

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 269**

51 Int. Cl.:

C08C 19/25 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2013 PCT/EP2013/058870**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13167410**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2013 E 13721934 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2847242**

54 Título: **Polímeros que contienen alilamina, terminados en carbinol**

30 Prioridad:

09.05.2012 EP 12167357

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

05.03.2020

73 Titular/es:

ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)

Alte Heerstrasse 2

41540 Dormagen, DE

72 Inventor/es:

STEINHAUSER, NORBERT;

ALBINO, FERNANDA y

GROSS, THOMAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 269 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 que contienen alilamina, terminados en carbinol

La invención se refiere a polímeros diénicos con funcionalizaciones en los comienzos de cadenas poliméricas y en los extremos de cadenas poliméricas, a su producción y empleo.

- 5 En bandas de rodadura de neumáticos se desean como propiedades importantes una buena adherencia sobre superficie seca y húmeda, así como una elevada resistencia a la abrasión. En este caso es muy difícil mejorar la resistencia al deslizamiento de un neumático, sin reducir simultáneamente la resistencia a la rodadura y la estabilidad a la abrasión. Una baja resistencia a la rodadura es significativa para un bajo consumo de combustible, y una estabilidad a la abrasión elevada es el factor decisivo para una elevada vida útil del neumático.
- 10 La resistencia al deslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura de una banda de rodadura de neumático dependen en gran parte de las propiedades dinámico-mecánicas de los cauchos que se emplean en la producción de la mezcla. Para la reducción de la resistencia a la rodadura, para la banda de rodadura de neumático se emplean cauchos con una elevada elasticidad de rebote a temperaturas elevadas (60°C a 100°C). Por otra parte, para la mejora de la resistencia al deslizamiento en húmedo son ventajosos cauchos con un elevado factor de amortiguación a bajas temperaturas (0 a 23°C), o bien baja elasticidad de rebote en el intervalo de 0°C a 23°C. Para cumplir este perfil de requisitos complejo se emplean mezclas de diversos cauchos en la banda de rodadura. Habitualmente se emplean mezclas de uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente elevada, como caucho de estireno-butadieno, y uno o varios cauchos con temperatura de transición vítrea relativamente reducida, como polibutadieno con un contenido en 1,4-cis elevado, o bien un caucho de estireno-butadieno con bajo contenido en estireno y bajo contenido en vinilo, o un polibutadieno producido en disolución con contenido en 1,4-cis medio y contenido en vinilo reducido.
- 15
- 20

Los cauchos en disolución que contienen dobles enlaces polimerizados aniómicamente, como polibutadieno en disolución y cauchos de estireno-butadieno en disolución, poseen ventajas en la producción de bandas de rodadura pobres en resistencia a la rodadura frente a cauchos en emulsión correspondientes. Las ventajas consisten, entre otras cosas, en la controlabilidad del contenido en vinilo y de la temperatura de transición vítrea vinculada al mismo, y de la ramificación molecular. En la aplicación práctica, de ello resultan ventajas especiales en la relación de resistencia al deslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura del neumático. De los extremos de cadenas poliméricas libres y de la formación y degradación reversible del retículo de cargas resultan contribuciones esenciales a la energía de disipación y, por consiguiente, a la resistencia a la rodadura en bandas de rodadura de neumáticos, que forma la carga empleada en la mezcla de bandas de rodadura de neumático (generalmente ácido silícico y/u hollín).

25

30

La introducción de grupos funcionales en los inicios de cadenas poliméricas y/o extremos de cadenas poliméricas posibilita un enlace físico o químico de los inicios de cadenas y/o extremos de cadenas en la superficie de la carga. De este modo se limita su movilidad y, por lo tanto, la disipación de energía en el caso de tensión dinámica de la banda de rodadura del neumático. Al mismo tiempo, estos grupos funcionales pueden mejorar la dispersión de la carga en la banda de rodadura del neumático, lo que puede conducir a un debilitamiento del retículo de carga y, por lo tanto, a una reducción posterior de la resistencia a la rodadura.

35

Se describen métodos para la introducción de grupos funcionales en los inicios de cadenas poliméricas por medio de iniciadores de polimerización funcionales aniónicos, por ejemplo, en los documentos EP 0 513 217 B1 y EP 0 675 140 B1 (iniciadores con grupo hidroxilo protegido), US 2008/0308204 A1 (iniciadores que contienen tioéter), así como en los documentos US 5,792,820 y EP 0 590 490 B1 (amidas alcalinas de aminas secundarias como iniciadores de polimerización).

40

El documento US-A-5 290 901 describe la producción de polisiloxanos que presentan un grupo carbinol que contiene silano en el extremo de la cadena. No obstante, no se describe la modificación de polímeros diénicos, la producción y el empleo de estas mezclas de caucho vulcanizables que contienen polímeros diénicos.

45

El documento EP 0 594 107 B1 describe en especial el empleo *in situ* de aminas secundarias como iniciadores de polimerización funcionales, no describiéndose la funcionalización de extremos de cadenas de los polímeros. En los documentos US 5,502,131, US 5,521,309 y US 5,536,801 se explica la introducción de grupos amino terciarios en los inicios de cadenas poliméricas mediante iniciadores de polimerización aniónicos, obteniéndose estos iniciadores de polimerización mediante reacción de alil-, o bien xililaminas con compuestos orgánicos alcalinos. El documento WO 2011/079922 describe la producción de polímeros diénicos modificados con grupo amino terciario. No obstante, no se describen oxa-2-silacicloalcanos como reactivos de funcionalización para el extremo de la cadena.

50

Además se desarrollaron numerosos métodos para la introducción de grupos funcionales en los extremos de cadenas poliméricas. A modo de ejemplo, en el documento EP 0 180 141 A1 se describe el empleo de 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona o N-metilcaprolactama como reactivos de funcionalización. El empleo de óxido de etileno y N-vinilpirrolidona es conocido por el documento EP 0 864 606 A1. Se indica una serie de otros posibles reactivos de funcionalización en el documento US 4,417,029. El documento WO2010/043664 describe la producción de polímeros diénicos modificados que contienen grupos terminales hidroxilo. No se describen polímeros funcionalizados que presentan un grupo carbinol en el extremo de la cadena.

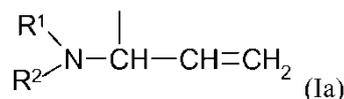
En especial silanos con al menos dos sustituyentes halógeno y/o alquiloxi y/o ariloxi en suma en el silicio son apropiados convenientemente para la funcionalización en los extremos de cadenas poliméricas de cauchos diénicos, ya que uno de los citados sustituyentes en el átomo de Si se puede sustituir fácilmente por un extremo de cadena de polímero diénico aniónico, y el sustituyente, o bien los sustituyentes adicionales citados anteriormente en Si, se encuentran disponible como grupo funcional que puede interaccionar con la carga de la mezcla de banda de rodadura del neumático. Se encuentran ejemplos de tales silanos en los documentos US 3,244,664, US 4,185,042, EP 0 890 580 A1.

Otros de los citados reactivos para la funcionalización en los extremos de cadenas poliméricas presentan inconvenientes, como por ejemplo mala solubilidad en el disolvente de proceso, toxicidad elevada o volatilidad elevada, lo que puede conducir a la contaminación del disolvente recirculado. Además, muchos de estos reactivos de funcionalización pueden reaccionar con más de un extremo de cadena polimérica aniónica, lo que conduce a reacciones de copulación interferentes con mucha frecuencia y difíciles de controlar. Esto se considera, entre otros, para los citados silanos. Éstos tienen además el inconveniente adicional de que, en la reacción de estos silanos con el extremo de cadena polimérica aniónico, se disocian componentes como halogenuros o grupos alcoxi, transformándose estos últimos fácilmente en alcoholes. Los halogenuros favorecen la corrosión; los alcoholes pueden conducir a la contaminación del disolvente de proceso. Otro inconveniente en el empleo de silanos como reactivos de funcionalización consiste en que los polímeros terminados en siloxano obtenidos a partir de los mismos, tras la funcionalización, se pueden acoplar a través de los grupos Si-OR en los extremos de cadenas poliméricas (o bien a través de los grupos Si-OH tras hidrólisis de los grupos Si-OR) bajo formación de enlaces Si-O-Si, lo que conduce a un aumento de viscosidad no deseado de los cauchos durante la elaboración y el almacenamiento. Se describieron muchos métodos para la reducción de este aumento de viscosidad en el caso de polímeros terminados en siloxano, como por ejemplo la adición de reactivos estabilizadores a base de ácido y halogenuros de ácido (EP 0 801 078 A1), adición de siloxano (EP 1 198 506 B1), adición de alcoholes de cadena larga (EP 1 237 934 B1) o adición de reactivos para el control del valor de pH (EP 1 726 598).

El documento EP 0 778 311 B1 describe, entre otros, ciclosiloxanos como reactivos de funcionalización para la introducción de grupos Si-OH en los extremos de cadenas poliméricas. Frente a los silanos citados anteriormente, estos ciclosiloxanos tienen la ventaja de que solo puede reaccionar respectivamente un extremo de cadena polimérica aniónico por molécula de ciclosiloxano. Por lo tanto, durante la reacción de funcionalización no tienen lugar acoplamientos mediante adición de más de una cadena polimérica por reactivo de funcionalización. No obstante, los grupos terminales de Si-OH formados tras introducción del reactivo de funcionalización, como se explica anteriormente y se describe también en el documento US 4,618,650, se pueden acoplar bajo formación de enlaces Si-O-Si. Por lo tanto, también existe el problema del aumento de viscosidad no deseado durante la elaboración y el almacenaje.

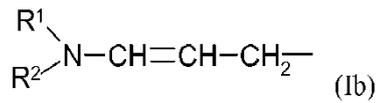
Por lo tanto, existe la tarea de poner a disposición polímeros diénicos funcionalizados que no presenten los inconvenientes del estado de la técnica, y que posibiliten en especial utilizar la buena reactividad de silanos con extremos de cadenas poliméricas aniónicas sin tener sus inconvenientes, como por ejemplo reacción de varios extremos de cadenas poliméricas aniónicas por molécula de silano, eliminación de componentes interferentes y acoplamiento bajo formación de enlaces Si-O-Si en la elaboración y el almacenamiento.

Para la solución de esta tarea se proponen polímeros diénicos funcionalizados, que presentan grupos amino terciarios de la Fórmula (Ia), (Ib), (IIa) o (IIb) en los inicios de cadenas poliméricas



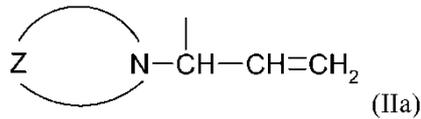
50

o



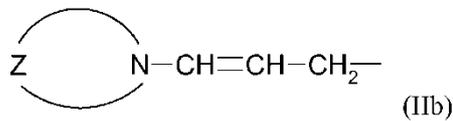
o

5



o

10



siendo

R^1, R^2 iguales o diferentes, y representando restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

15

Z un resto orgánico divalente que puede contener heteroátomos como O, N, S y/o Si además de C y H, así como grupos carbinol que contienen silano en los extremos de cadenas poliméricas de la Fórmula (III)



20

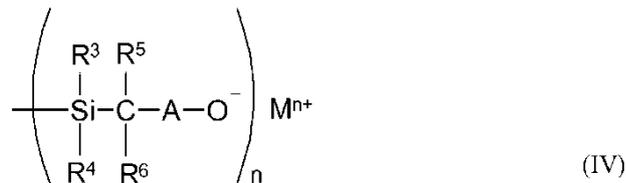
o sus sales metálicas o sus sales semimetálicas, siendo

R^3, R^4, R^5, R^6 iguales o diferentes, y significando H, un resto alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

A un resto orgánico divalente que puede contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si además de C y H.

25

Los grupos carbinol de la Fórmula (III) que contienen silano en los extremos de cadenas poliméricas de los polímeros diénicos funcionalizados según la invención se pueden presentar como sales metálicas de la Fórmula (IV):



siendo

30

R^3, R^4, R^5, R^6 iguales o diferentes, y significando H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

A un resto orgánico divalente que puede contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si además de C y H, siendo

n un número entero de 1 a 4, siendo

M un metal o semimetal de valencia 1 a 4, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si y/o Sn.

- 5 Son polímeros preferentes para la producción de los polímeros diénicos funcionalizados según la invención polímeros diénicos y copolímeros diénicos obtenibles mediante copolimerización de dienos con monómeros aromáticos vinílicos.

Como dienos son preferentes 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y/o 1,3-hexadieno. De modo especialmente preferente se emplean 1,3-butadieno y/o isopreno.

- 10 Como comonómeros aromáticos vinílicos se pueden emplear, por ejemplo, estireno, o-, m- y/o p-metilestireno, p-*tert*-butilestireno, α -metilestireno, vinilnaftalina, divinilbenceno, trivinilbenceno y/o divinilnaftalina. De modo especialmente preferente se emplea estireno.

La producción de estos polímeros se efectúa preferentemente mediante polimerización en disolución aniónica.

- 15 Los iniciadores de polimerización para la polimerización en disolución aniónica son compuestos orgánicos alcalinos que contienen alquilaminas terciarias, que se obtienen mediante reacción de compuestos orgánicos alcalinos con N-alilaminas terciarias. Son ejemplos de alquilaminas terciarias N,N-dimetilalilamina, N,N-dietilalilamina, N,N-diisopropilalilamina, N,N-dihexilalilamina, N,N-difenilalilamina, N,N-dibenzilalilamina, N-alilpirrolidina, N-alilhexametilenimina.

- 20 Son compuestos orgánicos alcalinos preferentes para la reacción con las aminas terciarias n-butillitio y sec-butillitio. La reacción de alilaminas terciarias con los compuestos orgánicos alcalinos para dar el iniciador de polimerización que contiene aminas terciarias se puede efectuar en un paso de preformación separado, o la reacción se puede realizar *in situ* directamente en el reactor de polimerización.

- 25 Adicionalmente se pueden emplear los randomizadores y agentes de control para la microestructura del polímero, como por ejemplo dietiléter, di-n-propiléter, diisopropiléter, di-n-butiléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldi-n-butiléter, etilenglicoldi-*terc*-butiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicoldi-n-butiléter, dietilenglicoldi-*terc*-butiléter, 2-(2-etoxietoxi)-2-metil-propano, trietilenglicoldimetiléter, tetrahidrofurano, etiltetrahidrofurfuriléter, hexiltetrahidrofurfuriléter, 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano, dioxano, trimetilamina, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,2-dipiperidinoetano, 1,2-dipirrolidinoetano, 1,2-dimorfolinoetano, así como sales potásicas y sódicas de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos.

- 30 Tales polimerizaciones en disolución son conocidas y se describen, por ejemplo, en I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, páginas 113 - 131, en Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, editorial Thieme, Stuttgart, 1961, tomo XIV/1 páginas 645 a 673 o en el tomo E 20 (1987), páginas 114 a 134 y páginas 134 a 153, así como en *Comprehensive Polymer Science*, vol. 3, parte I (Pergamon Press Ltd., Oxford 1989), páginas 365-386.

- 35 La producción de los polímeros diénicos preferentes tiene lugar preferentemente en un disolvente. Como disolvente para la polimerización se emplean preferentemente disolventes inertes apróticos, como por ejemplo hidrocarburos parafínicos, como butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, decanos isómeros, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano o 1,4-dimetilciclohexano, o hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno o propilbenceno. Estos disolventes se pueden emplear por separado o en combinación. Son preferentes ciclohexano y n-hexano. Es igualmente posible la mezcla con disolventes polares.

- 40 En el procedimiento según la invención, la cantidad de disolvente asciende habitualmente a 100 hasta 1000 g, preferentemente 200 a 700 g, referido a 100 g de la cantidad total de monómero empleado. No obstante, también es posible polimerizar los monómeros empleados en ausencia de disolventes.

- 45 La polimerización se puede realizar de modo que en primer lugar se dispongan los monómeros, en caso dado agentes de control para el ajuste de la microestructura y el disolvente, y después se inicie la polimerización mediante adición del iniciador. También es posible polimerizar en un procedimiento de alimentación, en el que el reactor de polimerización se carga mediante adición de monómeros, en caso dado agentes de control para el ajuste de la microestructura y disolventes, disponiéndose el iniciador o añadiéndose con los monómeros, en caso dado agentes

de control para el ajuste de la microestructura, y el disolvente. Son posibles variaciones, como disposición del disolvente en el reactor, adición del iniciador y después adición de los monómeros, así como, en caso dado, agentes de control para el ajuste de la microestructura. Además, la polimerización se puede realizar en un régimen continuo. En todos los casos es posible la adición posterior de monómero, agentes de control y disolventes durante o al final de la polimerización.

5

En una forma de realización preferente se disponen los monómeros, en caso dado agentes de control para el ajuste de la microestructura, el disolvente, así como una alilamina terciaria, y se inicia la polimerización mediante adición de un compuesto orgánico alcalino, como BuLi, formándose el iniciador de polimerización que contiene la amina terciaria *in situ* mediante reacción del compuesto orgánico alcalino con la alilamina terciaria.

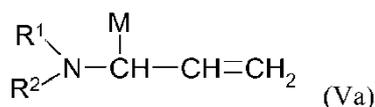
10 El tiempo de polimerización puede oscilar en amplios intervalos de algunos minutos a algunas horas. La polimerización se realiza habitualmente en un intervalo de tiempo de aproximadamente 10 minutos hasta 8 horas, preferentemente 20 minutos a 4 horas. Ésta se puede realizar tanto a presión normal como también a presión elevada (1 a 10 bar).

15 Sorprendentemente se verificó que, mediante el empleo de iniciadores de polimerización que contienen alilamina terciaria para la introducción de grupos amino terciarios de la Fórmula Ia, Ib, IIa o IIb en los inicios de cadenas poliméricas en combinación con el empleo de uno o varios 1-oxa-2-silacicloalcanos como reactivos de funcionalización para la introducción de grupos funcionales en los extremos de cadenas poliméricas, se pueden producir polímeros diénicos que presentan propiedades de banda de rodadura de neumático mejoradas y no presentan los inconvenientes del estado de la técnica. A modo de ejemplo, no pueden tener lugar acoplamientos mediante reacciones múltiples en el reactivo de funcionalización, eliminación de componentes interferentes, así como acoplamientos mediante formación de enlaces Si-O-Si en la elaboración y el almacenaje de los polímeros.

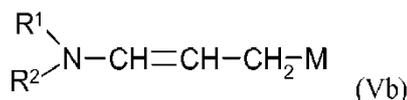
20

En el caso de los iniciadores de polimerización que contienen alilamina terciaria se trata de compuestos de la Fórmula general (Va), (Vb), (VIa) o (VIb)

25

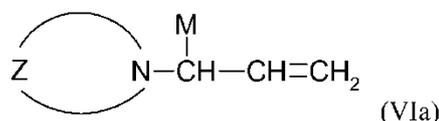


o



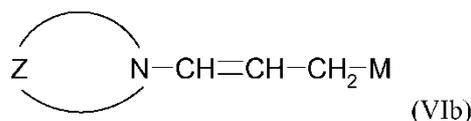
30

o



35

o



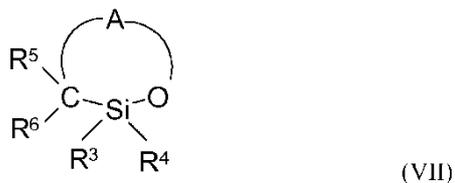
siendo

R^1, R^2 iguales o diferentes y representando restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

Z un resto orgánico divalente, que puede contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si además de C y H, representando

5 M Li, Na o K.

En el caso de los 1-oxa-2-silacicloalcanos se trata de compuestos de la Fórmula general (VII)



siendo

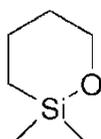
10 R^3, R^4, R^5, R^6 iguales o diferentes y representando H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

A un resto orgánico divalente, que puede contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, además de C y H.

En este caso, el átomo de Si de la Fórmula (VII) es monofuncional, debiéndose entender por monofuncional que el átomo de Si presenta tres enlaces Si-C y un enlace Si-O.

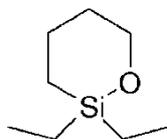
15 Son ejemplos de compuestos de la Fórmula (VII):

2,2-dimetil-1-oxa-2-silaciclohexano

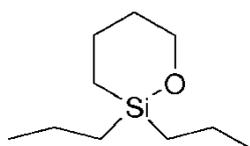


2,2-dietil-1-oxa-2-silaciclohexano

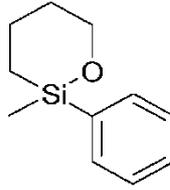
20



2,2-dipropil-1-oxa-2-silaciclohexano

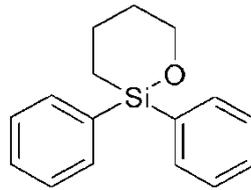


25 2-metil-2-fenil-1-oxa-2-silaciclohexano

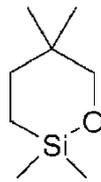


2,2-difenil-1-oxa-2-silaciclohexano

5

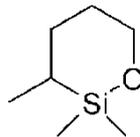


2,2,5,5-tetrametil-1-oxa-2-silaciclohexano

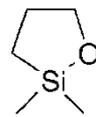


2,2,3-trimetil-1-oxa-2-silaciclohexano

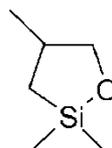
10



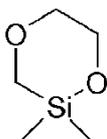
2,2-dimetil-1-oxa-2-silaciclopentano



15 2,2,4-trimetil-1-oxa-2-silaciclopentano

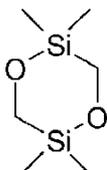


2,2-dimetil-1,4-dioxa-2-silaciclohexano

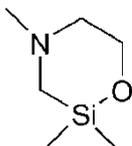


2,2,5,5-tetrametil-1,4-dioxa-2,5-disilaciclohexano

5

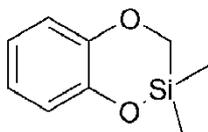


2,2,4-trimetil-[1,4,2]oxazasilinano

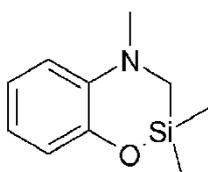


Benzo-2,2-dimetil-1,4-dioxa-2-silaciclohexano

10



Benzo-2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexano



15 Se determinó que los polímeros diénicos funcionalizados según la invención se pueden producir mediante reacción de extremos de cadenas poliméricas reactivos con 1-oxa-2-silacicloalcanos, y en caso dado protonación subsiguiente de los grupos terminales alcoholato, para dar el alcohol. Por consiguiente, también es objeto de la invención el empleo de 1-oxa-2-silacicloalcanos como reactivos de funcionalización para la producción de los polímeros diénicos funcionalizados según la invención con grupos terminales de la Fórmula (III) o (IV).

20 Los polímeros diénicos funcionalizados según la invención presentan preferentemente pesos moleculares medios (media numérica) de 10000 a 2000000 g/mol, preferentemente 100000 a 1000000 g/mol, y temperaturas de transición vítrea de -110°C a +20°C, preferentemente -110°C a 0°C, así viscosidades de Mooney ML 1+4 (100°C) de 10 a 200, preferentemente de 30 a 150 unidades de Mooney.

25 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de los polímeros diénicos funcionalizados según la invención, según el cual se pueden emplear iniciadores de polimerización que contienen alilamina terciaria, así como uno o varios compuestos de la Fórmula (VII), como sustancia pura, disolución o suspensión, para la reacción con los extremos de cadenas poliméricas reactivos. La adición de compuestos de la Fórmula (VII) se efectúa

preferentemente una vez concluida la polimerización; no obstante, también se puede efectuar ésta para la conversión de monómeros completa. La reacción de compuestos de la Fórmula (VII) con los extremos de cadenas poliméricas reactivos se efectúa a las temperaturas empleadas habitualmente para la polimerización. Los tiempos de reacción para la reacción de compuestos según la Fórmula (VII) con los extremos de cadenas poliméricas reactivos se pueden situar entre algunos minutos a varias horas.

Es preferente un procedimiento para la producción de los polímeros diénicos funcionalizados según la invención, en el que los iniciadores de polimerización se obtienen mediante reacción de alquilaminas terciarias con compuestos orgánicos alcalinos en un paso de preformación separado o *in situ* directamente en el reactor de polimerización, así como uno o varios compuestos de la Fórmula (VII), como sustancia pura, disolución o suspensión, para la reacción con los extremos de cadenas poliméricas reactivos. La adición de los compuestos de la Fórmula (VII) se efectúa preferentemente una vez concluida la polimerización; no obstante, también se puede efectuar ésta para la conversión de monómeros completa. La reacción de compuestos de la Fórmula (VII) con los extremos de cadenas poliméricas reactivos se efectúa a las temperaturas empleadas habitualmente para la polimerización. Los tiempos de reacción para la reacción de compuestos según la Fórmula (VII) con los extremos de cadenas poliméricas reactivos se pueden situar entre algunos minutos a varias horas.

La cantidad de sustancia de alilaminas terciarias es igual o menor que la cantidad de sustancia de compuestos orgánicos alcalinos, es especialmente preferente una proporción cuantitativa de sustancia entre alilamina terciaria y compuesto orgánico alcalino de 0,05 - 2,00 : 0,05 - 2,00.

Se ha demostrado que, con esta proporción cuantitativa de sustancia, los extremos de cadenas poliméricas se funcionalizan con compuestos de carbinol que contienen silano, de modo que se forman polímeros diénicos con funcionalización en ambos extremos, que presentan propiedades de banda de rodadura de neumático mejoradas, evitándose acoplamiento mediante reacciones múltiples en el reactivo de funcionalización, eliminación de componentes interferentes, así como acoplamiento mediante formación de enlaces Si-O-Si en la elaboración y el almacenamiento de polímeros.

La cantidad de 1-oxa-2-silacicloalcanos se puede seleccionar de modo que todos los extremos de cadenas poliméricas reactivos reaccionen con compuestos de la Fórmula (VII), o se puede emplear un exceso de estos compuestos. La cantidad empleada de compuestos según la Fórmula (VII) pueden cubrir un amplio intervalo. Las cantidades preferentes se sitúan entre 0,005 - 2 % en peso, de modo especialmente preferente entre 0,01 - 1 % en peso, referido a la cantidad de polímero.

Adicionalmente a los compuestos según la Fórmula (VII), para la reacción con los extremos de cadenas poliméricas reactivos se pueden emplear también los reactivos de acoplamiento típicos para la polimerización de dienos aniónica. Son ejemplos de tales reactivos de acoplamiento tetracloruro de silicio, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, tetracloruro de estaño, dicloruro de dibutylestaño, tetraalcoxisilanos, diglicidiléter de etilenglicol, 1,2,4-tris(clorometil)benceno. Tales reactivos de acoplamiento se pueden añadir previamente a los compuestos de la Fórmula (VII), junto con éstos o después de éstos.

Una vez efectuada la adición de compuestos de la Fórmula (VII), y en caso dado de reactivos de acoplamiento, antes o durante la elaboración de los polímeros funcionalizados según la invención se añaden preferentemente los agentes antienviejamiento habituales, como fenoles con impedimento estérico, aminas aromáticas, fosfitos, tioéteres. Además se pueden añadir los aceites de extensión habituales, empleados para cauchos diénicos, como DAE (Distillate Aromatic Extract), TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract), MES (Mild Extraction Solvates), RAE (Residual Aromatic Extract), TRAE (Treated Residual Aromatic Extract), aceites nafténicos y nafténicos pesados. También es posible la adición de cargas, como hollín y ácido silícico, cauchos y agentes auxiliares de caucho.

La eliminación del disolvente a partir del proceso de polimerización se puede efectuar según los procedimientos habituales, como destilación, rectificación con vapor de agua o aplicación de un vacío, en caso dado a temperatura elevada.

Otro objeto de la invención es el empleo de polímeros funcionalizados según la invención para la producción de composiciones de caucho vulcanizables.

Estas composiciones de caucho vulcanizables presentan preferentemente otros cauchos, cargas, productos químicos de caucho, agentes auxiliares de elaboración y aceites de extensión.

Son cauchos habituales, a modo de ejemplo, caucho natural, así como cauchos sintéticos. En tanto estén presentes, su cantidad se sitúa habitualmente en el intervalo de 0,5 a 95, preferentemente 10 a 80 % en peso, referido a la

ES 2 746 269 T3

cantidad de polímero total en la mezcla. La cantidad de cauchos añadidos adicionalmente se ajusta de nuevo al respectivo fin de empleo de las mezclas según la invención.

En este caso indíquense de manera ejemplar cauchos sintéticos conocidos por la literatura. Éstos comprenden, entre otros

- 5 BR - polibutadieno
- ABR - copolímeros de butadieno/acrilato de C₁-C₄-alquilo
- IR - poliisopreno
- 10 E-SBR - copolímeros de estireno-butadieno con contenidos en estireno de 1-60, preferentemente 20-50 % en peso, producidos mediante polimerización en emulsión
- S-SBR - copolímeros de estireno-butadieno con contenidos en estireno de 1-60, preferentemente 15-45 % en peso, producidos mediante polimerización en disolución
- IIR - copolímeros de isobutileno-isopreno
- 15 NBR - copolímeros de butadieno-acrilonitrilo con contenidos en acrilonitrilo de 5-60, preferentemente 10-40 % en peso
- HNBR - caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado
- EPDM - terpolímeros de etileno-propileno-dieno,

20 así como mezclas de estos cauchos. Para la producción de neumáticos de vehículos son interesantes en especial caucho natural, E-SBR, así como S-SBR con una temperatura de transición vítrea por encima de -60°C, caucho de polibutadieno con contenido cis elevado (> 90 %), que se produjo con catalizadores a base de Ni, Co, Ti o Nd, así como caucho de polibutadieno con un contenido en vinilo de hasta 80 %, así como sus mezclas.

Para las composiciones de caucho según la invención entran en consideración como cargas todas las cargas conocidas empleadas en la industria del caucho. Éstas comprenden cargas tanto activas como también inactivas.

25 Se deben mencionar, a modo de ejemplo:

- 30 - ácidos silícicos altamente dispersos, producidos, por ejemplo, mediante precipitación de disoluciones de silicatos o hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio con superficies específicas de 5-1000, preferentemente 20-400 m²/g (superficie BET) y con tamaños de partícula primarios de 10-400 nm. Los ácidos silícicos se pueden presentar, en caso dado, también como óxidos mixos con otros metales, como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti;
- 35 - silicatos sintéticos, como silicato de aluminio, silicato alcalinotérreo, como silicato de magnesio o silicato de calcio, con superficies según BET de 20-400 m²/g y diámetros de partícula primaria de 10-400 nm;
- silicatos naturales, como caolín y otros ácidos silícicos que se presentan naturalmente;
- 40 - fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esteras, hebras), o microbolas de vidrio;
- 35 - óxidos metálicos, como óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio;
- carbonatos metálicos, como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de cinc;
- hidróxidos metálicos, como por ejemplo hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio;
- sulfatos metálicos, como sulfato de calcio, sulfato de bario;
- 40 - hollines: los hollines a emplear en este caso son hollines producidos según el procedimiento de hollín a la llama, canal, horno, hollín gaseoso, térmico, hollín de acetileno o de arco voltaico, y poseen superficies según BET de 9 - 200 m²/g, por ejemplo hollines 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 bien según la norma 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;
- 45 - geles de caucho, en especial aquellos a base de BR, E-SBR y/o policloropreno con tamaños de partícula de 5 a 1000 nm.

Como cargas se emplean preferentemente ácidos silícicos altamente dispersos y/u hollines.

Las citadas cargas se pueden emplear por separado o en mezcla. En una forma de realización especialmente preferente, las composiciones de caucho contienen como cargas una mezcla de cargas claras, como ácidos silícicos altamente dispersos y hollines, situándose la proporción de mezcla de cargas claras respecto a hollines en 0,01 :1 a 50:1, preferentemente 0,05:1 a 20:1.

5 En este caso, las cargas se emplean en cantidades de 10 a 500 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho. Preferentemente se emplean 20 a 200 partes en peso.

10 En otra forma de realización de la invención, las composiciones de caucho contienen aún agentes auxiliares de caucho, que mejoran, a modo de ejemplo, las propiedades de elaboración de las composiciones de caucho, sirven para la reticulación de las composiciones de caucho, mejoran las propiedades específicas de los vulcanizados producidos a partir de las composiciones de caucho según la invención para su fin de empleo especial, mejoran la interacción entre caucho y carga, o sirven para la unión del caucho a la carga.

15 Los agentes auxiliares de caucho son, por ejemplo, agentes reticulantes, como por ejemplo azufre o compuestos que proporcionan azufre, así como aceleradores de reacción, agentes antienviejecimiento, estabilizadores térmicos, agentes de protección lumínica, agentes de protección frente a ozono, agentes auxiliares de elaboración, colas, agentes propulsores, colorantes, pigmentos, ceras, agentes de extensión, ácidos orgánicos, silanos, retardadores, óxidos metálicos, aceites de extensión, como por ejemplo DAE (Distillate Aromatic Extract), TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract), MES (Mild Extraction Solvates), RAE (Residual Aromatic Extract), TRAE (Treated Residual Aromatic Extract), aceites nafténicos y nafténicos pesados, así como activadores.

20 La cantidad total de agentes auxiliares de caucho se sitúa en el intervalo de 1 a 300 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho total. Preferentemente se emplean 5 a 150 partes en peso de agentes auxiliares de caucho.

25 La producción de las composiciones de caucho vulcanizables se puede efectuar en un procedimiento de una etapa o de varias etapas, siendo preferentes 2 a 3 etapas de mezclado. De este modo se puede efectuar, por ejemplo, la adición de azufre y acelerador en una etapa de mezcla separada, por ejemplo en un cilindro, siendo preferentes temperaturas en el intervalo 30°C a 90°C. La adición de azufre y acelerador se efectúa preferentemente en la última etapa de mezclado.

Son agregados apropiados para la producción de las composiciones de caucho vulcanizables, a modo de ejemplo, cilindros, amasadoras, mezcladoras internas o extrusoras de mezclado.

30 Por consiguiente, son otro objeto de la invención composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros funcionalizados con grupos amino terciarios de la Fórmula (Ia), (Ib), (IIa) o (IIb) en los inicios de cadenas poliméricas y grupos funcionales de la Fórmula (III) o (IV) en los extremos de cadenas poliméricas.

Las composiciones de caucho pueden contener también polímeros diénicos funcionalizados con grupos amino terciarios de la Fórmula (Ia), (Ib), (IIa) o (IIb) en los inicios de cadenas poliméricas y grupos funcionales de la Fórmula (III) o (IV) en los extremos de cadenas poliméricas.

35 Otro objeto de la invención es el empleo de las composiciones de caucho vulcanizables según la invención para la producción de vulcanizados de caucho, en especial para la producción de neumáticos, en especial bandas de rodadura de neumáticos, que presentan una resistencia a la rodadura especialmente reducida con elevada resistencia al deslizamiento en húmedo y estabilidad a la abrasión.

40 Las composiciones de caucho vulcanizables según la invención son también apropiadas para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción de revestimientos de cables, mangueras, correas de transmisión, bandas transportadoras, revestimientos de cilindros, suelas de zapatos, anillos de obturación y elementos de amortiguación.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación de la invención, sin tener efecto limitante.

Ejemplos

45 **Ejemplo 1a: síntesis de copolímero de estireno-butadieno, no funcionalizado (ejemplo comparativo)**

Se cargó un reactor de 20 l inertizado con 8,5 kg de hexano, 1185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 8 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofurfuril)propano, así como 10,3 mmoles de n-butillitio, y se calentó el contenido a 65°C. Se

polimerizó bajo agitación 25 min a 65°C. A continuación se añadieron 10,3 mmoles de alcohol cetílico, se descargó la disolución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3 g de Irganox® 1520 (2,4-bis(octiltiometil)-6-metilfenol) y se eliminó el disolvente mediante rectificación con vapor de agua. Se secaron las migas de caucho a 65°C en vacío.

5 Contenido en vinilo (mediante espectroscopía IR): 50,2 % en peso; contenido en estireno (mediante espectroscopía IR): 20,9 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -25,6°C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 258 kg/mol; M_w/M_n : 1,15; viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C): 52 ME

Ejemplo 1b: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con grupo amino terciario en el inicio de la cadena (ejemplo comparativo)

10 Se cargó un reactor de 20 l inertizado con 8,5 kg de hexano, 1185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 9,9 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofurfuril)propano, 14,6 mmoles de N,N-dimetilamina, así como 14,6 mmoles de n-butillitio, y se calentó el contenido a 65°C. Se polimerizó bajo agitación 25 min a 65°C. A continuación se añadieron 14,6 mmoles de alcohol cetílico, se descargó la disolución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3 g de Irganox® 1520 y se eliminó el disolvente mediante rectificación con vapor de agua. Se secaron las migas de caucho a 65°C en vacío.

15 Contenido en vinilo (mediante espectroscopía IR): 51,7 % en peso; contenido en estireno (mediante espectroscopía IR): 20,9 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -23,5°C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 268 kg/mol; M_w/M_n : 1,15; viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C): 59 ME

Ejemplo 1c: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con funcionalización en el extremo de la cadena mediante reacción con reactivo de funcionalización de la Fórmula (VII) (ejemplo comparativo)

20 Se cargó un reactor de 20 l inertizado con 8,5 kg de hexano, 1185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 8,2 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofurfuril)propano, así como 10,55 mmoles de n-butillitio, y se calentó el contenido a 65°C. Se polimerizó bajo agitación 25 min a 65°C. Después se añadieron 10,55 mmoles (1,69 ml) de 2,2,4-trimetil-[1,4,2]oxazasilinano y se calentó el contenido del reactor otros 20 min a 65°C. A continuación se descargó la disolución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3 g de Irganox® 1520 y se eliminó el disolvente mediante rectificación con vapor de agua. Se secaron las migas de caucho a 65°C en vacío.

25 Contenido en vinilo (mediante espectroscopía IR): 50,3 % en peso; contenido en estireno (mediante espectroscopía IR): 20,9 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -25,7°C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 216 kg/mol; M_w/M_n : 1,18; viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C): 44 ME

Ejemplo 1d: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con grupo amino terciario en el inicio de la cadena y funcionalización en el extremo de la cadena mediante reacción con reactivo de funcionalización de la Fórmula (VII) (según la invención)

30 Se cargó un reactor de 20 l inertizado con 8,5 kg de hexano, 1185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 8,6 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofurfuril)propano, 11,6 mmoles de N,N-dimetilalilamina, así como 11,6 mmoles de butillitio, y se calentó el contenido a 65°C. Se polimerizó bajo agitación 25 min a 65°C. Después se añadieron 11,6 mmoles (1,85 ml) de 2,2,4-trimetil-[1,4,2]oxazasilinano y se calentó el contenido del reactor otros 20 min a 65°C. A continuación se descargó la disolución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3 g de Irganox® 1520 y se eliminó el disolvente mediante rectificación con vapor de agua. Se secaron las migas de caucho a 65°C en vacío.

35 Contenido en vinilo (mediante espectroscopía IR): 49,8 % en peso; contenido en estireno (mediante espectroscopía IR): 21,0 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -25,6°C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 222 kg/mol; M_w/M_n : 1,11; viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C): 42 ME

40 Ejemplos 2a-d: composiciones de caucho

Se produjeron composiciones de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, empleándose los copolímeros de estireno-butadieno de los Ejemplos 1a-1d.

Los componentes se alistan en la Tabla 1. Las composiciones de caucho (sin azufre ni acelerador) se produjeron en una amasadora de 1,5 l. A continuación se mezclaron azufre y acelerador en un cilindro a 40°C.

45

Ejemplos 3a-d: propiedades de vulcanizado

Para la determinación de las propiedades de vulcanizado se vulcanizaron las composiciones de caucho de los Ejemplos 2a-d durante 20 minutos a 160°C. Las propiedades de los correspondientes vulcanizados se indican en la Tabla 2 como Ejemplos 3a-d.

- 5 En los vulcanizados se determinaron las siguientes propiedades según las citadas normas:
- elasticidad de rebote a 60°C (según la norma DIN 53512)
 - abrasión (según la norma DIN 53516)
 - ΔG^* : diferencia de módulos viscoelásticos dependientes de la frecuencia G^* en el caso de 0,5 % de alargamiento y 15% de alargamiento a 60°C/1Hz (curva de amplitud MTS)
- 10 - máximo de $\tan\delta$: máximo de amortiguación dinámica en la medición del módulo viscoelástico dependiente de la frecuencia a 60°C/1 hz con $\tan\delta = G''/G'$ (curva de amplitud MTS)
- $\tan\delta$ a 0°C, 60°C: a partir de la medición de la amortiguación dinámica dependiente de la temperatura según la norma DIN 53513 (10 Hz, tasa de calefacción $1K \cdot \text{min}^{-1}$) con $\tan\delta = E''/E'$.
 - alargamiento de rotura, tensión de rotura (según DIN 53504)
- 15 La elasticidad de rebote a 60°C, ΔG^* , máximo de $\tan\delta$ (MTS) y $\tan\delta$ a 60°C, son indicadores de la pérdida por histéresis en la rodadura del neumático (resistencia a la rodadura). Cuanto más elevada es la elasticidad de rebote a 60°C y cuanto menor es ΔG^* , máximo de $\tan\delta$ (MTS) y $\tan\delta$ a 60°C, tanto menor es la resistencia a la rodadura del neumático. $\tan\delta$ a 0°C es una medida de la resistencia al deslizamiento en húmedo del neumático. Cuanto más elevada es $\tan\delta$ a 0°C, tanto más elevada es la resistencia al deslizamiento en húmedo a esperar del neumático.

Tabla 1: componentes de las composiciones de caucho de banda de rodadura de neumático (datos en phr: partes en peso por 100 partes en peso de caucho)

	Ejemplo comparativo 2a	Ejemplo comparativo 2b	Ejemplo comparativo 2c	Ejemplo según la invención 2d
Copolímero de estireno-butadieno según Ejemplo 1a	70	0	0	0
Copolímero de estireno-butadieno según Ejemplo 1b	0	70	0	0
Copolímero de estireno-butadieno según Ejemplo 1c	0	0	70	0
Copolímero de estireno-butadieno, según Ejemplo 1d	0	0	0	70
Polibutadieno con contenido en cis elevado (BUNA™ CB 24 de Lanxess Deutschland GmbH)	30	30	30	30
Ácido silícico (Ultrasil® 7000)	90	90	90	90
Hollín (Vulcan® JN 375)	7	7	7	7
Aceite de TDAE (Vivatec 500)	36,3	36,3	36,3	36,3
Agente auxiliar de elaboración (Aflux 37 de Rheinchemie Rheinau GmbH)	3	3	3	3
Ácido esteárico (Edenor C 18 98-100)	1	1	1	1
Agente antienviejimiento (Vulkanox® 4020/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2
Agente antienviejimiento (Vulkanox® HS/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2
Óxido de cinc (blanco de cinc sello rojo)	3	3	3	3
Cera (Antilux 654)	2	2	2	2
Silano (Si 69® de Evonik)	7,2	7,2	7,2	7,2
Difenilguanidina (Rhenogran DPG 80)	2,75	2,75	2,75	2,75
Sulfenamida (Vulkacit® NZIEGC de Lanxess)	1,6	1,6	1,6	1,6
Azufre (azufre molturado 90/95 Chancel)	1,6	1,6	1,6	1,6
Sulfonamida (Vulkalent® E/C)	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabla 2: propiedades de vulcanizado

	Ejemplo comparativo 3a	Ejemplo comparativo 3b	Ejemplo comparativo 3c	Ejemplo según la invención 3d
Composición de caucho según Ejemplo comparativo 2a	X			
Composición de caucho según Ejemplo comparativo 2b		X		
Composición de caucho según Ejemplo comparativo 2c			X	
Composición de caucho según Ejemplo comparativo 2d				X
Propiedades de vulcanizado:				
Elasticidad de rebote a 60°C [%]	56,2	56,1	58,7	59,7
ΔG^* ($G^* @ 0.5\% - G^* @ 15\%$) [MPa]	1,37	1,08	1,08	0,81
Máximo de $\tan \delta$ (curva de amplitud MTS a 1 Hz, 60°C)	0,173	0,162	0,156	0,149
$\tan \delta$ a 0°C (amortiguación dinámica a 10Hz)	0,269	0,268	0,279	0,301
$\tan \delta$ a 60°C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	0,103	0,097	0,085	0,085
Alargamiento de rotura (cuerpo de ensayo S2) [%]	457	429	449	436
Alargamiento de rotura (cuerpo de ensayo S2) [MPa]	19,4	18,5	20,8	19,8
Abrasión (DIN 53516) [mm ³]	69	73	74	70

ES 2 746 269 T3

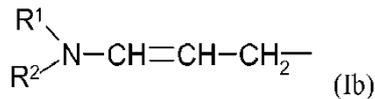
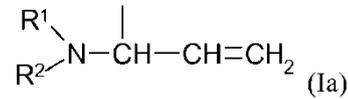
5 Para aplicaciones en neumáticos se requiere una resistencia a la rodadura reducida, que se da si en el vulcanizado se miden un valor elevado para la elasticidad de rebote a 60°C, así como un valor de $\tan\delta$ reducido en la amortiguación dinámica a temperatura elevada (60°C) y un máximo de δ reducido en la curva de amplitud MTS. Como se desprende de la tabla 2, el vulcanizado del Ejemplo 3d según la invención se distingue por una elasticidad de rebote elevada a 60°C, un valor de $\tan\delta$ reducido en la amortiguación dinámica a 60°C, así como un máximo de $\tan\delta$ reducido en la curva de amplitud MTS.

10 Para aplicaciones en neumáticos se requiere además una resistencia al deslizamiento en húmedo elevada, que se da si el vulcanizado presenta un valor de $\tan\delta$ elevado en la amortiguación dinámica a baja temperatura (0°C). Como se desprende de la Tabla 2, el vulcanizado del Ejemplo 3d según la invención se distingue por un valor de $\tan\delta$ elevado en la amortiguación dinámica a 0°C.

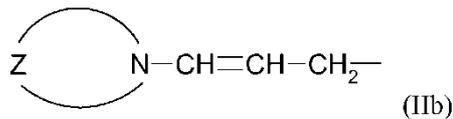
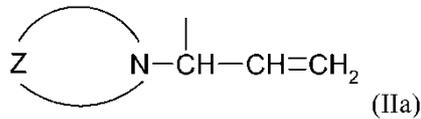
REIVINDICACIONES

1.- Polímeros diénicos, caracterizados por que los polímeros diénicos presentan grupos amino terciarios de la Fórmula (Ia), (Ib), (IIa) o (IIb) en los inicios de cadenas poliméricas

5



10



15 siendo

R¹, R² iguales o diferentes, y representando restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

20

Z un resto orgánico divalente que puede contener heteroátomos como O, N, S y/o Si además de C y H, así como grupos carbinol que contienen silano en los extremos de cadenas poliméricas de la Fórmula (III)



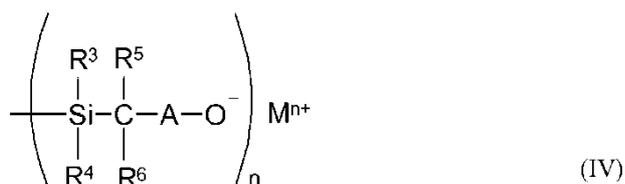
o sus sales metálicas o sus sales semimetálicas, siendo

25 R³, R⁴, R⁵, R⁶ iguales o diferentes, y significando H, un resto alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

A un resto orgánico divalente que puede contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si además de C y H.

30

2.- Polímeros diénicos según la reivindicación 1, caracterizados por que los grupos carbinol que contienen silano de la Fórmula (III) en los extremos de cadenas poliméricas de los polímeros diénicos se presentan como sales metálicas de la Fórmula (IV)



siendo

5 $\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ iguales o diferentes, y significando H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

A un resto orgánico divalente que puede contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si además de C y H, siendo

n un número entero de 1 a 4, siendo

M un metal o semimetal de valencia 1 a 4, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si y/o Sn.

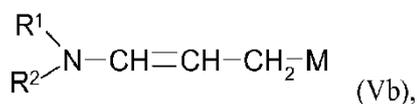
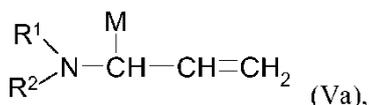
10 3.- Polímeros diénicos según la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que el polímero diénico es un polibutadieno, un poliisopreno, un copolímero de butadieno-isopreno, un copolímero de butadieno-estireno, un copolímero de isopreno-estireno o un terpolímero de butadieno-isopreno-estireno.

15 4.- Polímeros diénicos según la reivindicación 1, caracterizados por que los polímeros diénicos presentan pesos moleculares medios (media numérica) de 10000 a 2000000 g/mol, preferentemente 100000 a 1000000 g/mol, determinándose el peso molecular por medio de GPC frente a patrón de PS.

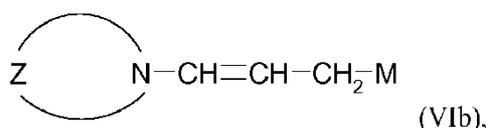
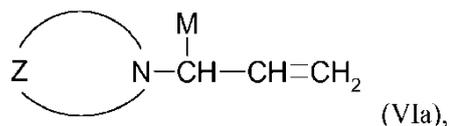
5.- Polímeros diénicos según la reivindicación 1, caracterizados por que los polímeros diénicos presentan temperaturas de transición vítrea de -110°C a $+20^\circ\text{C}$, preferentemente -110°C a 0°C , siendo determinable la temperatura de transición vítrea por medio de DSC.

20 6.- Polímeros diénicos o copolímeros diénicos según la reivindicación 1, caracterizados por que los polímeros diénicos presentan viscosidades de Mooney [ML 1+4 (100°C)] de 10 a 200, preferentemente de 30 a 150 unidades de Mooney.

25 7.- Procedimiento para la producción de polímeros diénicos según la reivindicación 1, caracterizado por que como reactivo de funcionalización para la introducción de grupos funcionales en los extremos de cadenas poliméricas se emplean uno o varios 1-oxa-2-silacicloalcanos, y para la introducción de grupos amino terciarios en los inicios de cadenas poliméricas se emplean iniciadores de polimerización terciarios que contienen alilamina de la Fórmula general (Va), (Vb), (VIa) o (VIb),



30



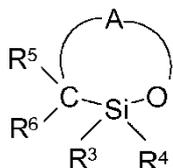
siendo

R^1, R^2 iguales o diferentes y representando restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

5 Z un resto orgánico divalente, que puede contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si además de C y H, representando

M Li, Na o K.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que, en el caso de 1-oxa-2-silacicloalcanos, se trata de compuestos de la Fórmula general (VII)



(VII)

10 siendo R^3, R^4, R^5, R^6 iguales o diferentes y representando H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, representando

A un resto orgánico divalente, que puede contener heteroátomos, como O, N, S y/o Si, además de C y H.

15 9.- Procedimiento para la producción de polímeros diénicos según la reivindicación 7, caracterizado por que se emplean iniciadores de polimerización mediante reacción de alilaminas terciarias con compuestos orgánicos alcalinos in situ o en un paso de preformación separado, así como uno o varios 1-oxa-2-silacicloalcanos, para la reacción con los extremos de cadenas poliméricas reactivos.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la adición de 1-oxa-2-silacicloalcanos se efectúa una vez concluida la polimerización.

11.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que los iniciadores de polimerización aniónicos se obtienen mediante reacción de alilaminas terciarias con compuestos orgánicos alcalinos.

12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que como alilamina terciaria se emplea N,N-dimetilalilamina, y como compuesto orgánico alcalino se emplea butillitio.

25 13.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la cantidad de sustancia de alilaminas terciarias es igual o menor que la cantidad de sustancia de compuestos orgánicos alcalinos, la proporción cuantitativa de sustancia asciende preferentemente a 0,05 - 2,00 : 0,05 - 2,00.

30 14.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la cantidad de 1-oxa-2-silacicloalcanos entre 0,005 - 2 % en peso, preferentemente entre 0,01 - 1 % en peso, referido a la cantidad de polímero con extremos de cadenas poliméricas reactivos.

15.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que se emplean reactivos de acoplamiento para la reacción.

16.- Empleo de polímeros diénicos según una de las reivindicaciones 1 - 6 para la producción de composiciones de caucho vulcanizables.

35 17.- Composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros diénicos según la reivindicación 1 o 2.

18.- Composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros diénicos vulcanizables con grupos amino terciarios de la Fórmula (Ia), (Ib), (IIa) o (IIb) en los inicios de cadenas poliméricas y grupos funcionales de la Fórmula (III) en los extremos de cadenas poliméricas según la reivindicación 1.

- 19.- Composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros diénicos funcionalizados con grupos amino terciarios de la Fórmula (Ia), (Ib), (IIa) o (IIb) en los inicios de cadenas poliméricas y grupos funcionales de la Fórmula (IV) en los extremos de cadenas poliméricas según la reivindicación 2.
- 5 20.- Composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros diénicos funcionalizados con grupos amino terciarios de la Fórmula (Ia), (Ib), (IIa) o (IIb) en los inicios de cadenas poliméricas y grupos funcionales de la Fórmula (III) y (IV) en los extremos de cadenas poliméricas según las reivindicaciones 1 y 2.
- 21.- Empleo de composiciones de caucho vulcanizables según una de las reivindicaciones 18-20 para la producción de neumáticos, en especial bandas de rodadura de neumáticos.
- 10 22.- Empleo de composiciones de caucho vulcanizables según una de las reivindicaciones 18-20 para la producción de cuerpos moldeados, en especial revestimientos de cables, mangueras, correas de transmisión, bandas transportadoras, revestimientos de cilindros, suelas de zapatos, anillos de obturación y elementos de amortiguación.
- 23.- Neumáticos obtenibles mediante vulcanización de las mezclas de caucho según una de las reivindicaciones 18 a 20.
- 15 24.- Cuerpos moldeados obtenibles mediante vulcanización de mezclas de caucho según una de las reivindicaciones 18 a 20.