

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902059060A1

Publication Date

20131212

Applicant

VERSALIS S.P.A.

Title

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COPOLIMERI ELASTOMERICI
FUNZIONALIZZATI E RAMIFICATI E LORO IMPIEGO IN COMPOSIZIONI
ELASTOMERICHE VULCANIZZABILI

**PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COPOLIMERI
ELASTOMERICI FUNZIONALIZZATI E RAMIFICATI E LORO
IMPIEGO IN COMPOSIZIONI ELASTOMERICHE VULCANIZZABILI**

*** **

5 La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di un copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato ed il suo impiego in composizioni elastomeriche vulcanizzabili.

 Più in particolare, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di un copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato
10 comprendente polimerizzare, per via anionica, almeno un monomero dienico coniugato ed almeno un vinil arene, far reagire almeno il 10% in peso delle catene polimeriche presenti nel copolimero elastomerico ottenuto con almeno un composto avente almeno un gruppo funzionale, far reagire il copolimero elastomerico funzionalizzato ottenuto con almeno un composto contenente
15 bromo.

 Il copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato così ottenuto presenta una buona lavorabilità e può essere vantaggiosamente utilizzato in composizioni elastomeriche vulcanizzabili.

 E' altresì un ulteriore oggetto della presente invenzione una composizione
20 elastomerica vulcanizzabile comprendente almeno un copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato ottenuto con il suddetto procedimento.

 Detta composizione elastomerica può essere vantaggiosamente utilizzata nella produzioni di manufatti vulcanizzati, in particolare pneumatici, più in particolare battistrada per pneumatici.

25 E' quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione, un manufatto

vulcanizzato comprendente la suddetta composizione elastomerica.

La lavorabilità dei copolimeri elastomerici è un termine con cui viene generalmente indicato un comportamento complesso che descrive sia la fase di incorporazione delle cariche (“fillers”), usualmente silice, carbon black, o loro
5 miscele, in cui le caratteristiche dei copolimeri elastomerici giocano un ruolo fondamentale, sia la fase di formatura in cui si richiede ai copolimeri elastomerici una plasticità sufficiente per produrre manufatti dalla forma anche complessa.

La letteratura scientifica ha evidenziato l’importanza di un giusto rapporto
10 tra caratteristiche elastiche e viscosi dei copolimeri elastomerici allo scopo di ottenere, in tempi brevi, composizioni elastomeriche, i.e. uno o più copolimeri elastomerici miscelato/i con l’opportuna carica (“filler”) o con l’opportuna miscela di cariche (“fillers”), mantenendo, come detto sopra, le caratteristiche di adattabilità agli stampi.

15 In questa ottica è giudicato particolarmente importante ridurre i tempi di miscelazione, per la riduzione dei costi di preparazione delle composizioni elastomeriche attraverso un miglior sfruttamento degli impianti, senza penalizzare il grado di dispersione della carica (“filler”) o della miscela di cariche (“fillers”).

20 Uno tra i più importanti effetti osservabili durante la fase di dispersione della carica (“filler”) o della miscela di cariche (“fillers”), è la progressiva diminuzione della viscosità delle composizioni elastomeriche, generalmente esprimibile come differenza tra la viscosità Mooney delle composizioni elastomeriche e la viscosità Mooney del/i copolimero/i elastomerico/i prima
25 dell’incorporazione della carica (“filler”) o della miscela di cariche (“fillers”) (Δ

Mooney). Una non ottimale dispersione della carica (“filler”) o della miscela di cariche (“fillers”) determina, infatti, un maggior valore di detta differenza (i.e. maggior valore di Δ Mooney) ed una conseguente minore lavorabilità della composizione elastomerica ottenuta.

5 Un altro ed altrettante importante effetto della dispersione ottimale della carica (“filler”) o della miscela di cariche (“fillers”), è rappresentato dal minimizzare i fenomeni che causano una elevata isteresi della composizione elastomerica ottenuta, con particolare riferimento alle interazioni tra le particelle della carica (“filler”) o delle cariche (“fillers”) non disperse che, in mutuo
10 contatto, determinano un incremento dei meccanismi dissipativi.

E’ noto che le caratteristiche principali dei copolimeri elastomerici che influenzano la fase di dispersione della carica (“filler”) o della miscela di cariche (“fillers”) sono: la struttura (e.g., lineare, ramificata, radiale), il peso molecolare, la distribuzione dei pesi molecolari ed, eventualmente, la presenza di gruppi
15 funzionali.

Ad esempio, copolimeri elastomerici a struttura lineare mostrano una componente viscosa maggiore rispetto a quella mostrata da copolimeri elastomerici a struttura radiale e, questi ultimi, maggiore rispetto a quella mostrata da copolimeri elastomerici a struttura ramificata; mentre all’aumento
20 del valore dell’indice di distribuzione dei pesi molecolari dei copolimeri elastomerici aumenta l’importanza della componente elastica degli stessi.

La componente elastica dei copolimeri elastomerici è importante nel fenomeno di trasferimento di lavoro dalla macchina alla composizione elastomerica comprendente uno o più polimeri elastomerici e carica (“filler”) o
25 miscela di cariche (“fillers”): detta componente elastica non deve essere però

eccessiva in quanto, a causa delle deformazioni imposte al/i copolimero/i elastomerico/i, quest'ultimo/i può/possono cominciare a dare fenomeni di rottura piuttosto che di flusso (deformazione plastica) con conseguente diminuzione dell'efficienza di trasferimento di lavoro dalla macchina alla composizione elastomerica.

Sforzi sono stati fatti nell'arte allo scopo di ottenere copolimeri elastomerici aventi una buona compatibilità con le cariche ("fillers") quali, ad esempio, silice e/o carbon black, ed in grado di dare, quindi, composizioni elastomeriche ad elevata lavorabilità.

Ad esempio, la domanda di brevetto europeo EP 754 710 descrive un procedimento per la preparazione di copolimeri di 1,3-butadiene utili per la produzione di pneumatici aventi una bassa resistenza al rotolamento ("rolling resistance") caratterizzato da: (a) polimerizzazione anionica di stirene e 1,3-butadiene in presenza di un solvente idrocarburico, di un iniziatore a base di litio alchile e di un modificatore polare [ad esempio tetraidrofurano (THF)], in condizioni inerti, a temperatura compresa tra 0°C e 150°C, preferibilmente compresa tra 20°C e 120°C; (b) seguita da una eventuale reazione con fino al 2% di un monomero terminale scelto tra 1,3-butadiene, stirene o altro diene coniugato, o altro composto vinilaromatico; (c) seguita da una reazione di accoppiamento ("coupling reaction") di non più del 70% delle catene con struttura a stella ("star-shaped chains") in presenza di un alogenuro di stagno o silicio avente formula Cl_nMeR_{4-n} (I) in cui n rappresenta un numero tra 3 e 4, Me è Si o Sn, e R è un radicale organico di tipo alchilico, cicloalchilico o arilico, scelto tra radicali aventi da 1 a 20 atomi di carbonio; (d) seguita da una eventuale reazione con fino al 2% di un monomero terminale scelto tra 1,3-butadiene,

stirene o altro diene coniugato, o altro composto vinilaromatico; (e) seguita da una reazione di terminazione delle catene lineari con un composto del tipo $ClSnR_3$ (II) in cui R è un radicale organico di tipo alchilico, cicloalchilico o arilico, scelto tra radicali aventi da 1 a 20 atomi di carbonio. In particolare, il copolimero ottenuto tramite il suddetto procedimento ha un massimo del 70% delle catene polimeriche con struttura a stella (“star-shaped chains”) e almeno il 30% di catene polimeriche aventi struttura lineare, in cui tutte le catene lineari sono terminate con un atomo di stagno. Il copolimero stirene-butadiene (SBR) ottenuto è detto essere in grado, inoltre, di non influire negativamente sulle rimanenti caratteristiche del pneumatico, ad esempio, resistenza allo slittamento (“skid resistance”).

La domanda di brevetto europeo EP 818 478 descrive un terpolimero elastomerico stirene-isoprene-butadiene (SIBR) ed un procedimento per la sua preparazione. In particolare, viene descritto un procedimento per la preparazione di un terpolimero elastomerico stirene-isoprene-butadiene (SIBR) comprendente:

- (a) copolimerizzare stirene, isoprene e butadiene in presenza di un solvente idrocarburico, di un iniziatore scelto tra composti metallo alcalini (ad esempio, n-butil litio) e di un agente di vinilazione (“vinylating agent”) [ad esempio, tetraidrofurano (THF)];
- (b) far reagire il terpolimero ottenuto nello stadio (a) con un agente di accoppiamento (ad esempio, silicio tetracloruro, stagno tetracloruro);
- (c) far reagire il terpolimero accoppiato ottenuto nello stadio (b) con un composto avente almeno un gruppo funzionale scelto tra il gruppo che consiste di $>C=O$, $>C=S$, ammino, aziridina e gruppi epossido, nella sua molecola, così da modificare almeno una parte del terpolimero. Il copolimero stirene-butadiene (SIBR) ottenuto dal suddetto procedimento è detto essere in grado di dare

composizioni elastomeriche comprendenti silice aventi una buona lavorabilità, un buona resistenza alla trazione (“tensile strength”) ed una buona resistenza all’abrasione.

La domanda di brevetto EP 1 274 737 descrive un procedimento per la
5 preparazione di copolimeri elastomerici statistici dieni coniugati - vinil areni aventi struttura ramificata comprendente: (1) copolimerizzazione anionica in soluzione dei monomeri dienici coniugati e dei vinil areni, in presenza di agenti randomizzanti e di un iniziatore scelto nella classe dei litio alchili, la copolimerizzazione essendo condotta sino a pressoché totale scomparsa dei
10 monomeri; (2) aggiunta alla soluzione dello stadio (1) di una quantità di litio alchile da 1 a 4 volte la quantità molare di litio alchile dello stadio (1); (3) aggiunta alla soluzione polimerica dello stadio (2) di un composto avente formula generale R-Br in cui R è un radicale idrocarbilico monofunzionale C₁-C₃₀ scelto tra i radicali alchilici, cicloalchilici e arilici, il rapporto molare tra
15 R-Br e litio alchile totale essendo da 0,6/1 a 1/1, in tal modo ottenendo un copolimero elastomerico ramificato. I suddetti copolimeri elastomerici statistici dieni coniugati - vinil areni aventi struttura ramificata sono detti avere migliorata lavorabilità ed essere adatti alla produzione di pneumatici aventi una bassa resistenza al rotolamento (“rolling resistance”).

20 Tuttavia, i suddetti procedimenti possono presentare alcuni inconvenienti. Ad esempio, non tutti i suddetti procedimenti sono in grado di dare copolimeri aventi punti di ramificazione statisticamente distribuiti lungo l’asse del copolimero e, comunque, nessuno dei suddetti procedimenti, è in grado di dare copolimeri elastomerici che siano, allo stesso tempo, funzionalizzati e ramificati.
25 Inoltre, talvolta, nei copolimeri ottenuti con i suddetti procedimenti, non sempre

le catene polimeriche presentano almeno un gruppo funzionale in grado di interagire con le cariche (“fillers”).

La Richiedente si è quindi posta il problema di trovare un procedimento che permetta di ottenere copolimeri elastomerici funzionalizzati e ramificati, i.e. copolimeri elastomerici che siano allo stesso tempo funzionalizzati e ramificati, aventi punti di ramificazione statisticamente distribuiti lungo l’asse del copolimero.

La Richiedente ha ora trovato che la produzione di copolimeri elastomerici funzionalizzati e ramificati, aventi punti di ramificazione statisticamente distribuiti lungo l’asse del copolimero, può essere attuata tramite un procedimento comprendente polimerizzare, per via anionica, almeno un monomero dienico coniugato ed almeno un vinil arene, far reagire almeno il 10% in peso delle catene polimeriche presenti nel copolimero elastomerico ottenuto con almeno un composto avente almeno un gruppo funzionale, far reagire il copolimero elastomerico funzionalizzato ottenuto con almeno un composto contenente bromo. I copolimeri elastomerici funzionalizzati e ramificati così ottenuti, hanno una buona compatibilità con le cariche (“fillers”) quali, ad esempio, silice, e sono in grado di dare, quindi, composizioni elastomeriche ad elevata lavorabilità. Inoltre, dette composizioni elastomeriche, quando utilizzate nella produzione di pneumatici, sono in grado di dare pneumatici aventi bassa resistenza al rotolamento (“low rolling resistance”) e buona resistenza allo slittamento su bagnato (“wet skid resistance”).

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di un copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato comprendente i seguenti stadi:

- (a) copolimerizzare, per via anionica, almeno un monomero dienico coniugato ed almeno un vinil arene, in presenza di almeno un solvente idrocarburico, di almeno un iniziatore a base di litio, e di almeno un modificatore polare, ottenendo una soluzione comprendente un copolimero elastomerico;
- 5 (b) far reagire almeno il 10% in peso, preferibilmente dal 20% in peso al 100% in peso, delle catene polimeriche presenti nel copolimero elastomerico ottenuto nello stadio (a) con almeno un composto avente almeno un gruppo funzionale scelto tra: epossidi, chetoni, esteri, aldeidi, ottenendo una soluzione comprendente un copolimero elastomerico
- 10 funzionalizzato;
- (c) aggiungere alla soluzione ottenuta nello stadio (b) una quantità di iniziatore a base di litio da 1 a 4 volte, preferibilmente da 1,5 a 3 volte, la quantità molare di iniziatore a base di litio utilizzato nello stadio (a) ed un composto del bromo avente formula generale (I):

15



in cui R rappresenta un gruppo alchilico $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, preferibilmente $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, lineare o ramificato, un gruppo cicloalchilico $\text{C}_3\text{-C}_{30}$, preferibilmente $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, un gruppo arilico $\text{C}_6\text{-C}_{30}$, preferibilmente $\text{C}_6\text{-C}_{12}$.

Allo scopo della presente descrizione e delle rivendicazioni che seguono, 20 le definizioni degli intervalli numerici comprendono sempre gli estremi a meno di diversa specificazione.

Allo scopo della presente descrizione e delle rivendicazioni che seguono, il termine “comprendente” include anche i termini “che consiste essenzialmente di” o “che consiste di”.

25 In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente

invenzione, detto monomero dienico coniugato può essere scelto tra: 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene (piperilene), 2-metil-3-etil-1,3-butadiene, 1,3-ottadiene, o loro miscele. 1,3-Butadiene, isoprene, o loro miscele, sono preferiti. 1,3-Butadiene è particolarmente
5 preferito.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto vinil arene può essere scelto tra: stirene, α -metilstirene, 1-vinil-naftalene, 2-vinil-naftalene, o loro alchil derivati, o loro miscele. Stirene è preferito.

10 In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detta copolimerizzazione per via anionica può essere condotta in presenza di:

- 60% in peso - 95% in peso, preferibilmente 70% in peso - 90% in peso, rispetto al peso totale di monomero dienico coniugato e di vinil arene, di
15 almeno un monomero dienico coniugato; e
- 5% in peso - 40% in peso, preferibilmente 10% in peso - 30% in peso, rispetto al peso totale di monomero dienico coniugato e di vinil arene, di almeno un vinil arene.

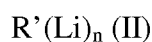
In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente
20 invenzione, detto solvente idrocarburico può essere scelto tra solventi idrocarburici alifatici o aromatici quali, ad esempio, n-pentano, n-esano, n-eptano, cicloesano, o loro miscele. n-Esano, cicloesano, o loro miscele, sono preferiti.

Generalmente, la quantità di solvente idrocarburico utilizzata in detto
25 stadio (a) di copolimerizzazione anionica è tale da consentire la completa

solubilità dei monomeri (i.e. monomero dienico coniugato e vinil arene), degli additivi eventualmente presenti e del copolimero elastomerico ottenuto al termine della stessa, la completa agitazione della miscela di reazione, anche durante detta copolimerizzazione, e la diffusione del calore di reazione.

5 Preferibilmente, detto solvente idrocarburico è utilizzato in quantità tale da avere una concentrazioni di monomeri (i.e. monomero dienico coniugato e vinil arene) nel solvente idrocarburico compresa tra l'1% in peso e il 30% in peso rispetto al peso totale del solvente idrocarburico.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente
10 invenzione, detto iniziatore a base di litio può essere scelto tra composti aventi formula generale (II):



in cui R' rappresenta un gruppo alchilico C₁-C₂₀, preferibilmente C₂-C₈, lineare o ramificato, e n è un numero intero compreso tra 1 e 4.

15 In accordo con una ulteriore forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto iniziatore a base di litio può essere scelto, ad esempio, tra: litio-n-butile, litio-n-propile, litio-isobutile, litio-t-butile, litio amile, o loro miscele. Litio-n-butile è preferito.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente
20 invenzione, detto iniziatore a base di litio può essere utilizzato in quantità compresa tra lo 0,005% in peso e lo 0,08% in peso, preferibilmente compresa tra lo 0,02% in peso e lo 0,06% in peso, rispetto al peso totale dei monomeri (i.e. monomero dienico coniugato e vinil arene).

Allo scopo di regolare la formazione di un copolimero elastomerico con
25 distribuzione casuale ("random") dei monomeri dienici coniugati e dei vinil

areni detto stadio (a), come detto sopra, viene condotto in presenza di almeno un modificatore polare.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto modificatore polare può essere scelto, ad esempio, tra: eteri, quali, ad esempio, tetraidrofurano (THF), tetraidrofurfuriletiletere (THFAetile),
5 o loro miscele; diammine quale, ad esempio, N,N,N',N'-tetrametiletildiammina (TMEDA), o loro miscele; o loro miscele. Tetraidrofurfuriletiletere (THFAetile) è preferito.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente
10 invenzione, detto modificatore polare può essere utilizzato in quantità compresa tra 0,10 moli e 100 moli, preferibilmente compresa tra 0,20 moli e 50 moli, per mole di iniziatore a base di litio.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto stadio (a) può essere condotto a temperatura compresa tra 0°C
15 e 150°C, preferibilmente compresa tra 20°C e 120°C. Detto stadio (a) è comunque condotto ad una temperatura in cui i monomeri vengono mantenuti in forma liquida.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto stadio (a) può essere condotto per un tempo compreso tra 5
20 minuti e 10 ore, preferibilmente compreso tra 10 minuti e 60 minuti.

Poiché, come detto sopra, la copolimerizzazione del monomero dienico coniugato e del vinil arene, in presenza del modificatore polare avviene in modo casuale (“random”), è possibile controllare il tipo di monomero al termine della catena tramite reazione del copolimero elastomerico ottenuto nello stadio (a) con
25 almeno un monomero reattivo (“capping”) [stadio (a')]. Detto monomero

reattivo è in grado di reagire con la specie polimerica vivente $P\text{Li}^+$ dove P rappresenta la catena lineare del copolimero elastomerico monomero dienico coniugato e vinil arene ottenuto nello stadio (a). Preferibilmente, detto monomero reattivo può essere scelto tra 1,3-butadiene, stirene, α -metilstirene.

5 Preferibilmente, detto monomero reattivo può essere utilizzato in quantità compresa tra lo 0% in peso e il 10% in peso, più preferibilmente compresa tra lo 0,1% in peso e il 6% in peso, rispetto al peso totale del copolimero elastomerico ottenuto nello stadio (a).

E' da notare che, nel caso in cui venga effettuata la suddetta reazione

10 ("capping") [stadio (a')], il copolimero ottenuto in detto stadio (a') sarà sottoposto al suddetto stadio (b).

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detti epossidi possono essere scelti, ad esempio, tra: 1,4-cicloesano-dimetano-diglicidil etere, neopentilglicol-diglicidil etere, 1,6-esano-

15 diol-diglicidil etere, trimetilolpropano-triglicidil etere, propilenglicol-diglicidil etere, ossido di propilene, 1,2-epossibutano, 1,2-epossiisobutano, 2,3-epossibutano, 1,2-epossietano, 1,2-epossiottano, 1,2-epossidecano, 1,2-epossitetradecano, 1,2-epossiesadecano, 1,2-epossiottadecano, 1,2-epossieicosano, 1,2-epossi-2-pentilpropano, 3,4-epossi-1-butene, 1,2-epossi-5-

20 esene, 1,2-epossi-9-decene, 1,2-epossiciclopentano, 1,2-epossicicloesano, 1,2-epossiciclododecano, 1,2-epossietilbenzene, 1,2-epossi-1-metossi-2-metilpropano, glicidil metil etere, glicidil etil etere, glicidil isopropil etere, glicidil butil etere, 2-(3,4-epossicicloesil)etiltrimetossisilano, 3-glicidilossipropiltrimetilsilano, o loro miscele.

25 In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente

invenzione, detti chetoni possono essere scelti, ad esempio, tra: acetone, benzofenone, amminoacetone, amminobenzofenone, acetilacetone, o loro miscele.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detti esteri possono essere scelti, ad esempio, tra: metil acetato, metil adipato, etil adipato, metil metacrilato, etil metacrilato, o loro miscele.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione dette aldeidi possono essere scelte, ad esempio, tra: benzaldeide, piridinaldeide, formaldeide, acetaldeide, n-butirraldeide, iso-butirraldeide, propionaldeide, iso-valeraldeide, esanaldeide, eptanaldeide, o loro miscele.

In accordo con una forma di realizzazione particolarmente preferita della presente invenzione, detto composto avente almeno un gruppo funzionale è scelto tra gli epossidi, più preferibilmente è 1,4-cicloesanodimetanoldiglicidil etere.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto stadio (b) può essere condotto a temperatura compresa tra 0°C e 150°C, preferibilmente compresa tra 20°C e 120°C.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto stadio (b) può essere condotto per un tempo compreso tra 1 minuto e 1 ora, preferibilmente compreso tra 5 minuti e 0,5 ore.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto composto del bromo avente formula generale (I), può essere scelto, ad esempio, tra: 1-bromo-metano, 1-bromo-etano, 1-bromo-ottano, 1-bromo-cicloesano, 1-bromo-benzene, o loro miscele. 1-Bromo-ottano è preferito.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente

invenzione, detto composto del bromo avente formula generale (I) può essere utilizzato in quantità tale per cui il rapporto molare tra detto composto del bromo avente formula generale (I) e detto iniziatore a base di litio totale [iniziatore a base di litio dello stadio (a) + iniziatore a base di litio dello stadio (c)] è
5 compreso tra 0,6:1 e 1:1, preferibilmente compreso tra 0,7:1 e 0,9:1.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto stadio (c) può essere condotto a temperatura compresa tra 0°C e 150°C, preferibilmente compresa tra 20°C e 120°C.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente
10 invenzione, detto stadio (c) può essere condotto per un tempo compreso tra 1 minuto e 1 ora, preferibilmente compreso tra 5 minuti e 0,5 ore.

Al termine del procedimento oggetto della presente invenzione si ottiene una soluzione comprendente un copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato in cui almeno il 10% delle catene polimeriche presenti hanno almeno
15 un gruppo funzionale, preferibilmente di tipo terminale, ed avente punti di ramificazione (o “nodi”) statisticamente distribuiti lungo l’asse della macromolecola. La presenza di detti gruppi funzionali, preferibilmente in posizione terminale, consente una migliore interazione con le cariche (“fillers”), in particolare con la silice, mentre la presenza di detti punti di ramificazione (o
20 “nodi”) statisticamente distribuiti lungo l’asse della macromolecola è molto importante dal punto di vista reologico in quanto consente una migliore lavorabilità.

Preferibilmente, al termine del procedimento oggetto della presente invenzione si ottiene un copolimero stirene-1,3-butadiene (SBR), funzionalizzato
25 e ramificato, in cui le unità stireniche e le differenti unità butadieniliche (1,4-cis,

1,4-trans e 1,2) sono distribuite in modo casuale (“random”) lungo la catena.

Il copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato ottenuto al termine del procedimento oggetto della presente invenzione può essere recuperato dalla soluzione ottenuta nello stadio (c) mediante tecniche note nell’arte quali, ad esempio, evaporazione del solvente, precipitazione con non-solvente, successiva
5 filtrazione ed essiccazione.

Il procedimento oggetto della presente invenzione può essere condotto in modo discontinuo (“batch”), oppure in modo continuo, preferibilmente in modo discontinuo (“batch”).

10 Nel caso in cui detto procedimento venga condotto in modo discontinuo (“batch”), il monomero dienico e il vinil arene, il solvente idrocarburico ed il modificatore polare, vengono introdotti in un reattore di polimerizzazione adiabatico. La reazione di copolimerizzazione anionica viene successivamente innescata utilizzando un iniziatore a base di litio. A conversione dei monomeri
15 completa, viene introdotta nel reattore di polimerizzazione il composto avente almeno un gruppo funzionale e, successivamente, vengono introdotti nel reattore di polimerizzazione, una ulteriore aliquota di iniziatore a base di litio e il composto del bromo avente formula generale (I), ottenendosi una soluzione da cui viene separato il copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato
20 operando come sopra riportato. Le temperatura e i tempi di reazione a cui si opera sono quelle sopra riportate per gli stadi (a) - (c).

Nel caso in cui detto procedimento venga condotto in modo continuo, il monomero dienico e il vinil arene, il solvente idrocarburico ed il modificatore polare, vengono introdotti nel primo di una serie di n reattori di polimerizzazione
25 (con $n \geq 2$), generalmente reattori di tipo CSTR, insieme alla opportuna quantità

di iniziatore a base di litio. L'assetto dei reattori di polimerizzazione (i.e. temperature, tempi di permanenza) viene ottimizzato in maniera tale da garantire, all'uscita del reattore di polimerizzazione n-1-esimo, il raggiungimento della conversione dei monomeri completa. In corrispondenza di questo punto, viene
5 introdotto nel reattore di polimerizzazione, con continuità, un flusso del composto avente almeno un gruppo funzionale: la miscelazione di questo flusso con la soluzione polimerica deve essere realizzata con gli opportuni accorgimenti allo scopo di ottenere la completa omogeneità. Successivamente, all'uscita del reattore di polimerizzazione viene introdotto, con continuità, un ulteriore flusso
10 di iniziatore a base di litio e un flusso del composto del bromo avente formula generale (I): anche in questo caso, la miscelazione dei flussi alimentati con la soluzione polimerica deve essere realizzata con gli opportuni accorgimenti allo scopo di ottenere la completa omogeneità. La soluzione polimerica così ottenuta viene alimentata al reattore di polimerizzazione n-esimo, con tempi di
15 permanenza di circa 30 minuti: all'uscita di detto n-esimo reattore di polimerizzazione dalla soluzione ottenuta viene separato il copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato operando come sopra riportato. Le temperatura e i tempi di reazione a cui si opera sono quelle sopra riportate per gli stadi (a) - (c).

20 Come detto sopra, il copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato ottenuto con il procedimento oggetto della presente invenzione, può essere vantaggiosamente utilizzato in composizioni elastomeriche vulcanizzabili, eventualmente in presenza di altri (co)polimeri, per produrre manufatti vulcanizzati aventi proprietà fisico/meccaniche migliorate.

25 Ad esempio, detto copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato,

può essere utilizzato, in miscela con silice e/o carbon black, come componente di composizioni elastomeriche vulcanizzabili atte alla preparazione di pneumatici aventi bassa resistenza al rotolamento (“low rolling resistance”) e buona resistenza allo slittamento su bagnato (“wet skid resistance”).

5 E’ quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione una composizione elastomerica vulcanizzabile comprendente almeno un copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato ottenuto come sopra descritto, almeno una carica (“filler”) scelta tra silice, carbon black, o loro miscele, preferibilmente silice, ed almeno un agente vulcanizzante. Preferibilmente, detta carica (“filler”) può
10 essere presente in detta composizione elastomerica vulcanizzabile in quantità compresa tra 5 phr e 500 phr.

Detta composizione elastomerica vulcanizzabile può comprendere, oltre a detto copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato, altri elastomeri quali, ad esempio, gomma naturale (NR), polibutadiene (BR), o loro miscele.

15 Allo scopo della presente invenzione e delle rivendicazioni che seguono, il termine “phr” indica le parti in peso di un determinato componente per 100 parti in peso di (co)polimero/i presente/i nella composizione elastomerica vulcanizzabile.

20 Detto agente vulcanizzante può essere scelto, ad esempio, tra zolfo elementare solubile o insolubile, oppure tra donatori di zolfo, o loro miscele.

Donatori di zolfo sono, ad esempio, dimorfolil disolfuro (DTDM), 2-morfolino-ditiobenzotiazolo (MBSS), bisolfuro del caprolattame, dipentametenetiurame tetrasolfuro (DPTT), tetrametiltiurame disolfuro (TMTD), o loro miscele.

25 Nel caso in cui l’agente vulcanizzante venga scelto tra zolfo o donatori di

zolfo, allo scopo di aumentare la resa di vulcanizzazione, può essere altresì vantaggioso utilizzare altri additivi (e.g., acceleranti) quali, ad esempio, ditiocarbammati, tiurami, tiazoli, sulfenammidi, xantogenati, derivati della guanidina, caprolattami, derivati della tiourea, o loro miscele.

5 In detta composizione elastomerica vulcanizzabile, detto zolfo, e/o detti donatori di zolfo, e detti altri additivi sopra riportati eventualmente presenti, sono generalmente presenti in quantità compresa tra 0,05 phr e 10 phr, preferibilmente compresa tra 0,1 phr e 8 phr.

Alle composizioni elastomeriche vulcanizzabili oggetto della presente
10 invenzione, possono essere aggiunti altri composti.

Ad esempio, possono essere aggiunti composti inorganici o organici. Esempi di detti composti sono: ossido di zinco; carbonato di zinco; ossido di piombo; acidi grassi organici saturati o insaturi o loro sali di zinco; polialcooli; alcool amminici (e.g., trietanolammina); ammine (e.g., dibutilammina,
15 dicicloesilammina, cicloesiletilammina); polietere ammine; o loro miscele.

Possono altresì essere aggiunti inibitori di vulcanizzazione quali, ad esempio, N-cicloesil-tioftalimide (PVI), N,N'-dinitrosopentametilene-tetrammina (DNPT), anidride ftalica (PTA), difenilnitrosammina, o loro miscele.

Oltre ai suddetti agenti vulcanizzanti e/o agli altri composti sopra riportati,
20 la composizione elastomerica vulcanizzabile oggetto della presente invenzione, può comprendere altri ulteriori additivi usualmente utilizzati nelle composizioni elastomeriche e noti agli esperti nell'arte quali, ad esempio, altre cariche ("fillers"), attivatori delle cariche ("filler activators"), agenti di protezione dell'ozono, inibitori di invecchiamento, antiossidanti, aiutanti di processo
25 ("processing aids"), oli di estensione ("extender oils"), plastificanti, materiali di

rinforzo, agenti di rilascio dallo stampo (“mould releasing agents”).

Altre cariche (“fillers”) che possono essere utilizzate allo scopo della presente invenzione sono, ad esempio: solfato di bario, biossido di titanio, ossido di zinco, ossido di calcio, carbonato di calcio, ossido di magnesio, ossido di alluminio, ossido di ferro, idrossido di alluminio, idrossido di magnesio, silicati
5 di alluminio, terra di diatomee, talco, caolini, bentoniti, nanotubi di carbonio, Teflon[®] (preferibilmente in forma di polvere), silicati, o loro miscele. La quantità totale di cariche è comunque compresa tra 5 phr e 500 phr.

Attivatori delle cariche (“filler activators”) che possono essere utilizzati
10 allo scopo della presente invenzione sono, ad esempio: silani organici quali, ad esempio, bis(trietossisililpropil)polisolfuro, viniltrimetilossisilano, vinildimetossimetilsilano, vinilrietossisilano, viniltris-(2-metossietossi)silano, N-cicloesil-3-amminopropil-trimetossisilano, 3-ammino-propiltrimetossisilano, metiltrimetossisilano, metilrietossisilano, dimetildimetossisilano,
15 dimetildietossisilano, trimetiletossisilano, isoottiltrimetossisilano, isoottilrietossisilano, esadeciltrimetossisilano, (ottadecil)metildimetossisilano, o loro miscele. Ulteriori attivatori delle cariche sono, ad esempio, sostanze tensioattive quali trietanolamina, etilenglicoli, o loro miscele. La quantità di attivatori delle cariche è generalmente compresa tra 0 phr e 10 phr.

20 E’ altresì un ulteriore oggetto della presente invenzione un manufatto vulcanizzato ottenuto dalla vulcanizzazione di dette composizioni elastomeriche vulcanizzabili.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi
25 della stessa.

ESEMPI

Sono state utilizzate le tecniche di caratterizzazione ed analisi sotto riportate.

I copolimeri stirene-1,3-butadiene (SBR) ottenuti sono stati caratterizzati
5 utilizzando le tecniche sotto riportate: i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 1.

Analisi della microstruttura (contenuto di unità 1,2-viniliche e dello stirene legato)

La determinazione della microstruttura (contenuto di unità 1,2 viniliche e
10 dello stirene legato) è stata fatta tramite spettroscopia FTIR (Fourier Transform Infra Red) mediante le bande di assorbimento (e sul calcolo della loro intensità relativa) caratteristiche dei tre tipi di concatenamento del butadiene: 1,4-cis (800 cm^{-1} e 640 cm^{-1}), 1,4-trans (1018 cm^{-1} e 937 cm^{-1}) e 1,2 (934 cm^{-1} e 887 cm^{-1}) e dello stirene legato (tra 715 cm^{-1} e 680 cm^{-1}).

Determinazione della distribuzione delle masse molecolari (MWD)

La determinazione della distribuzione delle masse molecolari (MWD) è stata eseguita mediante cromatografia di permeazione su gel ("Gel Permeation Chromatography" - GPC) che è stata effettuata facendo fluire una soluzione in tetraidrofurano (THF) del copolimero ottenuto su una serie di colonne contenenti
20 una fase solida costituita da polistirene reticolato avente porosità di differente dimensione.

Determinazione della viscosità Mooney

La determinazione della Viscosità Mooney è stata eseguita a 100°C utilizzando un Viscosimetro Monsanto MV2000E, metodo ASTM D1646 con
25 rotore di tipo L e con tempi 1 + 4 ($ML_{1+4}@100^{\circ}\text{C}$).

Determinazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g)

La determinazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) è stata effettuata mediante calorimetria differenziale a scansione (“Differential Scanner Calorimetry” – DSC).

5 Le caratteristiche dinamico meccaniche delle composizioni elastomeriche vulcanizzate ottenute sono state determinate utilizzando un reometro Rheometrics® RDA2 eseguendo i test sotto riportati: i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.

“Dynamic Strain Sweep” ($\tan \delta @ 60^\circ\text{C}$ – resistenza al rotolamento) in
10 configurazione:

- Frequenza: 10 Hz
- Temperatura: 0°C e 60°C
- Range Strain: $0,1\% \div 10\%$
- Geometria: torsione rettangolare.

15 “Dynamic Temperature Sweep” ($\tan \delta @ 0^\circ\text{C}$ – wet grip) in configurazione:

- Range temperatura: $-130^\circ\text{C} \div 100^\circ\text{C} @ 2^\circ\text{C}/\text{min}$
- Frequenza: 1 Hz
- Strain: 0,1 %
- Geometria: torsione rettangolare
- 20 - Raffreddamento: $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

La determinazione della Viscosità Mooney delle composizioni elastomeriche non vulcanizzate è stata eseguita a 100°C utilizzando un Viscosimetro Monsanto MV2000E, metodo ASTM D1646 con rotore di tipo L e con tempi 1 + 4 ($ML_{1+4}@100^\circ\text{C}$): i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.

25 Le caratteristiche tensili delle composizioni elastomeriche vulcanizzate

sono state determinate applicando la normativa ISO 37 ed utilizzando un dinamometro Instron: i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.

La durezza Shore A è stata determinata impiegando la normativa ISO 7619: i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 2.

5 ESEMPIO 1 (comparativo)

In un reattore agitato da 16 litri sono stati caricati 8000 g di una miscela anidra cicloesano/n-esano in rapporto 9/1 in peso, pari ad un fattore di riempimento dell'80%, 3,22 g di modificatore polare (tertraidrofurfuriletiletere - THFAetile), corrispondente a 350 ppm, in rapporto molare approx. 3:1 con la
10 quantità teorica di iniziatore e successivamente 300 g di stirene e 900 g di 1,3-butadiene. La miscela di reazione ottenuta è stata riscaldata alla temperatura di 40°C per mezzo di una camicia riscaldante. Sono stati quindi aggiunti 0,48 g di litio n-butile in n-esano (3,2 g di una soluzione al 15% in peso). E' stato poi escluso il riscaldamento della camicia e l'aumento della temperatura della massa
15 di reazione è stato ottenuto in virtù del carattere esotermico della reazione, sino ad una temperatura finale (temperatura di picco) di circa 78°C. Sono stati attesi 10 minuti dal raggiungimento della temperatura di picco, allo scopo di completare la conversione dei monomeri liberi, quindi sono stati aggiunti 0,159 g di silicio tetracloruro, corrispondenti al 50% teorico di efficienza di
20 accoppiamento. Dopo 5 minuti, sono stati aggiunti 0,405 g di trimetilcloro silano per disattivare i terminali viventi residui. La soluzione ottenuta è stata scaricata, dopo 10 minuti, in un serbatoio dove è stata stabilizzata con 0,7 phr di 2,6-di-t-butilfenolo (BHT) ed il tutto è stato inviato alla sezione di desolventizzazione tramite "stripping" con acqua.

25 ESEMPIO 2 (comparativo)

In un reattore agitato da 16 litri sono stati caricati 8000 g di una miscela anidra cicloesano/n-esano in rapporto 9/1 in peso, pari ad un fattore di riempimento dell'80%, 3,22 g di modificatore polare (tertraidrofurfuriletiletere - THFAetile), corrispondente a 350 ppm, in rapporto molare approx. 3:1 con la
5 quantità teorica di iniziatore e successivamente 300 g di stirene e 900 g di 1,3-butadiene. La miscela di reazione ottenuta è stata riscaldata alla temperatura di 40°C per mezzo di una camicia riscaldante. Sono stati quindi aggiunti 0,48 g di litio n-butile in n-esano (3,2 g di una soluzione al 15% in peso). E' stato poi escluso il riscaldamento della camicia e l'aumento della temperatura della massa
10 di reazione è stato ottenuto in virtù del carattere esotermico della reazione, sino ad una temperatura finale (temperatura di picco) di circa 78°C. Sono stati attesi 10 minuti dal raggiungimento della temperatura di picco, allo scopo di completare la conversione dei monomeri liberi, quindi sono stati aggiunti 0,84 g di litio n-butile (5,6 g di una soluzione al 15% in peso) e 2,784 g di 1-bromo-
15 ottano allo scopo di introdurre ramificazioni statistiche sul polimero lineare precedentemente ottenuto. La soluzione ottenuta è stata scaricata, dopo 10 minuti, in un serbatoio dove è stata stabilizzata con 0,7 phr di 2,6-di-t-butilfenolo (BHT) ed il tutto è stato inviato alla sezione di desolventizzazione tramite "stripping" con acqua.

20 ESEMPIO 3 (comparativo)

In un reattore agitato da 16 litri sono stati caricati 8000 g di una miscela anidra cicloesano/n-esano in rapporto 9/1 in peso, pari ad un fattore di riempimento dell'80%, 3,22 g di modificatore polare (tertraidrofurfuriletiletere - THFAetile), corrispondente a 350 ppm, in rapporto molare approx. 3:1 con la
25 quantità teorica di iniziatore e successivamente 300 g di stirene e 900 g di 1,3-

butadiene. La miscela di reazione ottenuta è stata riscaldata alla temperatura di 40°C per mezzo di una camicia riscaldante. Sono stati quindi aggiunti 0,48 g di litio n-butile in n-esano (3,2 g di una soluzione al 15% in peso). E' stato poi escluso il riscaldamento della camicia e l'aumento della temperatura della massa di reazione è stato ottenuto in virtù del carattere esotermico della reazione, sino ad una temperatura finale (temperatura di picco) di circa 78°C. Sono stati attesi 10 minuti dal raggiungimento della temperatura di picco, allo scopo di completare la conversione dei monomeri liberi, quindi sono stati aggiunti 0,111 g di silicio tetracloruro, corrispondenti al 35% teorico di efficienza di accoppiamento. Dopo 5 minuti, sono stati aggiunti 0,42 g di 1,4-cicloesanodimetanoldiglicidil etere che reagisce con i terminali viventi funzionalizzandoli. La soluzione ottenuta è stata scaricata, dopo 10 minuti, in un serbatoio dove è stata stabilizzata con 0,7 phr di 2,6-di-t-butilfenolo (BHT) ed il tutto è stato inviato alla sezione di desolventizzazione tramite "stripping" con acqua.

ESEMPIO 4 (invenzione)

In un reattore agitato da 16 litri sono stati caricati 8000 g di una miscela anidra cicloesano/n-esano in rapporto 9/1 in peso, pari ad un fattore di riempimento dell'80%, 3,22 g di modificatore polare (tertraidrofurfuriletile etere - THFAetile), corrispondente a 350 ppm, in rapporto molare approx. 3:1 con la quantità teorica di iniziatore e successivamente 300 g di stirene e 900 g di 1,3-butadiene. La miscela di reazione ottenuta è stata riscaldata alla temperatura di 40°C per mezzo di una camicia riscaldante. Sono stati quindi aggiunti 0,48 g di litio n-butile in n-esano (3,2 g di una soluzione al 15% in peso). E' stato poi escluso il riscaldamento della camicia e l'aumento della temperatura della massa

di reazione è stato ottenuto in virtù del carattere esotermico della reazione, sino ad una temperatura finale (temperatura di picco) di circa 78°C. Sono stati attesi 10 minuti dal raggiungimento della temperatura di picco, allo scopo di completare la conversione dei monomeri liberi, quindi sono stati aggiunti 0,84 g di 1,4-cicloesano-dimetano-diglicidil etere, corrispondenti alla reazione stechiometrica tra i gruppi epossidici del composto stesso ed i terminali carbanionici reattivi del polimero. Dopo 5 minuti, sono stati aggiunti 0,84 g di litio n-butile (5,6 g di una soluzione al 15% in peso) e 2,784 g di 1-bromo-ottano allo scopo di introdurre ramificazioni statistiche sul polimero lineare funzionalizzato precedentemente ottenuto. La soluzione ottenuta è stata scaricata, dopo 10 minuti, in un serbatoio dove è stata stabilizzata con 0,7 phr di 2,6-di-t-butilfenolo (BHT) ed il tutto è stato inviato alla sezione di desolventizzazione tramite “stripping” con acqua.

TABELLA 1

	Esempio 1	Esempio 2	Esempio 3	Esempio 4
ML ₁₊₄ @100°C	63	68	59	68
stirene (%)	20,8	22,7	21,4	22,3
vinile (%)	66	65,4	64	66
T _g (°C)	-20,5	-21	-23,5	-22
MW (P ₁) (kdalton)	165	175	150	162
P _n (%)	51	42	58	42

15 ESEMPI 5-8

Preparazione composizioni elastomeriche

Le composizioni elastomeriche sono state preparate in un mescolatore interno tipo Banbury da 1,6 litri in accordo con la ricetta descritta in Tabella 2.

Il ciclo di mescolamento per la ricetta riportata in Tabella 2 ha le seguenti caratteristiche:

- 5 - temperatura iniziale: 50°C;
- cicli 1 / 2 / 3: 6 + 5 + 2 minuti;
- temperatura finale: 100°C.

L'accelerazione della composizione elastomerica viene condotta in mescolatore interno di tipo Banbury per 2 minuti ed in seguito per 3 minuti in
10 calandra.

I campioni sono stati poi vulcanizzati a 160°C seguendo la Normativa ISO 6502.

TABELLA 2

INGREDIENTI	phr
SBR	103
BR	25
Silice	78
N 234	6
Silano	6,2
Vivatec [®] 500	6
ZnO	3
Acido stearico	2
6-PPD	1,5
Cera Paraffinica	1,5
DPG	0,5
CBS	1,5
TBzTD	0,2
Zolfo	2,1

SBR: copolimeri stirene-1,3-butadiene ottenuti come sopra descritto negli

Esempi 1-4;

- 5 BR: cis-1,4-polibutadiene [Europrene[®] Neocis BR40 – Polimeri Europa (ora versalis spa)];

Silice: Ultrasil[®] 7000 (Evonik);

N234: carbon black;

Silano: bis(trietossisililpropil)polisolfuro (Si 75[®] - Evonik);

- 10 Vivatec[®] 500: olio aromatico [TDAE (“Treated Distillated Aromatic Extract) - BP];

6-PPD (antiossidante): N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenediammina

(Santoflex[®] 13 - Monsanto);

Cera paraffinica: Riowax[®] 721 (Andrea Gallo Di Luigi s.r.l.);

DPG (accelerante): difenil guanidina (Rhenogran[®] DPG80 - Rhein Chemie);

- 5 CBS (accelerante): N-cicloesil-2-benzotiazil-sulfenammide (Vulkacit[®] CZ - Bayer);

TBzTD (accelerante): N,N,N',N'-tetrabenziltiurame disolfuro (IsoQure[®] TBzTD – Kautshuck Gesellschaft Group).

TABELLA 3

	ESEMPIO 5	ESEMPIO 6	ESEMPIO 7	ESEMPIO 8
ML ₁₊₄ @100°C	103	103	97	100
Δ Mooney	40	35	38	32
t ₉₀ (min)	19,1	16,9	16	18,6
Modulo 300% (MPa)	14,2	13,9	14,5	14,3
Carico a rottura (MPa)	17,5	17,1	17,5	17,7
Allungamento a rottura (MPa)	360	345	360	370
Durezza (Shore A)	65	68	67	68
tan δ 0°C	0,152	0,155	0,163	0,185
tan δ 60°C	0,164	0,190	0,164	0,154

Dai dati sopra riportati in Tabella 3 si evince che il copolimero stirene-1,3-butadiene (SBR) ottenuto in accordo con la presente invenzione (Esempio 4) è in grado di dare risultati migliori per quanto riguarda le caratteristiche fisiche e dinamico-meccaniche delle composizioni elastomeriche vulcanizzate, in particolare per quanto riguarda la resistenza al rotolamento (“rolling resistance”) (valore $\tan \delta$ a 60°C più basso come riportato nell’Esempio 8) e la resistenza allo slittamento su bagnato (“wet skid resistance”) (valore $\tan \delta$ a 0°C più alto come riportato nell’Esempio 8). Inoltre, il valore di Δ Mooney inferiore della composizione elastomerica non vulcanizzata per i polimeri caratterizzati dalla presenza di ramificazioni statistiche [Esempio 2 (comparativo) e Esempio 4 (invenzione)] indica una migliore lavorabilità della composizione elastomerica.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato comprendente i seguenti stadi:
- (a) copolimerizzare, per via anionica, almeno un monomero dienico coniugato ed almeno un vinil arene, in presenza di almeno un solvente idrocarburico, di almeno un iniziatore a base di litio, e di almeno un modificatore polare, ottenendo una soluzione comprendente un copolimero elastomerico;
- (b) far reagire almeno il 10% in peso delle catene polimeriche presenti nel copolimero elastomerico ottenuto nello stadio (a) con almeno un composto avente almeno un gruppo funzionale scelto tra: epossidi, chetoni, esteri, aldeidi, ottenendo una soluzione comprendente un copolimero elastomerico funzionalizzato;
- (c) aggiungere alla soluzione ottenuta nello stadio (b) una quantità di iniziatore a base di litio da 1 a 4 volte la quantità molare di iniziatore a base di litio utilizzato nello stadio (a) ed un composto del bromo avente formula generale (I):
- $$\text{R-Br (I)}$$
- in cui R rappresenta un gruppo alchilico $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ lineare o ramificato, un gruppo cicloalchilico $\text{C}_3\text{-C}_{30}$, un gruppo arilico $\text{C}_6\text{-C}_{30}$.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nello stadio (b) vengono fatte reagire dal 20% in peso al 100% in peso delle catene polimeriche presenti nel copolimero elastomerico ottenuto nello stadio (a).
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detto monomero dienico coniugato è scelto tra: 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-

butadiene, 1,3-pentadiene (piperilene), 2-metil-3-etil-1,3-butadiene, 1,3-ottadiene, o loro miscele.

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto vinil arene è scelto tra: stirene, α -metilstirene, 1-vinil-naftalene, 2-
5 vinil-naftalene, o loro alchil derivati, o loro miscele.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta copolimerizzazione per via anionica è condotta in presenza di:
 - 60% in peso - 95% in peso rispetto al peso totale di monomero
dienico coniugato e di vinil arene, di almeno un monomero dienico
10 coniugato; e
 - 5% in peso - 40% in peso rispetto al peso totale di monomero
dienico coniugato e di vinil arene, di almeno un vinil arene.
6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui
detto solvente idrocarburico è scelto tra solventi idrocarburici alifatici o
15 aromatici quali n-pentano, n-esano, n-eptano, cicloesano, o loro miscele.
7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui
detto iniziatore a base di litio è scelto tra composti aventi formula generale
(II):
$$R'(Li)_n \text{ (II)}$$

20 in cui R' rappresenta un gruppo alchilico C₁-C₂₀ lineare o ramificato, e n è
un numero intero compreso tra 1 e 4.
8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui
detto iniziatore a base di litio è utilizzato in quantità compresa tra lo
0,005% in peso e lo 0,08% in peso rispetto al peso totale dei monomeri
25 (i.e. monomero dienico coniugato e vinil arene).

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto modificatore polare è scelto tra: eteri, quali tetraidrofurano (THF), tetraidrofurfuriletile etere (THFAetile), o loro miscele; diammine quale N,N,N',N'-tetrametiletildiammina (TMEDA), o loro miscele; o loro miscele.
10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto modificatore polare è utilizzato in quantità compresa tra 0,10 moli e 100 moli per mole di iniziatore a base di litio.
11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto stadio (a) è condotto a temperatura compresa tra 0°C e 150°C.
12. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto stadio (a) è condotto per un tempo compreso tra 5 minuti e 10 ore.
13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto composto avente almeno un gruppo funzionale è scelto tra gli epossidi.
14. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto stadio (b) è condotto a temperatura compresa tra 0°C e 150°C.
15. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto stadio (b) è condotto per un tempo compreso tra 1 minuto e 1 ora.
16. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto composto del bromo avente formula generale (I) è utilizzato in quantità tale per cui il rapporto molare tra detto composto del bromo avente formula generale (I) e detto iniziatore a base di litio totale [iniziatore a base di litio dello stadio (a) + iniziatore a base di litio dello stadio (c)] è compreso tra 0,6:1 e 1:1.

17. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto stadio (c) è condotto a temperatura compresa tra 0°C e 150°C.
18. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto stadio (c) è condotto per un tempo compreso tra tra 1 minuto e 1 ora.
- 5 19. Composizione elastomerica vulcanizzabile comprendente almeno un copolimero elastomerico funzionalizzato e ramificato ottenuto in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 18, almeno una carica (“filler”) scelta tra silice, carbon black, o loro miscele, ed almeno un agente vulcanizzante.
- 10 20. Manufatto vulcanizzato ottenuto dalla vulcanizzazione della composizione elastomerica in accordo con la rivendicazione 19.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

1. A process for the preparation of a functionalized and branched elastomeric copolymer comprising the following steps:
- 5 (a) copolymerizing, anionically, at least one conjugated diene monomer and at least one vinyl arene, in the presence of at least one hydrocarbon solvent, at least one lithium-based initiator, and at least one polar modifier, obtaining a solution comprising an elastomeric copolymer;
- 10 (b) reacting at least 10% by weight of the polymeric chains present in the elastomeric copolymer in step (a) with at least one compound having at least one functional group selected from: epoxides, ketones, esters, aldehydes, obtaining a solution comprising a functionalized elastomeric copolymer;
- 15 (c) adding a quantity of lithium-based initiator to the solution obtained in step (b), from 1 to 4 times the molar quantity of lithium-based initiator used in step (a) and a compound of bromine having general formula (I):
- 20
$$\text{R-Br (I)}$$
 wherein R represents a linear or branched C₁-C₃₀ alkyl group, a C₃-C₃₀ cycloalkyl group, a C₆-C₃₀ aryl group.
- 25
2. The process according to claim 1, wherein, in step (b), from 20% by weight to 100% by weight of the polymeric chains present in the elastomeric copolymer obtained in step (a) are reacted.
- 30

3. The process according to claim 1 or 2, wherein said conjugated diene monomer is selected from: 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene (piperylene), 2-methyl-3-ethyl-1,3-butadiene, 1,3-octadiene, or mixtures thereof.
- 5
4. The process according to any of the previous claims, wherein said vinyl arene is selected from: styrene, α -methylstyrene, 1-vinyl-naphthalene, 2-vinyl-naphthalene, or their alkyl derivatives, or mixtures thereof.
- 10
5. The process according to any of the previous claims, wherein said anionic copolymerization is carried out in the presence of:
- 60% by weight - 95% by weight with respect to the total weight of the conjugated diene monomer and vinyl arene, of at least one conjugated diene monomer; and
 - 5% by weight - 40% by weight with respect to the total weight of the conjugated diene monomer and vinyl arene, of at least one vinyl arene.
- 15
6. The process according to any of the previous claims, wherein said hydrocarbon solvent is selected from aliphatic or aromatic hydrocarbon solvents such as n-pentane, n-hexane, n-heptane, cyclohexane, or mixtures thereof.
- 20
7. The process according to any of the previous claims, wherein said lithium-based initiator is selected from compounds having general formula (II):
- $$R'(Li)_n \text{ (II)}$$
- 25
- 30 wherein R' represents a linear or branched C₁-C₂₀ al-

- kyl group, n is an integer ranging from 1 to 4.
8. The process according to any of the previous claims, wherein said lithium-based initiator is used in a quantity ranging from 0.005% by weight to 0.08% by weight with respect to the total weight of the monomers (i.e. conjugated diene monomer and vinyl arene).
 9. The process according to any of the previous claims, wherein said polar modifier is selected from ethers, such as tetrahydrofuran (THF), tetrahydrofurfuryl ethyl ether (THFAethyl), or mixtures thereof; diamines such as N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA), or mixtures thereof; or mixtures thereof.
 10. The process according to any of the previous claims, wherein said polar modifier is used in a quantity ranging from 0.10 moles to 100 moles per mole of lithium-based initiator.
 11. The process according to any of the previous claims, wherein said step (a) is carried out at a temperature ranging from 0°C to 150°C.
 12. The process according to any of the previous claims, wherein said step (a) is carried out for a time ranging from 5 minutes to 10 hours.
 13. The process according to any of the previous claims, wherein said compound having at least one functional group is selected from epoxides.
 14. The process according to any of the previous claims, wherein said step (b) is carried out at a temperature ranging from 0°C to 150°C.
 15. The process according to any of the previous claims,

wherein said step (b) is carried out for a time ranging from 1 minute to 1 hour.

16. The process according to any of the previous claims, wherein said compound of bromine having general formula (I) is used in such a quantity that the molar ratio between said bromine compound having general formula (I) and said total lithium-based initiator [lithium-based initiator of step (a) + lithium-based initiator of step (c)] ranges from 0.6:1 to 1:1.
17. The process according to any of the previous claims, wherein said step (c) is carried out at a temperature ranging from 0°C to 150°C.
18. The process according to any of the previous claims, wherein said step (c) is carried out for a time ranging from 1 minute to 1 hour.
19. A vulcanizable elastomeric composition comprising at least one functionalized and branched elastomeric copolymer obtained according to any of the claims from 1 to 18, at least one filler selected from silica, carbon black, or mixtures thereof, and at least one vulcanizing agent.
20. A vulcanized end-product obtained from the vulcanization of the elastomeric composition according to claim 19.