicas.

20

El documento EP 0 316 255 A1 describe un proceso para nivelación extrema de polidienos haciendo reaccionar un polidieno terminado en metal con un agente nivelador tal como un nitrilo halogenado, un compuesto heterocíclico aromático que contiene nitrógeno o un alquil benzoato. Además, el documento EP 0 316 255 A1 describe que ambos extremos de las cadenas de polidienos pueden cubrirse con grupos polares utilizando iniciadores funcionalizados, como amidas de litio.

25

El documento US 4.894.409 enseña una composición de caucho que comprende no menos del 20 % en peso de un polímero basado en dieno que contiene un grupo amino en un componente de caucho, y de 10 a 100 partes en peso de sílice como relleno con respecto a 100 partes en peso del componente de caucho.

30

El documento US 4.935.471 A describe métodos para sintetizar iniciadores de polimerización aniónicos vivos basados en compuestos N-heterocíclicos aromáticos tales como pirrol, imidazol, pirazol, pirazinilo, pirimidina, piridazinilo y derivados de fenantrolina y su uso en la producción de polibutadienos N-funcionalizados. Un enfoque similar se describe en los documentos US 6,515,087 B2, EP 0 590 491 A1 y WO 2011/076377 donde se usan aminas acíclicas y cíclicas en la preparación de los iniciadores de polimerización aniónicos activos y se utilizan en una etapa adicional en la síntesis de copolímeros de butadienoestireno di-N-funcionalizados.

35

La síntesis de polímeros de butadienoestireno di-N-funcionalizados también se describe en los documentos US 4.196.154 A, US 4.861.742 A y US 3.109.871 A. Sin embargo, en los procesos para su preparación, se utilizan arilmetil cetonas aminofuncionales y también sirven como agentes de terminación de funcionalización. Los métodos de N-modificación descritos anteriormente solo permiten la preparación de polidienos en los que la cadena de polímeros puede contener no más de dos fracciones con funcionalidad de amina.

40

Otro enfoque para preparar polímeros N-funcionalizados con un contenido diferente de grupos N-funcionales sería la incorporación de monómeros de estireno adecuados en la cadena del polímero, cuya adición controlada al sistema de reacción daría lugar a una amplia variedad de cauchos de estireno-butadieno con un contenido diferente de los grupos N-funcionales y, por lo tanto, exhibiendo una capacidad diferente para dispersar rellenos inorgánicos. El documento EP 1 792 892 A2 describe un método para la preparación de monómeros de estireno N-funcionalizados (mediante la reacción de una variedad de amidas de litio acíclicas y cíclicas con 1,3- o 1,4- divinilobenceno, 1,3-di(isopropileno)benceno o una mezcla de cloro-metilvinilbencenos isoméricos que se utilizan en una etapa adicional en la preparación de cauchos de copolímeros de butadienoestireno que contienen diferentes cantidades de grupos amino-funcionales.

50

De acuerdo con el documento US 6.627.722 B2, las unidades que contienen polímeros de un anillo vinilaromático sustituido con uno o dos grupos alquilenimina-alquilos, especialmente grupos pirrolidinilmetilos o hexametilenoetiliminometilos, pueden polimerizarse en copolímeros elastoméricos que tienen baja histéresis y buena compatibilidad con rellenos, tales como negro de humo y sílice. Se logran mejores ataduras de polímero debido a que los derivados de estireno mejoran la compatibilidad del caucho con los rellenos.

60

El documento EP 2 772 515 A1 enseña un polímero de dieno conjugado obtenido mediante polimerización de un componente monomérico que incluye un componente de dieno conjugado y un compuesto de vinilo que contiene silicio. El compuesto de vinilo que contiene silicio puede ser un estireno sustituido con sililo. Sin embargo, los compuestos de acuerdo con el documento EP 2 772 515 A1 son hidrolíticamente inestables en las condiciones de procesamiento típicas, comparar los derivados de N,N-bis(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> anilina descritos en Org. Lett. 2001, 3, 2729.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención fue superar las desventajas asociadas con la técnica anterior y proporcionar derivados de estireno funcionalizados cuya aplicación en la síntesis de polidienos conduzca a composiciones de polímeros modificados de cadena terminal y/o en cadena que tengan mejor afinidad con los dos rellenos típicos comúnmente aplicados en la producción de neumáticos, i.e., sílice y negro de humo. Los derivados de estireno funcionalizados también deberían ser hidrolíticamente más estables que los del documento EP 2 772 515 A1.

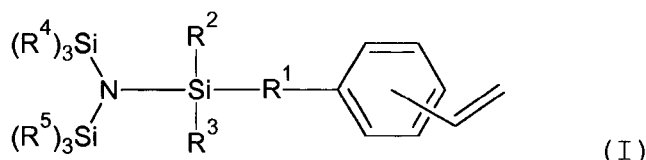
Este objetivo se logró mediante el uso de derivados de estireno [bis(trihidrocarbilo-silil)aminosilil]-funcionalizados de fórmula (I). Estos derivados de estireno se usan preferiblemente como comonómeros en la producción de copolímeros elastoméricos. Alternativamente, o adicionalmente, se usan preferiblemente en la preparación de iniciadores de polimerización.

### Resumen de la invención

Por consiguiente, la presente invención se refiere a derivados de estireno que pueden ser polimerizados en copolímeros elastoméricos que tienen buena compatibilidad con rellenos, tales como sílice y/o negro de humo. Los derivados de estireno de la presente invención se incorporan típicamente en el copolímero elastomérico al ser copolimerizados con uno o más monómeros de diolefina conjugada y opcionalmente (y preferiblemente) otros monómeros que son copolimerizables con los mismos, tales como monómeros vinilo-aromáticos. En cualquier caso, se logran propiedades de copolímero mejoradas porque los derivados de estireno de la presente invención mejoran la compatibilidad del caucho resultante con los tipos de rellenos que se usan típicamente en compuestos de caucho, tales como sílice y/o negro de humo.

La presente invención se refiere más específicamente a monómeros que son particularmente útiles para la copolimerización con monómeros de diolefina conjugada y opcionalmente monómeros vinilo-aromáticos, para producir copolímeros elastoméricos que tienen mejor compatibilidad con rellenos.

El monómero de la presente invención es un derivado de estireno de fórmula estructural (I)



donde R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en:

- 40 a) un enlace único;
- b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;
- c) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- d) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- 45 e) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
- f) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
- 50

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes, y cada R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representa independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono.

5 El compuesto de fórmula (I) es un derivado de estireno monomérico. El empleo de estos derivados de estireno funcionalizados (que contienen la fracción  $\{(R^5)_3Si\} \{(R^4)_3Si\} NSiR^3R^2- (R^1)-$  en su estructura) en la síntesis de polímeros SBR no solo aumenta la afinidad de los polímeros modificados a los rellenos comúnmente usados a través de interacciones no covalentes, pero también proporciona interacciones covalentes entre el polímero modificado y el relleno, en particular sílice, debido a la reactividad de la fracción  $\{(R^5)_3Si\} \{(R^4)_3Si\} NSiR^3R^2- (R^1)$ .

10 Sorprendentemente, se encontró que la preparación de compuestos de caucho a base de cauchos de estireno-butadieno modificados con una pequeña cantidad de derivado de estireno de fórmula (I) conduce a copolímeros que dan composiciones de caucho que tienen un 32 % mejor adherencia sobre mojado y un 27 % mejor resistencia a rodadura en comparación con los preparados a base de estireno no funcionalizado. Por lo tanto, los derivados de estireno de acuerdo con la presente invención se usan preferiblemente como comonómeros en la producción de copolímeros elastoméricos. Alternativamente, o adicionalmente, se usan preferiblemente en la preparación de iniciadores de polimerización.

20 Además, se encontró que los derivados de estireno sustituidos con bis(trimetilsilil)amino o bis(trimetilsilil)aminoalquilo descritos en el documento EP 2 772 515 A1 tienen un serio inconveniente, en la medida en que son hidrolíticamente inestables, debido a la alta reactividad del grupo  $(Me_3Si)_2NR$  con agua, particularmente en condiciones ácidas o básicas (comparar Org. Lett. 2001, 3, 2729). Por lo tanto, la hidrólisis de compuestos moleculares o macromoleculares que contienen, por ejemplo, la fracción  $(Me_3Si)_2N-R-$  conduce a la formación de  $Me_3OSiMe_3$ , con la restauración simultánea de grupos  $H_2N-R-$  libres que, en la composición del caucho final, pueden interactuar con el negro de humo solo mediante enlaces covalentes y con el sílice mediante enlaces de hidrógeno.

30 A diferencia de los derivados de estireno que contienen una fracción de bis(trimetilsilil)amina  $((R_3Si)_2N-R-)$ , véase, por ejemplo, el documento EP 2 772 515 A1, los compuestos empleados según la presente invención tienen un átomo de nitrógeno que está rodeado por tres grupos sililos,  $\{(R^5)_3Si\} \{(R^4)_3Si\} NSiR^3R^2- (R^1)-$ . Los derivados de estireno de la invención son, sorprendentemente, hidrolíticamente más estables (comparar Organometallic Chemistry 2002, 655, 115, enseñando derivados  $(RMe_2Si)_2NSiMe_3$  que fueron aislados por extracción de la capa orgánica con una solución acuosa de  $NH_4Cl$ ).

35 Además, cuando el derivado de estireno se incorpora en el copolímero elastomérico, como iniciador y/o como comonómero, incorporación de comonómero funcionalizado adicional y/o funcionalización omega, se puede reducir, o incluso se puede prescindir completamente.

40 Además, y en contraste con los polímeros funcionalizados con  $[(R_3Si)_2NR-]$ , cualquier hidrólisis parcial de grupos del tipo  $\{(R^5)_3Si\} \{(R^4)_3Si\} NSiR^3R^2- (R^1)-$  en un copolímero funcionalizado de acuerdo con la presente invención, a temperaturas elevadas, conducirá a la formación de grupos silanol reactivos  $(HOSiR^3R^2- (R^1)-)$ . Estos grupos son capaces de formar un enlace covalente estable con el relleno de sílice a través de una secuencia de enlace  $[(SiO_2)_3Si]-O-SiR^3R^2- (R^1)$ , por la reacción de condensación cruzada entre los grupos hidroxilo en la superficie de la sílice,  $[(SiO_2)_3Si]-OH$ , con polímero funcionalizado con  $HOSiR^3R^2- (R^1)$ , comparar J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16266 para derivados moleculares de trisililamina del tipo  $(RMe_2Si)_2NSiMe_2R^1$ , utilizados en la modificación de la superficie de MCM-41. Además, las fracciones  $\{(R^5)_3Si\} \{(R^4)_3Si\} NSiR^3R^2- (R^1)-$  restantes son capaces de interactuar con relleno de carbono (p.ej., negro de humo) a través de interacción no covalente.

50 Según un primer aspecto, la invención se refiere al uso del derivado de estireno de fórmula estructural (I) como se definió anteriormente, en la producción de un copolímero elastomérico. El uso según el primer aspecto es preferiblemente i) como comonómero, o ii) como derivado de sal de metal alcalino, como iniciador para la copolimerización, o iii) como comonómero y como derivado de sal de metal alcalino, como iniciador para la copolimerización.

55 De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para producir un copolímero elastomérico.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención se refiere a un copolímero elastomérico que comprende unidades de repetición que se derivan de

60 A) 20 % en peso a 99,95 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros de dieno (preferiblemente conjugados);

B) 0 % en peso a 60 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros vinilo-aromáticos; y

C) 0,05 % en peso a 50 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de fórmula (I).

5

Según un cuarto aspecto, la invención se refiere a un método para preparar un caucho que comprende vulcanizar el copolímero elastomérico de acuerdo con el tercer aspecto en presencia de uno o más agentes de vulcanización.

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

10

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

15 De acuerdo con un séptimo aspecto, la invención se refiere a un componente de neumático que comprende la composición de caucho de acuerdo con el sexto aspecto.

Finalmente, y de acuerdo con un aspecto ocho, la invención se refiere a un neumático que comprende el componente de neumático de acuerdo con el séptimo aspecto.

20

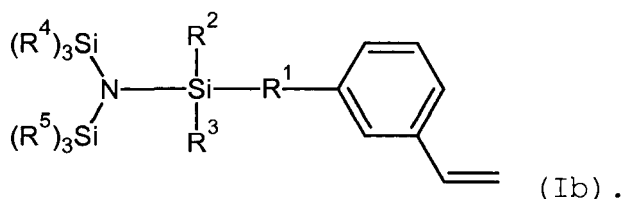
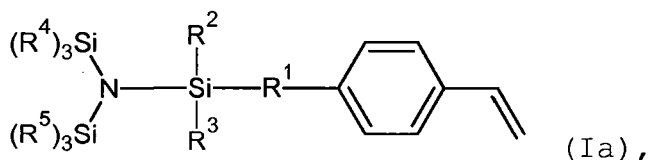
### Descripción detallada de la invención

#### El derivado de estireno.

25

El derivado de estireno como se usa de acuerdo con la presente invención es de fórmula (I). Preferiblemente, los dos sustituyentes en el anillo aromático están ubicados en la posición meta (es decir, en 1,3) o en posición para (es decir, en 1,4) entre sí, más preferiblemente en la posición para (1,4).

30 En una realización preferida, el derivado de estireno es un isómero para o meta, es decir, es de fórmula (Ia) o (Ib)



Además, se prefiere que el derivado de estireno de Fórmula (I) tenga R<sup>1</sup> seleccionado del grupo que consiste en:

35

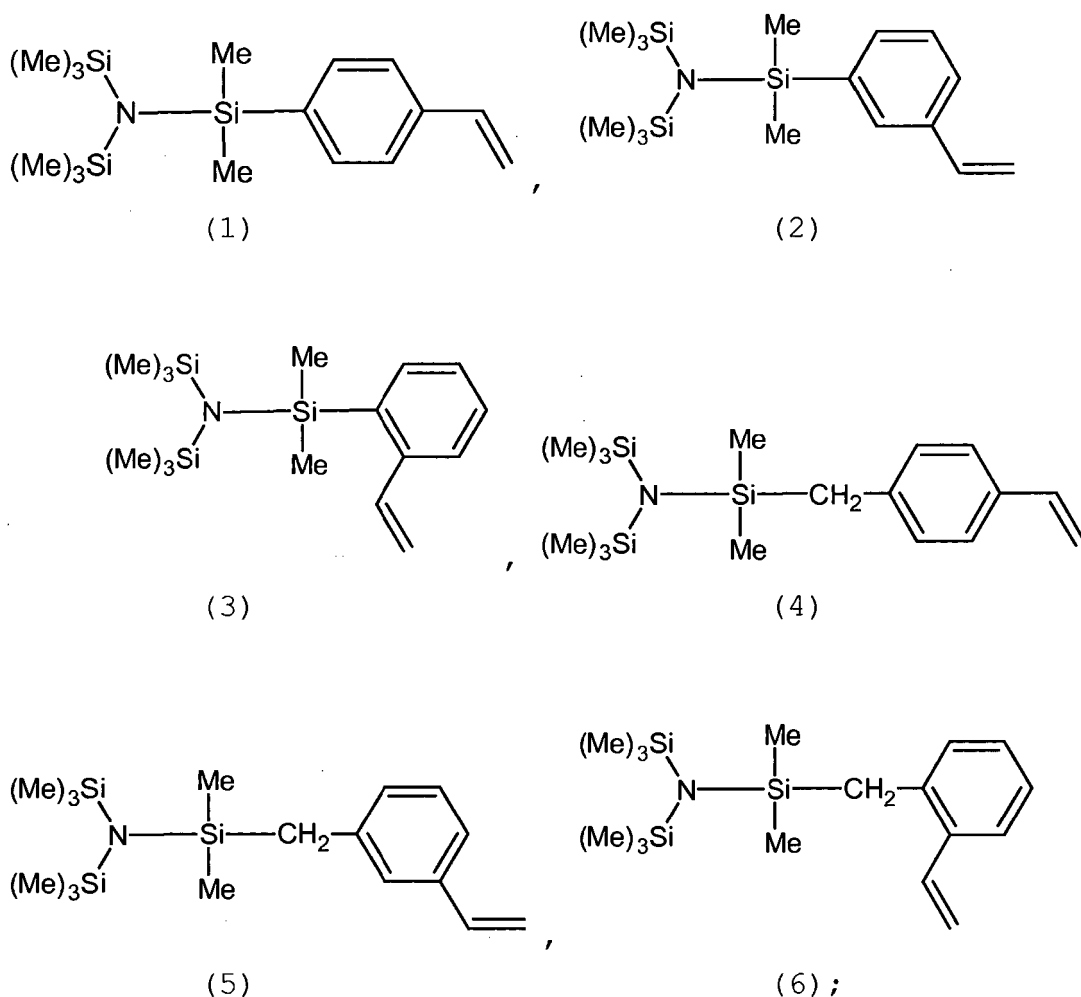
- a) un enlace único; y
- b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12.

Más preferiblemente, R<sup>1</sup> es b) (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 5, preferiblemente n representa un número entero de 1 a 3, en particular donde n es 1, es decir, R<sup>1</sup> es -(CH<sub>2</sub>)-. Sin embargo, es una realización más preferida en todos los aspectos de la invención que R<sup>1</sup> sea a) un enlace simple y b) un grupo -(CH<sub>2</sub>)-

40

Derivados de estireno ejemplares según el primer aspecto se seleccionan de una cualquiera de las fórmulas (1), (2), (3), (4) y (6)

45



más preferiblemente, el derivado de estireno de fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (2) y (5);

5 más preferiblemente, el derivado de estireno de fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (4) y (5);

El derivado de estireno de fórmula (I) se puede preparar, por ejemplo, mediante la reacción de un halogenosilano  $\{(R^5)_3Si\} \{(R^4)_3Si\} NSiR^3R^2X^1$ , donde  $X^1$  se selecciona entre átomos de cloro, bromo e yodo y  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son como se definieron anteriormente, con un compuesto de magnesio  $X^2-Mg-R^1-C_6H_4-CH = CH_2$ , donde  $X^2$  se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo, y  $R^1$  es como se definió anteriormente. Con respecto a la preparación del halogenosilano  $\{(R^5)_3Si\} \{(R^4)_3Si\} NSiR^3R^2-X^1$ , se hace referencia, por ejemplo, a J. Organomet. Chem. 556 (1998) 67-74, y US 3.253.008.

Otros detalles de los derivados de estireno de la invención y métodos para su preparación se describen en la solicitud titulada "[Bis(trihydrocarbylsilyl)aminosilyl]-functionalized styrene and a method for its preparation", referencia fiscal P103157, solicitud PCT no. PCT/EP2017/075251, archivada en la fecha par 2 adjunta.

Dicha solicitud titulada "[Bis(trihydrocarbylsilyl)aminosilyl]-functionalized styrene and a method for its preparation" reivindica la prioridad de la solicitud de patente europea EP16461559.3, presentada el 6 de octubre de 2016, que es también la fecha de presentación de la solicitud de patente europea EP16461560.1 (de la cual la presente solicitud reivindica prioridad).

Además, según la invención, se prefiere que  $R^2$  y  $R^3$  sean iguales o diferentes y representen  $CH_3$  o  $C_6H_5$ , y es más preferido que  $R^2$  y  $R^3$  sean iguales y representen  $CH_3$ . Es más preferido que  $R^4$  y  $R^5$  representen todos  $CH_3$ , más

preferiblemente el derivado de estireno es de Fórmula (4) o (5) arriba.

Por lo tanto, la presente invención, en particular, proporciona el uso de los siguientes estirenos [bis(trimetilsilil)amino]-funcionalizados:

5 N-(dimetil(4-vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina con la fórmula (4), y

N-(dimetil(3-vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina con la fórmula (5).

10 Además, según el primer aspecto, se prefiere que el copolímero comprenda, además de unidades derivadas del derivado de estireno de fórmula (I), unidades derivadas de uno o más monómeros de dieno, y, opcionalmente, unidades derivadas de uno o más monómeros aromáticos de vinilo. Preferiblemente, el monómero de dieno es un monómero de dieno conjugado.

15 Los derivados de estireno de fórmula (I) se pueden usar como sustratos comonoméricos para obtener cauchos de estireno-butadieno con propiedades fisicoquímicas únicas. Por lo tanto, la invención también se refiere al uso del derivado de estireno de fórmula (I) en la preparación de un copolímero del mismo.

Preferiblemente, el copolímero comprende unidades de repetición que se derivan de

20

A) 20 % en peso a 99,95 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros de dieno;

B) 0 % en peso a 60 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros vinilo-aromáticos; y

25 C) 0,05 % en peso a 50 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de fórmula (I) arriba.

Alternativamente, el derivado de estireno de fórmula (I) es usado en la preparación de un iniciador de polimerización.

En esta realización, se utiliza un derivado de sal de metal alcalino del derivado de estireno de fórmula (I) como

30

iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugado y opcionalmente ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo, y el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio.

En una realización preferida, el derivado de estireno de fórmula (I) se usa como comonomero. Preferiblemente, el

derivado de estireno de fórmula (I) se usa como x) comonomero y como y) derivado de sal de metal alcalino del

35

derivado de estireno de fórmula (I), como iniciador para la copolimerización.

Según el segundo aspecto, la invención se refiere a un método para producir un copolímero elastomérico que comprende someter i) uno o más monómeros de dieno, ii) opcionalmente uno o más monómeros aromáticos de

vinilo y iii) uno o más derivados de estireno de fórmula (I) a condiciones de polimerización aniónica. Preferiblemente,

40

el monómero de dieno es un monómero de dieno conjugado.

El derivado de estireno de esta invención puede ser copolimerizado en prácticamente cualquier tipo de caucho sintético. Preferiblemente, el derivado de estireno se copolimerizará con al menos un monómero de diolefina conjugada, tal como 1,3-butadieno o isopreno.

45

En una realización preferida del segundo aspecto, la invención se refiere a un proceso para la preparación de un componente de copolímero que comprende copolímero acoplado y copolímero modificado terminalmente, proceso que comprende los siguientes pasos:

50 (1) proporcionar un componente iniciador que comprende uno o más derivados de sales de metales alcalinos de un derivado de estireno de fórmula (I) anterior;

(2) contactar con un componente monomérico que comprende

55 i) uno o más monómeros de dieno conjugado y

ii) opcionalmente uno o más monómeros aromáticos de vinilo con el componente iniciador, para iniciar copolimerización aniónica;

(3) continuar la copolimerización, para dar como resultado un copolímero;

60

(4) opcionalmente, continuar la copolimerización del copolímero, en presencia de uno o más monómeros funcionalizados, para dar como resultado un copolímero funcionalizado;

(5) acoplar una parte del copolímero del paso (3) o el copolímero funcionalizado del paso (4) con uno o más agentes de acoplamiento, para dar como resultado un copolímero acoplado; y

(6) modificar terminalmente una parte del copolímero del paso (3) o el copolímero funcionalizado del paso (4) con uno o más agentes modificadores terminales, para dar como resultado un copolímero modificado terminalmente, preferiblemente donde el componente monomérico en el paso (2) comprende uno o más derivados de estireno de fórmula (I).

En una realización preferida adicional del segundo aspecto, la invención se refiere a un proceso para producir un copolímero elastomérico que comprende someter i) uno o más monómeros de dieno, ii) opcionalmente uno o más monómeros aromáticos de vinilo, y iii) uno o más derivados de estireno de fórmula (I) anterior, a condiciones de polimerización aniónica. Preferiblemente, las condiciones de polimerización aniónica incluyen iniciar la polimerización con un derivado de sal de metal alcalino del derivado de estireno de fórmula (I).

Típicamente, se incluirá en la polimerización de 0,05 % a 50 % (en peso de monómeros) del derivado de estireno de fórmula (I). Más típicamente, del 0,2 % al 10 % (en peso de monómeros) del derivado de estireno de fórmula (I) se incluirá en el copolímero elastomérico. Normalmente, ya se pueden obtener buenos resultados al incluir del 0,3 % al 5 % (en peso de monómeros) del derivado de estireno de fórmula (I) en el copolímero elastomérico. Típicamente, se prefiere incorporar 0,5 % a 2 % (en peso de monómeros) del monómero funcionalizado de fórmula (I) en el copolímero elastomérico.

Al menos un monómero aromático de vinilo también puede incluirse en la polimerización. En los casos en que los copolímeros aromáticos de vinilo, como el estireno o el  $\alpha$ -metil estireno, son copolimerizados en el copolímero de caucho, se incluirán a un nivel de hasta el 60 %, preferiblemente del 10 % al 60 % (en peso de monómeros). Los monómeros aromáticos de vinilo se incorporarán más típicamente al copolímero elastomérico a un nivel que está dentro del intervalo del 10 % al 50 % (en peso de monómeros), preferiblemente del 20 % al 50 % (en peso de monómeros).

Por ejemplo, el copolímero elastomérico puede comprender unidades de repetición que se derivan del 58 % en peso al 90 % (en peso de monómeros) de 1,3-butadieno, del 8 % al 40 % (en peso de monómeros) de estireno, y de 0,05 % a 50 % (en peso de monómeros) del derivado de estireno de fórmula (I).

De acuerdo con la presente invención, la polimerización y recuperación del polímero se llevan a cabo adecuadamente de acuerdo con diversos métodos adecuados para los procedimientos de polimerización de monómeros de dieno. Esto incluye operaciones en lotes, semicontinuas o continuas en condiciones que excluyen el aire y otras impurezas atmosféricas, especialmente oxígeno y humedad. Preferiblemente, la polimerización es en forma de lotes o continua. El método de polimerización preferido comercialmente es la polimerización en solución aniónica.

En operaciones por lotes, el tiempo de polimerización de monómeros funcionalizados se puede variar según se desee. La polimerización en procesos por lotes puede terminarse cuando el monómero ya no se absorbe, o antes, si se desea, por ejemplo, si la mezcla de reacción se vuelve demasiado viscosa. En operaciones continuas, la mezcla de polimerización puede pasar a través de un reactor de cualquier diseño adecuado. Las reacciones de polimerización en tales casos se ajustan adecuadamente variando el tiempo de residencia. Los tiempos de residencia varían según el tipo de sistema y el rango de reactor, por ejemplo, de 10 a 15 minutos a 24 horas o más.

La temperatura en la reacción de polimerización está preferiblemente en un intervalo de -20 a 150°C, más preferiblemente de 0 a 120°C. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo bajo la presión que aparece en la reacción, pero preferiblemente se realiza a una presión que es suficiente para mantener el monómero sustancialmente en una fase líquida. Es decir, la presión de polimerización utilizada difiere según las sustancias individuales a polimerizar, el medio de polimerización utilizado y la temperatura de polimerización empleada; sin embargo, se puede usar una presión más alta si es necesario, y tal presión puede obtenerse por medios apropiados, como presurización del reactor usando un gas inerte a la reacción de polimerización.

Los derivados de estireno de esta invención pueden incorporarse en prácticamente cualquier tipo de copolímero elastomérico que sea capaz de fabricarse mediante polimerización en solución con un iniciador aniónico. La polimerización empleada en la síntesis de los copolímeros elastoméricos se llevará a cabo normalmente en un



disolvente hidrocarburo. Los disolventes utilizados en tales soluciones de polímeros en solución contendrán normalmente de 4 a 10 átomos de carbono por molécula y serán líquidos en las condiciones de la polimerización. Algunos ejemplos representativos de disolventes orgánicos adecuados incluyen pentano, isooctano, ciclohexano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, tetrahidro furano y similares, solos o en mezcla.

5

En la polimerización en solución, normalmente habrá un total de 5 a 30 % en peso de monómeros en el medio de polimerización. Dichos medios de polimerización están compuestos típicamente por el disolvente orgánico y los monómeros. En la mayoría de los casos, se preferirá que el medio de polimerización contenga de 10 a 25 % en peso de monómeros. Generalmente, es más preferido que el medio de polimerización contenga de 10 a 20 % en peso de

10

#### Monómeros de diolefina (dieno)

Los copolímeros elastoméricos fabricados mediante el proceso de esta invención se pueden obtener mediante copolimerización aleatoria del derivado de estireno de la invención con diolefinas (dienos) (conjugadas o no conjugadas). Generalmente se prefieren los monómeros de diolefina conjugada que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Algunos ejemplos representativos de monómeros de dieno conjugado que pueden polimerizarse en copolímeros elastoméricos incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno y 4,5-dietil-1,3-octadieno. Preferiblemente, el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno, isopreno, en particular 1,3-butadieno.

20

Preferiblemente, la cantidad de A) monómeros de dieno conjugado es de 40 a 100 % en peso, en peso del copolímero, preferiblemente de 50 a 99,8 % en peso, en peso del copolímero, en particular de 70 a 99,8 % en peso, en peso del copolímero.

25

Los monómeros aromáticos sustituidos con vinilo también se pueden copolimerizar con uno o más monómeros de dieno en copolímeros elastoméricos, por ejemplo caucho de estireno-butadieno (SBR).

#### Monómeros aromáticos de vinilo.

30

Algunos ejemplos representativos de monómeros aromáticos sustituidos con vinilo que pueden utilizarse en la síntesis de copolímeros elastoméricos incluyen estireno, 1-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-dodecilestireno, 3-metil-5-n-hexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 3, 5-difenilestireno,

35

2,3,4,5-tetraetilestireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno,  $\alpha$ -metilestireno y similares. Preferiblemente, el monómero aromático de vinilo se selecciona de estireno, 3-metilestireno y  $\alpha$ -metilestireno, en particular el monómero aromático de vinilo es estireno.

#### Copolímeros elastoméricos

Algunos ejemplos representativos de copolímeros elastoméricos que pueden funcionalizarse utilizando los derivados de estireno de esta invención incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de  $\alpha$ -metilestireno-butadieno, caucho de  $\alpha$ -metilestireno-isopreno, caucho de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), caucho de estireno-isopreno (SIR), caucho de isopreno-butadieno (IBR), caucho de  $\alpha$ -metilestireno-isopreno-butadieno y caucho de  $\alpha$ -metilestireno-estireno-isopreno-butadieno. En los casos en que el copolímero elastomérico se compone de unidades de repetición que se derivan de dos o más monómeros, las unidades de repetición que se derivan de los diferentes monómeros, incluyendo el derivado de estireno, normalmente se distribuirán de manera esencialmente aleatoria. Las unidades de repetición que se derivan de los monómeros difieren del monómero en que la reacción de polimerización normalmente consume un doble enlace.

50

El copolímero elastomérico puede fabricarse mediante polimerización en solución en un proceso en lote o en un proceso continuo cargando continuamente al menos un monómero de diolefina conjugada, el derivado de estireno y cualesquiera monómeros adicionales opcionales en una zona de polimerización. La zona de polimerización será típicamente un reactor de polimerización o una serie de reactores de polimerización. La zona de polimerización normalmente proporcionará una agitación para mantener los monómeros, el polímero, el iniciador y el modificador bien dispersos en todo el solvente orgánico en la zona de polimerización. Dichas polimerizaciones continuas se realizan típicamente en un sistema de reactor múltiple. El copolímero elastomérico conforme se sintetiza se extrae continuamente de la zona de polimerización. Se puede usar una adición incremental, o un agente de transferencia de cadena, como el 1,2-butadieno, para evitar la formación excesiva de gel. La conversión de monómero lograda en

60

la zona de polimerización será normalmente de al menos aproximadamente un 85 %. Se prefiere que la conversión del monómero sea al menos aproximadamente del 90 %.

### Iniciador aniónico

5

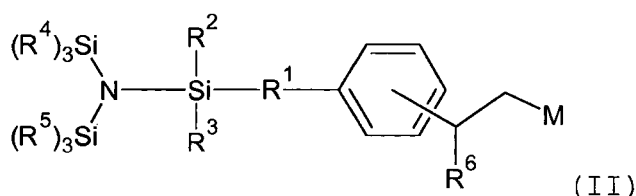
La polimerización se iniciará típicamente con un iniciador aniónico, como un compuesto orgánico de litio, un compuesto de amida de litio o un iniciador funcionalizado que contiene un átomo de nitrógeno. Como compuesto orgánico de litio se prefieren aquellos que tienen un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Se pueden mencionar, por ejemplo, metil litio, etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-octil litio, n-decil litio, fenil litio, 2-naftil litio, 2 -butilfenil litio, 4 fenilbutil litio, ciclohexil litio, ciclopentil litio y un producto de reacción de diisopropenilbenceno con butil litio. De estos compuestos, se prefieren el n-butil litio y el sec-butil litio.

Como el compuesto de amida de litio, se pueden mencionar, por ejemplo, hexametenimida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametenimida de litio, dodecametenimida de litio, dimetilamida de litio, dietilamida de litio, dibutilamida de litio, dipropilamida de litio, diheptilamida de litio, dihexilamida de litio, dioctilamida de litio, di-  
15 etilhexilamida de litio, didecilamida de litio, N-metilpiperadida de litio, etilpropilamida de litio, etilbutilamida de litio, etilbencilamida de litio y metilfenetilamida de litio. De estos compuestos, los preferidos desde el punto de vista de la capacidad de iniciación de la polimerización son amidas de litio cíclicas tales como hexametenimida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametenimida de litio y dodecametenimida de litio; y particularmente  
20 preferidas son hexametenimida de litio, pirrolidida de litio y piperidida de litio.

El compuesto de amida de litio, si está presente, es, en general, preparado de antemano a partir de una amina secundaria y un compuesto de litio y luego se usa en la polimerización; sin embargo, se puede preparar en el sistema de polimerización (in situ). La cantidad de iniciador de litio utilizada variará con los monómeros que se  
25 polimerizan y con el peso molecular que se desea para el polímero que se sintetiza.

El iniciador funcionalizado se prepara preferiblemente mediante la reacción de un compuesto organometálico, a saber, una sal de un metal alcalino, como n-butil litio, con un monómero de estireno funcional representado por la fórmula (I), cuya reacción conduce al iniciador funcional representado por la fórmula (II):

30



donde R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en:

- 35 a) enlace simple;  
 b) (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;  
 c) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 d) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente  
 40 oxígeno o azufre;  
 e) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 f) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar  
 45 independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

50

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes, y cada R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representa independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

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

R<sup>6</sup> representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono.

5

El derivado de sal de metal alcalino se prepara típicamente mediante la reacción de uno o más compuestos organometálicos con uno o más derivados de estireno que tienen la fórmula general (I). El tiempo de reacción entre el compuesto organometálico y el derivado de estireno de fórmula (I) es preferiblemente de 1 a 60 min, más preferiblemente de 1 a 20 min y más preferiblemente de 1 a 10 min.

10

El compuesto organometálico, como usado en la preparación del iniciador de polimerización a partir del derivado de estireno de fórmula (I) es, por lo tanto, un compuesto de litio organometálico, compuesto orgánico de sodio o compuesto orgánico de potasio:

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

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

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

30

La relación molar de compuesto organometálico (preferiblemente compuesto de litio orgánico) a derivado de estireno de fórmula (I) es preferiblemente de 0,5:1 a 1:1. Típicamente, se prefiere incorporar 0,05 % a 1 % (en peso de monómeros) del iniciador funcionalizado de fórmula (II) en el copolímero elastomérico.

35 Una de las mayores ventajas del derivado de estireno de fórmula general (I) es que no es necesaria la funcionalización del extremo de la cadena omega, con compuestos adicionales, para proporcionar la interacción química del caucho con el relleno de sílice (aunque la funcionalización del extremo de cadena omega adicional no está excluida). Además, las mejores propiedades dinámicas del compuesto de caucho obtenido con el uso de caucho funcionalizado con derivado de estireno de fórmula (I) se logran cuando este monómero también se usa  
40 como preiniciador funcional. De este modo, en una realización preferida, el derivado de estireno de fórmula (I) se usa tanto 1) como comonómero y 2) como derivado de sal de metal alcalino del derivado de estireno de fórmula (I), como iniciador para la copolimerización.

En un tercer aspecto, la invención se refiere a un copolímero elastomérico que comprende unidades de repetición  
45 que se derivan de

A) 20 % en peso a 99,95 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros de dieno;

B) 0 % en peso a 60 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros vinilo-aromáticos; y

50

C) 0,05 % en peso a 50 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de fórmula (I).

Preferiblemente, el monómero de dieno es un dieno conjugado. Más preferiblemente, el monómero de dieno conjugado se selecciona de 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-  
55 pentadieno, 2,3- dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno y 4,5-dietil-1,3-octadieno. Más preferiblemente, el monómero de dieno conjugado se selecciona de 1,3-butadieno e isopreno, y, en particular, el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno.

Típicamente, la cantidad de A) monómeros de dieno conjugado es de 40 a 90 % en peso, en peso del copolímero,  
60 preferiblemente de 50 a 90 % en peso, en peso del copolímero, en particular de 60 a 90 % en peso, en peso del

copolímero.

Preferiblemente, el monómero aromático de vinilo en el copolímero elastomérico se selecciona de estireno, 1-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-tri-metilestireno, 4-dodecilestireno, 3-metil-5-n-hexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 3,5-difenilestireno, 2,3,4,5-tetraetilestireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno y  $\alpha$ -metilestireno. Las vinilbencilaminas también son monómeros vinilaromáticos adecuados.

Más preferiblemente, el monómero aromático de vinilo se selecciona de estireno, 3-metilestireno y  $\alpha$ -metilestireno, y en particular el monómero aromático de vinilo es estireno. Más preferiblemente, el componente B) es estireno.

Típicamente, la cantidad de B) monómero(s) aromático(s) de vinilo en el copolímero elastomérico es de 10 a 60 % en peso, en peso del copolímero, preferiblemente de 10 a 50 % en peso, en peso del copolímero, en particular de 20 a 50 % en peso, en peso del copolímero.

Preferiblemente, el copolímero elastomérico comprende el componente derivado de estireno C) en una cantidad de 0,05 a 50 % en peso, en peso del copolímero, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso, en peso del copolímero, en particular 0,5 a 2 % en peso, en peso del copolímero.

## 20 Modificadores polares

El proceso de polimerización de esta invención se realiza normalmente en presencia de modificadores polares, tales como aminas terciarias, alcoholatos o alquiltetrahidrofurfuril éteres. Algunos ejemplos representativos de modificadores polares específicos que se pueden usar incluyen: metiltetrahidrofurfuril éter, etiltetrahidrofurfuril éter, propiltetrahidrofurfuril éter, butil-tetrahidrofurfuril éter, hexiltetrahidrofurfuril éter, octiltetrahidrofurfuril éter, dodeciltetrahidrofurfuril éter, 2,2-Bis(2-tetrahidrofuryl)propano, dietil éter, di-n-propil éter, di-isopropil éter, di-n-butil éter, tetrahidrofurano, dioxano, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, dietileno glicol dimetil éter, dietileno glicol dietil éter, trietileno glicol dimetil éter, trimetilamina, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilenediamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina y N-fenilmorfolina.

Se puede agregar un compuesto de potasio o sodio junto con el iniciador de polimerización cuando se pretende aumentar la reactividad del iniciador de polimerización o cuando se tiende a disponer el compuesto de vinilo aromático al azar en el polímero obtenido o para permitir que el polímero obtenido contenga el compuesto de vinilo aromático como una cadena simple. Como el potasio o sodio agregado junto con el iniciador de polimerización, se pueden usar, por ejemplo: alcóxidos y fenóxidos, tipificados por isopropóxido, terc-butóxido, terc-amilóxido, n-heptaóxido, mentóxido, benzilóxido y fenóxido; sales potásicas o sódicas de ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido dodecibencenosulfónico, ácido tetradecibencenosulfónico, ácido hexadecibencenosulfónico, ácido octadecibencenosulfónico y similares.

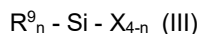
El modificador polar se empleará típicamente a un nivel en el que la relación molar del modificador polar al iniciador de litio esté dentro del intervalo de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 5:1. El compuesto de potasio o sodio se agrega preferiblemente en una cantidad de 0,005 a 0,5 mol por equivalente molar del metal alcalino del iniciador de polimerización. Cuando la cantidad es inferior a 0,005 mol equivalente, el efecto de adición del compuesto de potasio (el aumento en la reactividad del iniciador de polimerización y la aleatorización o adición de cadena simple del compuesto de vinilo aromático) puede no aparecer. Mientras tanto, cuando la cantidad es más de 0,5 mol equivalente, puede haber una reducción en la actividad de polimerización y una sorprendente reducción en la productividad y, además, puede haber una reducción en la eficiencia de modificación en la reacción de modificación primaria.

Preferiblemente, el copolímero elastomérico de la invención comprende unidades que tienen una estructura en estrella que se producen por la reacción del copolímero lineal vivo terminado en metal con uno o más agentes de acoplamiento.

El agente de acoplamiento puede ser un agente de acoplamiento de haluro de estaño. Preferiblemente, el agente de acoplamiento de haluro de estaño es tetracloruro de estaño.

Alternativamente, el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de haluro de silicio. Preferiblemente, el agente de acoplamiento de haluro de silicio se selecciona de tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrafluoruro de silicio, tetrayoduro de silicio, hexaclorodisilano, hexabromodisilano, hexafluorodisilano, hexayododisilano, octaclorotrisilano, octabromotrisilano, octafluorotrisilano, octayodotrisilano, hexaclorodisiloxano,

2,2,4,4,6,6-hexa-cloro-2,4,6-trisilaheptano, 1,2,3,4,5,6-hexakis[2-(metildi-clorosilil) etil]benceno y haluros de alquilo silicio de fórmula general (III)



5 donde R<sup>9</sup> es un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; n es un número entero de 0 a 2; y X puede ser un átomo de cloro, bromo, flúor o yodo.

10 Preferiblemente, la fracción de unidades que tienen estructura de estrella en el copolímero elastomérico está entre el 15 y el 75 % en peso del copolímero.

#### Asesor de acoplamiento

15 La polimerización se lleva a cabo normalmente hasta que se logran altas conversiones de al menos aproximadamente un 90 %. La polimerización se termina entonces típicamente mediante la adición de un agente de acoplamiento. Por ejemplo, se puede usar un haluro de estaño y/o haluro de silicio como agente de acoplamiento. El haluro de estaño y/o el haluro de silicio se agregan continuamente en los casos en que se desea un acoplamiento asimétrico. Los agentes de acoplamiento pueden, en una solución de hidrocarburo, añadirse a la mezcla de polimerización con una mezcla adecuada para distribución y reacción.

20 Cabe señalar que, de acuerdo con la presente invención, la fracción de las cadenas de (co)polímero que se están acoplando puede variar entre 15 y 75 %, lo que se logra mediante la adición controlada del agente de acoplamiento, en la cantidad requerida para unir la porción deseada de las cadenas (co)poliméricas. La cantidad exacta de agente de acoplamiento se calcula en función de su funcionalidad teórica y la fracción de acoplamiento requerida.

25 Un cuarto aspecto de la invención es un método para preparar un caucho que comprende vulcanizar el copolímero elastomérico de acuerdo con el tercer aspecto en presencia de uno o más agentes de vulcanización.

Un quinto aspecto de la invención es un caucho que puede obtenerse de acuerdo con el método del cuarto aspecto.

30 Un sexto aspecto de la invención es una composición de caucho que comprende x) un componente de caucho que comprende el caucho de acuerdo con el quinto aspecto. Preferiblemente, el componente de caucho x) también comprende uno o más polímeros de caucho adicionales. Polímeros de caucho adicionales se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en caucho natural, caucho de isopreno sintético, caucho de butadieno, 35 caucho de estireno-butadieno, caucho de copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina, caucho de copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno, caucho de acrílo-nitrilo-butadieno, caucho de copolímero, caucho de cloropreno y caucho de butilo halogenado.

40 También preferiblemente, la composición del caucho comprende además y) uno o más rellenos. Preferiblemente, el relleno se selecciona del grupo que consiste en sílice y negro de humo. Más preferiblemente, la composición del caucho comprende y) tanto sílice como negro de humo.

Típicamente, la composición del caucho comprende una cantidad de componente de relleno y) de 10 a 150 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho x) (phr),

45 preferiblemente la cantidad de componente y) es de 20 a 140 phr,

más preferiblemente la cantidad de componente y) es de 50 a 130 phr.

50 De acuerdo con el séptimo aspecto, la invención se refiere a un componente de neumático que comprende la composición de caucho del sexto aspecto. Preferiblemente, el componente de neumático es una banda de rodamiento de neumático.

Según el octavo aspecto, la invención se refiere a un neumático que comprende el componente de neumático del 55 séptimo aspecto.

#### **Descripción de la preparación del polímero.**

60 La preparación del sistema polimérico de la presente invención comprende típicamente y preferiblemente los siguientes pasos:

**Paso 1 - Síntesis del polímero**

El polímero se prepara formando una solución de uno o más monómeros polimerizables aniómicamente en un disolvente e iniciando la polimerización de los monómeros con el iniciador alquil litio.

Los copolímeros comprenden preferiblemente

- de 99,8 a 30 por ciento en peso de unidades derivadas de dieno,
- 10 - de 0 a 60 por ciento en peso de unidades derivadas de hidrocarburos monovinil aromáticos, y
- 0,5 a 2 % en peso de unidades derivadas del derivado de estireno de la presente invención.

Los copolímeros descritos de acuerdo con la presente invención tienen típicamente un contenido de 1,2-microestructura en un rango de 5 % a 100 %, preferiblemente de 10 % a 90 % y más preferiblemente de 20 % a 80 % , basado en el contenido de dieno.

Para obtener una estructura aleatoria de copolímero y/o aumentar el contenido de la estructura de vinilo, especialmente cuando se usan monómeros de estireno y butadieno, se puede agregar opcionalmente un modificador a la polimerización con un uso de 0 a 90 o más equivalentes en moles por equivalente de litio. La cantidad específica depende del tipo de modificador y la cantidad de vinilo deseado, el nivel de estireno empleado y la temperatura de polimerización.

Para iniciar la polimerización, el disolvente y todos los monómeros son cargados en el reactor, lo que es seguido por la adición del modificador. Después de la estabilización del rango de temperatura, se debe agregar el iniciador. La mezcla de reacción debe ser agitada. La reacción debe llevarse a cabo en condiciones anhidras, anaeróbicas. La reacción se puede llevar a cabo durante aproximadamente 0,1 a 24 horas, dependiendo de la temperatura, el peso molecular del producto deseado y el modificador usado. El (co)polímero resultante se somete además a los pasos 2 y 3, como se establece a continuación.

**30 Paso 2 – Acoplamiento**

El acoplamiento se realiza típicamente mediante la adición de un agente de acoplamiento seleccionado al sistema de (co)polímero resultante del Paso 1, en condiciones similares o cercanas a las condiciones de polimerización descritas anteriormente.

Cabe señalar que, de acuerdo con la presente invención, la fracción de cadenas de (co)polímero que se están acoplando variará típicamente de 15 a 75 %, lo que se logra mediante la adición controlada de agente de acoplamiento, en la cantidad requerida para unir la porción deseada de las cadenas de (co)polímero. La cantidad exacta de agente de acoplamiento se calcula basado en su funcionalidad teórica y la fracción de acoplamiento requerida.

La funcionalidad del compuesto de acoplamiento debe entenderse como el número teórico de extremos de cadena viva que puede experimentar una reacción con el agente de acoplamiento.

Después de la adición del agente de acoplamiento, se pueden agregar, si es necesario, antioxidantes y/o alcoholes para detener la reacción de polimerización.

La presente invención se describe específicamente a continuación a través de ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita de ninguna manera a estos ejemplos.

**EJEMPLOS**

Para proporcionar más detalles sobre la síntesis y las propiedades de los elastómeros preparados de acuerdo con la presente invención, los copolímeros de estirenobutadieno funcionalizados con micro- y macroestructura exactamente controlada y con grupos funcionales de varios tipos se describen en los Ejemplos 2 a 4 y se comparan con un copolímero no funcionalizado como se describe en el Ejemplo Comparativo 1. "Partes por cien de caucho", "phr", y se basan en la masa a menos que se especifique lo contrario. Los métodos de medición y los métodos de evaluación de propiedades se muestran a continuación.

**60 Polimerización**

**Paso de inertización:**

5 Se añadió ciclohexano (1.200 g) a un reactor de dos litros purgado con nitrógeno y se trató con 1 gramo de solución de n-butil litio 1,6 M en ciclohexano. La solución se calentó a 70°C y se agitó vigorosamente durante 10 minutos para realizar la limpieza e inertización del reactor. Después de eso, el disolvente se eliminó a través de una válvula de drenaje y se purgó con nitrógeno nuevamente.

**Ejemplo 1 (comparativo)**

10 Se añadió ciclohexano (820 g) al reactor inerte de dos litros, seguido de la adición de estireno (31 g) y de 1,3-butadieno (117 g). El inhibidor del estireno y 1,3-butadieno fue removido. A continuación, se añadió tetrametiletilenodiamina (TMEDA, 2,21 mmol), para proporcionar una incorporación aleatoria de monómero de estireno y para aumentar el contenido de vinilo de las unidades de butadieno. La solución dentro del reactor se  
 15 calentó a 60°C y se agitó continuamente durante todo el proceso. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se añadió n-butil litio (0,045 mmol) para realizar la eliminación de las impurezas residuales. Luego, se añadió n-butil litio (0,845 mmol) para iniciar el proceso de polimerización. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 60 minutos. Después de este tiempo, se añadió tetracloruro de silicio ( $5,25 \times 10^{-5}$  mol) a la solución de polímero como agente de acoplamiento. El acoplamiento se realizó durante 5 minutos. La solución de reacción se  
 20 terminó utilizando alcohol isopropílico purificado con nitrógeno (1 mmol) y se estabilizó rápidamente mediante la adición de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (a 1,0 phr polímero). La solución de polímero se trató con isopropanol y se produjo la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

**25 Ejemplo 2 (derivado de estireno como comonómero)**

Se añadió ciclohexano (820 g) al reactor inertizado de dos litros, seguido de la adición de estireno (31 g), N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil) amina 50/50 en peso mezcla de isómeros de fórmula (4) y (5) (0,6 g) y  
 30 1,3-butadieno (117 g). El inhibidor del estireno y 1,3-butadieno fue removido. A continuación, se añadió 2,2bis(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP, 2,52 mmol) para proporcionar la incorporación aleatoria de monómero de estireno y aumentar el contenido de vinilo de las unidades de butadieno. La solución dentro del reactor se calentó a 60°C y se agitó continuamente durante todo el proceso. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se añadió n-butil litio (0,045 mmol) para realizar la eliminación de las impurezas residuales. Luego, se añadió n-butil litio (0,84 mmol) para  
 35 iniciar el proceso de polimerización. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 60 minutos. Después de este tiempo, se añadió tetracloruro de silicio ( $6,30 \times 10^{-5}$  mol) a la solución de polímero como agente de acoplamiento. El acoplamiento se realizó durante 5 minutos. La solución de reacción se terminó utilizando alcohol isopropílico purgado con nitrógeno (1 mmol) y se estabilizó rápidamente mediante la adición de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (a 1,0 phr polímero). La solución de polímero se trató con isopropanol y se produjo la  
 40 precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

**Ejemplo 3 (derivados de estireno como componente iniciador y como comonómero)**

Se añadió ciclohexano (820 g) al reactor inertizado de dos litros, seguido de la adición de estireno (31 g), N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil) amina 50/50 en peso mezcla de isómeros de fórmula (4) y (5) (0,6 g) y  
 45 1,3-butadieno (117 g). El inhibidor del estireno y 1,3-butadieno fue removido. Luego, se añadió 2,2-Bis(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP, 3,69 mmol) como un aleatorizador de estireno y para aumentar el contenido de vinilo de las unidades contribuidas con monómero de butadieno. La solución dentro del reactor se calentó a 60°C y se agitó continuamente durante todo el proceso. Cuando se alcanzó la temperatura, se añadió n-butil litio (0,045 mmol) para realizar la eliminación de las impurezas residuales.

50 n-BuLi (1,23 mmol) y N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina 50/50 en peso mezcla de isómeros de fórmula (4) y (5) (0,4 g) se mezclaron juntos en una bureta, el tiempo de contacto fue de aproximadamente 15 minutos, y luego se añadió la mezcla para iniciar el proceso de polimerización. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 60 minutos. Después de este tiempo, se añadió tetracloruro de silicio ( $6,30 \times 10^{-5}$  mol) a  
 55 la solución de polímero como agente de acoplamiento. El acoplamiento se realizó durante 5 minutos. La solución de reacción se terminó con alcohol isopropílico purgado con nitrógeno (1 mmol) y se estabilizó rápidamente mediante la adición de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (a 1,0 phr polímero). La solución de polímero se trató con isopropanol y se produjo la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

60

**Ejemplo 4 (polimerización continua)**

El copolímero de butadieno-estireno se preparó en una cadena continua de tres reactores con un volumen de 10 L (reactor 1), 20 L (reactor 2) y 10 L (reactor 3), respectivamente, donde cada reactor estaba equipado con un agitador de paleta. La velocidad de agitación fue de 150-200 rpm y el factor de llenado a un nivel de 50 %-60 %. Hexano, estireno, 1,3-butadieno, 1,2-butadieno (aditivo de prevención de formación de geles). DTHFP y N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil) amina 50/50 en peso mezcla de isómeros de fórmula (4) y (5) (los últimos tres reactivos como soluciones en hexano) fueron dosificados en el primer reactor, con flujos de 10752,00 g/h, 398,00 g/h, 1499,00 g/h, 19,00 g/h, 102 g/h y 48,00 g/h, respectivamente. El flujo de n-butil litio (n-BuLi, como una solución en hexano) fue de 107,00 g/h, y el flujo de N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina (como una solución en hexano) fue de 105,00 g/h. Las corrientes de n-BuLi y 50/50 en peso de la mezcla de isómeros de silanamina de fórmula ((5) se mezclaron en el tubo, antes de ingresar al reactor, y el tiempo de contacto fue de aproximadamente 15 minutos. La temperatura en los reactores estuvo entre 70°C y 85°C. Para obtener caucho ramificado, se añadió tetracloruro de silicio en la entrada del reactor 3, en la entrada del mezclador estático, en una relación SiCl<sub>4</sub>/n-BuLi activo de 0,05. La reacción de acoplamiento se realizó a 70-85°C. En la salida del reactor 3, se añadió 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (como una solución en hexano) como antioxidante (142 g/h). Los polímeros se recuperaron mediante una operación de recuperación convencional utilizando remoción con vapor del disolvente, se secaron en un sistema de deshidratación tipo tornillo a 70°C y luego se secaron durante 40 minutos en el secador.

20

**Caracterización***Contenido de vinilo (%)*

25 Determinado por 600 MHz 1H-NMR, basado en BS ISO 21561:2005

*Contenido de estireno vinculado (%)*

Determinado por 600 MHz 1H-NMR, basado en BS ISO 21561:2005

30

*Determinación del peso molecular*

Fue realizada cromatografía de permeación en gel a través de varias columnas PSS Polymer Standards Service (con columna protectora) utilizando THE como eluyente y para la preparación de la muestra. Fueron realizadas mediciones de dispersión de luz láser multi-ángulo utilizando un detector de dispersión de luz Dawn Heleos II de Wyatt Technologies, DAD (PDA) detector de UV-VIS Agilent 1260 Infinity y detector de índice de refracción Agilent 1260 Infinity.

35

*Temperatura de transición vítrea (°C)*

40

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

*Viscosidad Mooney (ML (1+4)/100°C)*

45 Determinada según la norma ASTM D 164607, utilizando un rotor grande en condiciones de precalentamiento = 1 minuto, tiempo de funcionamiento del rotor = 4 minutos y temperatura = 100°C

*Características de vulcanización.*

50 Determinadas según la norma ASTM D6204, utilizando el analizador de procesamiento de caucho RPA 2000 Alpha Technologies, tiempo de operación = 30 minutos y temperatura = 170°C

*Evaluación y medición de propiedades de la composición del caucho.*

55 Se preparó un compuesto de caucho vulcanizado usando un polímero obtenido en cada uno de los Ejemplos, y se midió para los siguientes parámetros de prueba

i) *Predictores de neumáticos (tan δ a 60°C, tan δ a 0°C, tan δ a -10°C)*

60 Se usó un compuesto de caucho vulcanizado como muestra de prueba y se midió para este parámetro, utilizando un analizador mecánico dinámico (DMA 450+ MetraviB) en modo de cizallamiento simple en las condiciones de tensión



dinámica = 2 %, frecuencia = 10 Hz, en el rango de temperatura de 70 a 70°C, con una velocidad de calentamiento de 2,5 K/min.

ii) *Resiliencia al rebote*

5 Determinada en base a ISO 4662

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

Tabla 1

Ejemplo	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Contenido de vinilo [%] <sup>1</sup>	Contenido de estireno [%]	Mooney	T <sub>g</sub> [°C]
1 (comp.)	223,000	323,000	1.44	61.90	20.45	60.4	-26.8
2	225,000	319,500	1.42	61.82	20.90	55.4	-24.3
3	226,000	329,900	1.46	62.70	21.36	60.2	-25.1
4	184,000	260,900	1,76	62.53	21.58	52.1	-23.5

10 <sup>1</sup> Basado en el contenido de 1,3-butadieno.

### Composición

Usando los cauchos obtenidos en los Ejemplos 2, 3, 4 y el Ejemplo comparativo 1, respectivamente, la composición se realizó de acuerdo con la "receta de composición de la composición de caucho" que se muestra en la Tabla 2. La composición de la solución estireno-butadieno caucho, rellenos y aditivos de caucho se realizó en un mezclador interno tipo Banbury (350E Brabender GmbH & Co. KG) y en un molino de laboratorio de dos rodillos. Los compuestos de caucho se mezclaron en dos etapas diferentes y la pasada final se completó en un molino de dos rodillos. La primera etapa se usó para mezclar el polímero con aceite, sílice, agente de acoplamiento silano, 6PPD y activadores en varios pasos. La segunda etapa fue mejorar aún más la distribución de la sílice junto con la adición de negro de humo, luego se dejó reposar el compuesto durante 24 horas. Con el fin de acondicionarse para la pasada final, el compuesto de caucho se dejó en acondicionamiento durante cuatro horas. La mezcla final se realizó en un molino de dos rodillos. El último paso se utilizó para agregar los paquetes de cura. Luego, cada compuesto se vulcanizó a 170°C, durante T95+1,5 minutos (según los resultados de RPA), para obtener vulcanizados. Cada compuesto de caucho vulcanizado se evaluó y midió para las características antes mencionadas de curado, predictores de neumáticos y resiliencia al rebote. Los resultados son mostrados en la Tabla 3.

Tabla 2

Componente	phr
SBR	75
Caucho de polibutadieno <sup>1</sup>	25
Sílice <sup>2</sup>	80
Negro de Humo <sup>3</sup>	10
Ácido esteárico	2
Óxido de zinc	3
Extensor de aceite <sup>4</sup>	37.5
6PPD <sup>5</sup>	2
Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro <sup>6</sup>	6.4
N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida <sup>7</sup>	1.7
1,3-difenilguanidina <sup>8</sup>	2
Azufre	1.5

30 <sup>1</sup> Synteca 44, un producto de Synthos.

<sup>2</sup> Zeosil 1165MP, un producto de Solvay.

<sup>3</sup> ISAF-N234, a product of Cabot corporation

<sup>4</sup> VivaTec 500, un producto de Klaus Dahleke KG

<sup>5</sup> VULKANOX 4020/LG, un producto de Lanxess

<sup>6</sup> Si 69, un producto de Evonik

<sup>7</sup> LUVOMAXX TBBS, un producto de Lehmann & Voss & Co. KG

<sup>8</sup> DENAX, un producto de Draslovka a.s.

Ejemplo	Resiliencia al rebote (23°C), [%]	Resiliencia al rebote (70°C), [%]	tan δ (60°C)	tan δ, (0°C)	tan δ, (-10°C)
<b>1 (comp.)</b>	31.0	56.0	0.182	0.5082	0.6540
<b>2</b>	34.0	62.0	0.142	0.6455	0.7446
<b>3</b>	37.0	67.0	0.132	0.6567	0.7796
<b>4</b>	37.0	66.0	0.144	0.6690	0.9228

10 Es evidente a partir de estos resultados que en una mezcla de sílice, según se juzga en función de las propiedades en el estado vulcanizado, SSBR 3 de acuerdo con la invención transmite propiedades de refuerzo a la composición de caucho 3 correspondiente que son superiores a las obtenidas con el SSBR 1 de control y con el otro SSBR 2 según la invención. Además, los datos en la Tabla 3 muestran que el SSBR 4 obtenido en polimerización continua tiene mejores propiedades de refuerzo en comparación con el SSBR 1 de control y SSBR 2.

15

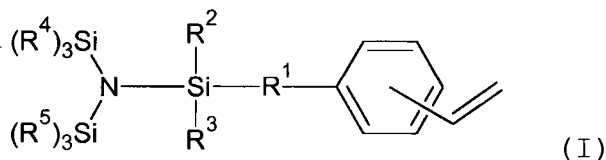
Además, los predictores de neumáticos de composición de caucho 3 según la invención son mejorados con respecto a los de la composición de caucho de control 1 y de las composiciones de caucho 2 y 4 (en términos de resistencia a la rodadura) según la invención. Además, dichos predictores de neumáticos son mejorados para la composición de caucho 2 de acuerdo con la invención en relación con la composición de caucho de control 1. Por otra parte, los

20 predictores de neumáticos son mejorados para la composición de caucho 4 de acuerdo con la invención en relación con la composición de caucho de control 1; además, las propiedades de tracción en hielo y de tracción en seco son mejoradas con respecto a las de las composiciones de caucho 1, 2 y 3.

Si bien se han mostrado ciertas realizaciones y detalles representativos con el fin de ilustrar la presente invención, 25 será evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la presente invención, cuyo alcance se define por las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un derivado de estireno de fórmula (I)



5

donde R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en:

- a) un enlace único;  
 10 b) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;  
 c) - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 d) - CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 15 e) - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 f) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo o aralquilo que  
 20 contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

- 25 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes, y cada R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representa independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono,

en la producción de un copolímero elastomérico.

- 30 2. El uso según la reivindicación 1, donde el copolímero comprende, además de unidades derivadas del derivado de estireno de fórmula (I), unidades derivadas de uno o más monómeros de dieno y opcionalmente uno o más monómeros aromáticos de vinilo,

preferiblemente donde el monómero de dieno es un monómero de dieno conjugado.

35

3. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que se utiliza un derivado de sal de metal alcalino del derivado de estireno de fórmula (I) como iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugado y opcionalmente ii) uno o más monómeros aromáticos de vinilo

- 40 donde el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio.

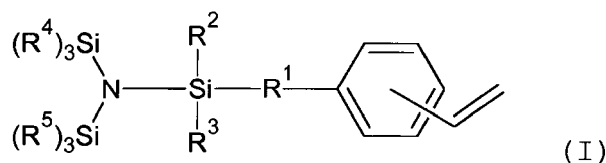
4. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el derivado de estireno de fórmula (I) se usa como comonómero,

- 45 preferiblemente, donde el derivado de estireno de fórmula (I) se usa como x) comonómero y como y) derivado de sal de metal alcalino del derivado de estireno de fórmula (I), como iniciador para la copolimerización.

5. Un proceso para la preparación de un componente de copolímero que comprende copolímero acoplado y copolímero modificado terminalmente, el proceso comprendiendo los siguientes pasos:

50

- (1) proporcionar un componente iniciador que comprende uno o más derivados de sales de metales alcalinos de un derivado de estireno de fórmula (I)



donde R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en:

- 5 a) un enlace único;  
 b) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;  
 c) - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 d) - CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 10 e) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 f) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar  
 15 independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

- 20 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes, y cada R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representa independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono,

(2) contactar con un componente monomérico que comprende

- 25 iii) uno o más monómeros de dieno conjugado y  
 iv) opcionalmente uno o más monómeros aromáticos de vinilo

con el componente iniciador, para iniciar copolimerización aniónica;

- 30 (3) continuar la copolimerización, para dar como resultado un copolímero;

(4) opcionalmente, continuar la copolimerización del copolímero, en presencia de uno o más monómeros funcionalizados, para dar como resultado un copolímero funcionalizado;

- 35 (5) acoplar una parte del copolímero del paso (3) o el copolímero funcionalizado del paso (4) con uno o más agentes de acoplamiento, para dar como resultado un copolímero acoplado; y

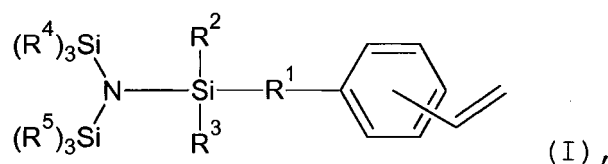
- 40 (6) modificar terminalmente una parte del copolímero del paso (3) o el copolímero funcionalizado del paso (4) con uno o más agentes modificadores terminales, para dar como resultado un copolímero modificado terminalmente,

preferiblemente donde el componente monomérico en el paso (2) comprende uno o más derivados de estireno de fórmula (I).

- 45 6. Un proceso para producir un copolímero elastomérico que comprende someter

- uno o más monómeros de dieno,
- opcionalmente uno o más monómeros aromáticos de vinilo y
- uno o más derivados de estireno de fórmula (I)

50



donde R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en:

- 5 a) un enlace único;  
 b) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;  
 c) - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 d) - CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 10 e) - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 f) - CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar  
 15 independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

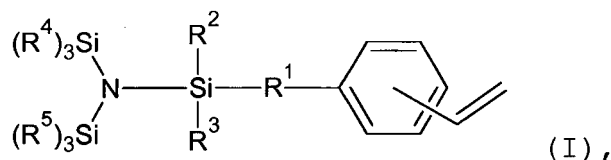
- 20 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes, y cada R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representa independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono,

a condiciones de polimerización aniónica,

- 25 preferiblemente donde las condiciones de polimerización aniónica incluyen la iniciación de la polimerización con un derivado de sal de metal alcalino del derivado de estireno de fórmula (I).

7. Un copolímero elastomérico que comprende unidades de repetición que se derivan de

- 30 A) 20 % en peso a 99,95 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros de dieno;  
 B) 0 % en peso a 60 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros vinil-aromáticos; y  
 C) 0,05 % en peso a 50 % en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de fórmula (I).



35

donde R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en:

- a) un enlace único;  
 40 b) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;  
 c) - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 d) - CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 45 e) - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un

grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

f) - CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

10 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser iguales o diferentes, y cada R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representa independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono,

8. El copolímero elastomérico de la reivindicación 7, donde el monómero de dieno es un monómero de dieno conjugado,

15

preferiblemente donde el monómero de dieno conjugado se selecciona de 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno y 4, 5-dietil-1,3-octadieno,

20 más preferiblemente donde el monómero de dieno conjugado se selecciona de 1,3-butadieno e isopreno,

en particular donde el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno.

9. El copolímero elastomérico de la reivindicación 8, donde la cantidad de A) monómeros de dieno

25 conjugado es 40 a 90 % en peso, en peso del copolímero, preferiblemente 50 a 90 % en peso, en peso del copolímero, en particular 60 a 90 % en peso, en peso del copolímero.

10. El copolímero elastomérico de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el monómero

30 aromático de vinilo se selecciona de estireno, 1-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-dodecilestireno, 3-metil-5-n-hexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 3,5-difenilestireno, 2,3,4,5-tetraetilestireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclohexil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno y α-metilestireno,

preferiblemente donde el monómero aromático de vinilo se selecciona de estireno, 3-metilestireno y α-metilestireno,

35

en particular donde el monómero aromático de vinilo es estireno.

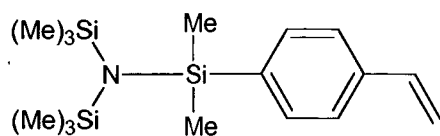
11. El copolímero elastomérico de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde la cantidad de B)

40 monómeros aromáticos de vinilo es del 10 al 60 % en peso, en peso del copolímero, preferiblemente del 10 al 50 % en peso, en peso del copolímero, en particular del 20 al 50 % en peso, en peso del copolímero.

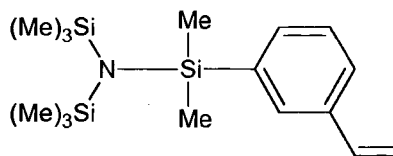
12. El copolímero elastomérico de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 en el que R<sup>1</sup> del derivado

de estireno de fórmula (I) se selecciona de (a) un enlace simple y (b) - CH<sub>2</sub>-;

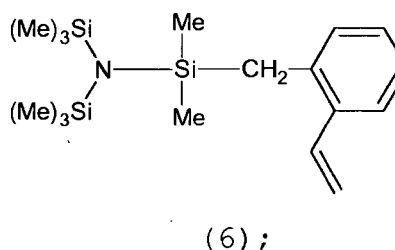
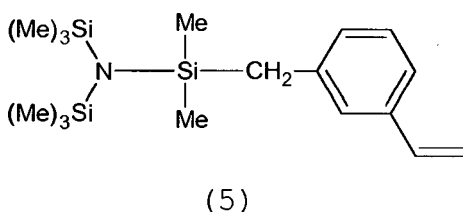
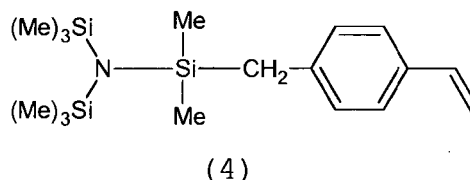
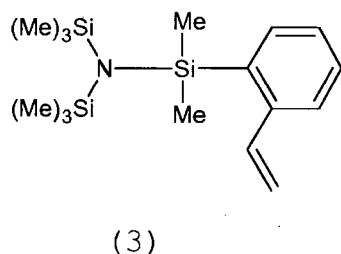
45 preferiblemente donde el derivado de estireno se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6)



(1)



(2)



más preferiblemente, donde el derivado de estireno de fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (4) y (5);

5

más preferiblemente, donde el derivado de estireno de fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (4) y (5).

13. El copolímero elastomérico de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, donde la cantidad de C es 0,05 a 50 % en peso, en peso del copolímero, preferiblemente 0,2 a 10 % en peso, en peso del copolímero, en particular 0,5 a 2 % en peso, en peso del copolímero.

14. El copolímero elastomérico de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, donde el copolímero comprende unidades que tienen una estructura en estrella y que se producen por la reacción de un copolímero lineal vivo terminado en metal con uno o más agentes de acoplamiento.

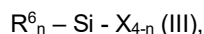
15. El copolímero elastomérico de la reivindicación 14, donde

I) el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de haluro de estaño, preferiblemente donde el agente de acoplamiento de haluro de estaño es tetracloruro de estaño,

o

II) el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento de haluro de silicio, preferiblemente donde el agente de acoplamiento de haluro de silicio se selecciona de tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrafluoruro de silicio, tetra-yoduro de silicio, hexaclorodisilano, hexabromodisilano, hexafluorodisilano, hexayododisilano, octaclorotrisilano, octabromotrisilano, octafluorotrisilano, octayodotrisilano, hexaclorodisiloxano, 2,2,4,4,6,6-hexacloro-2,4,6-trisilaheptano-1,2,3,4,5,6-hexakis-[2- (metildiclorosilil)etil]benceno y alquilo halogenuros de silicio de fórmula general (III).

30



donde  $R^6$  es un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; n es un número entero de 0 a 2; y X puede ser un átomo de cloro, bromo, flúor o yodo.

35

16. El copolímero elastomérico de cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, donde la fracción de unidades que tiene una estructura en estrella es entre 15 y 75 % en peso del copolímero.
17. Un método para preparar un caucho que comprende vulcanizar el copolímero elastomérico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 16 en presencia de uno o más agentes de vulcanización.
18. Un caucho que se puede obtener de acuerdo con el método de la reivindicación 17.
19. Una composición de caucho que comprende x) un componente de caucho que comprende el caucho de acuerdo con la reivindicación 18.
20. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 19, que comprende adicionalmente y) uno o más rellenos,
- 15 preferiblemente, donde el relleno se selecciona del grupo que consiste en sílice y negro de humo. preferiblemente, donde la composición del caucho comprende y) tanto sílice como negro de humo.
21. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 20, donde la cantidad de componente de relleno y) es de 10 a 150 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho x) (phr),
- 20 preferiblemente donde la cantidad de componente y) es de 20 a 140 phr, más preferiblemente donde la cantidad de componente y) es de 30 a 130 phr.
22. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en la que el componente de caucho x) también comprende uno o más polímeros de caucho adicionales.
- 25 preferiblemente donde el polímero de caucho adicional se selecciona del grupo que consiste en caucho natural, caucho de isopreno sintético, caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina, caucho de copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina-dieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de cloropreno y
- 30 caucho de butilo halogenado.
23. Un componente de neumático que comprende la composición de caucho de la reivindicación 22,
- preferiblemente, donde el componente de neumático es una banda de rodamiento de neumático.
- 35 24. Un neumático que comprende el componente de neumático de la reivindicación 23.