



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 356 474**

⑤① Int. Cl.:
C08C 19/22 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨⑥ Número de solicitud europea: **07253966 .1**
⑨⑥ Fecha de presentación : **08.10.2007**
⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **1916261**
⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **30.04.2008**

⑤④ Título: **Polímero funcionalizado con hidrazina.**

③⑩ Prioridad: **26.10.2006 US 854472 P**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.04.2011

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.04.2011

⑦③ Titular/es: **BRIDGESTONE CORPORATION**
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP

⑦② Inventor/es: **Brumbaugh, Dennis R.;**
Luo, Steven;
Rademacher, Christine y
Yan, Yuan-Yong

⑦④ Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 356 474 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

La presente invención se refiere a un polímero funcionalizado y a un compuesto de caucho que incorpora él mismo.

5 A menudo, los artículos de caucho, tales como las bandas de rodadura de neumáticos, se preparan a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales de refuerzo tales como, por ejemplo, negro de carbón particulado y sílice; véase por ejemplo, The Vanderbilt Rubber Handbook, 13ª ed. (1990), páginas 603-04.

10 La resistencia a la abrasión y una tracción buenas son consideraciones principales para las bandas de rodadura de neumáticos; sin embargo, el interés por la eficacia del combustible del vehículo a motor aboga por una minimización en su resistencia a la rodadura, lo que se correlaciona con una reducción en la histéresis y en la acumulación de calor durante el funcionamiento de la banda de rodadura. Estas consideraciones son, en gran medida, competidoras y de algún modo contradictorias: las bandas de rodadura preparadas a partir de composiciones diseñadas para proporcionar una tracción en carretera buena generalmente muestran un incremento de la resistencia a la rodadura y viceversa.

15 Normalmente se escogen carga(s), polímero(s) y aditivos de modo que proporcionen un compromiso o balance aceptable de estas propiedades. Asegurando que la/las carga(s) de refuerzo esté(n) bien dispersada(s) a lo largo del/de los material(es) elastomérico(s) se potencia la procesabilidad y se actúa para mejorar las propiedades físicas. Se puede mejorar la dispersión de las cargas incrementando su interacción con los elastómero(s). Ejemplos de logros de este tipo incluyen mezclar a temperatura alta en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidar la superficie de los materiales combinados, injertar la superficie y modificar químicamente el polímero, normalmente en un extremo del mismo.

20 A menudo se usan diversos materiales elastoméricos en la fabricación de vulcanizados tales como, por ejemplo, componentes de neumáticos. Además del caucho natural, algunos de los más comúnmente empleados incluyen polibutadieno alto-cis, a menudo preparado mediante procedimientos que emplean catalizadores, e interpolímeros de estireno/butadieno sustancialmente aleatorios, a menudo preparados mediante procedimientos que emplean iniciadores aniónicos. Las funcionalidades que se pueden incorporar en el polibutadieno alto-cis no se pueden incorporar en los interpolímeros de estireno/butadieno iniciados aniónicamente y viceversa.

25 También hay que prestar atención al documento JP-A-04-246401, que se refiere a un procedimiento para modificar un caucho de polímero de dieno conjugado, sin embargo no describe que R³ y R⁴, junto con el átomo de N al que cada uno está unido, pueden formar una estructura cíclica.

La presente invención proporciona un polímero funcionalizado que comprende:

- 30 a) una cadena de polímero que comprende mer de polieno y, opcionalmente, grupos aromáticos pendientes; y
b) un resto localizado sólo en un extremo de dicha cadena de polímero, estando definido dicho resto mediante la fórmula

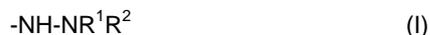


35 en la que R¹ y R², junto con el átomo de N al que están unidos, forman un grupo cicloalquileo, cicloalquenileno o arileno sustituido o no sustituido,

siendo dicho polímero opcionalmente sustancialmente lineal.

La invención se refiere a un polímero que incluye un radical de hidrazona unido directamente, que está localizado en un extremo del polímero. Esto se puede proporcionar haciendo reaccionar un polímero carbaniónico (vivo) con un compuesto de hidrazona.

40 La invención es un polímero funcionalizado que incluye una cadena de polímero y, unido directamente al extremo de la cadena, un resto definido mediante la fórmula



en la que R¹ y R², junto con el átomo de N al que están unidos, forman un grupo cicloalquileo, cicloalquenileno o arileno sustituido o no sustituido.

45 Independientemente de cómo esté caracterizado, el polímero puede interactuar con una carga particulada tal como, por ejemplo, negro de carbón. También se proporcionan composiciones, incluyendo vulcanizados, que incluyen cargas particuladas y tales polímeros.

En cualquiera o cada uno de estos aspectos, el polímero puede incluir grupos pendientes aromáticos unidos directamente, puede ser sustancialmente lineal y/o puede incluir insaturación dentro de y/o pendiente de la cadena de

polímero. Esta insaturación puede resultar de la incorporación de unidades mer de polieno y preferiblemente es sustancialmente aleatoria a lo largo de la cadena de polímero.

Otros aspectos de la invención serán evidentes para el experto en la técnica a partir de la descripción de las realizaciones ilustrativas que sigue. Para ayudar a la comprensión de la siguiente descripción de las diversas realizaciones, se proporcionan varias definiciones inmediatamente a continuación. Se desea que se apliquen completamente a menos que el texto adyacente indique explícitamente un objetivo contrario:

"polímero" significa el producto de polimerización de uno o más monómeros e incluye homo-, co-, ter-, tetrapolímeros, etc.;

"mer" o "unidad mer" significa la porción de un polímero derivado de una única molécula de reactante (por ejemplo, mer de etileno tiene la fórmula general $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

"copolímero" significa un polímero que incluye unidades mer derivadas de dos reactantes, normalmente monómeros, e incluye copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto, etc.;

"interpolímero" significa un polímero que incluye unidades mer derivadas de al menos dos reactantes, normalmente monómeros,

e incluye copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros,

"carbaniónico" y "vivo" se usan intercambiamente;

"hidrazona" significa un compuesto que incluye una unidad $>\text{C}=\text{N}-\text{N}<$;

"hidrazina" significa un compuesto que incluye una unidad $>\text{C}=\text{N}-\text{N}<$;

"sustituido" significa uno que contiene un heteroátomo o una funcionalidad (por ejemplo, un grupo hidrocarbilo) que no interfiere con el fin deseado del grupo en cuestión;

"unido directamente" significa unido covalentemente sin átomos o grupos que intervengan ni se interpongan;

"polieno" significa una molécula con al menos dos dobles enlaces localizados en la cadena o en la parte más larga de la misma, y

específicamente incluye dienos, trienos;

"radical" significa esa parte de una molécula que permanece después de reaccionar con otra molécula, independientemente de si se gana o se pierde cualquier átomo como resultado de la reacción.

"extremo" significa un final de una cadena polimérica; y

"resto terminal" significa un grupo o una funcionalidad localizada en un extremo.

En el presente documento, todos los valores dados en forma de porcentajes son porcentajes en peso a menos que el texto adyacente indique explícitamente un objetivo contrario.

Como es evidente de lo anterior, el polímero se puede describir o caracterizar de muchas maneras. En general, incluye un resto definido mediante una de la fórmula (I). Este polímero se puede proporcionar haciendo reaccionar un compuesto de hidrazona con un polímero carbaniónico (vivo), ventajosamente uno que incluye grupos aromáticos pendentos y mediante insaturación dentro de o pendiente de la cadena de polímero.

El polímero puede ser elastomérico y puede incluir unidades mer que incluyan insaturación tales como las derivadas de polioles, en particular dienos y trienos (por ejemplo, mirceno). Los polienos ilustrativos incluyen dienos $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, en particular dienos conjugados tales como, pero sin limitarse a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno.

Los grupos aromáticos pendentos unidos directamente se pueden proporcionar a través de la incorporación de unidades mer derivadas de compuestos aromáticos de vinilo, en particular los compuestos aromáticos de vinilo $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ tales como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, *p*-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Si se usan junto con uno o más polienos, las unidades mer con aromaticidad pendiente pueden constituir desde el 1 hasta el 50%, desde el 10 hasta el 45%, o desde el 20 hasta el 35%, de la cadena de polímero. La microestructura de tales interpolímeros puede ser aleatoria, lo que significa que, en general, las unidades mer derivadas de cada tipo de monómero constituyente no forman bloques y, en lugar de eso, se incorporan de manera no repetitiva, esencialmente simultánea. La microestructura aleatoria puede proporcionar un beneficio particular en algunas aplicaciones de uso final tales como, por ejemplo, composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura de neumático.

Los elastómeros ejemplares incluyen interpolímeros de uno o más polienos y estireno tal como, por ejemplo, poli(estireno-*co*-butadieno), también conocido como SBR.

Se pueden incorporar polienos a las cadenas poliméricas de más de una manera. Especialmente para las composiciones de caucho deseadas para aplicaciones de bandas de rodadura de neumático, puede ser deseable controlar esta manera de incorporación del polieno. Para algunas aplicaciones de uso final puede ser deseable una cadena de polímero con una microestructura-1,2 global, proporcionada como un porcentaje numérico basado en el contenido total de polieno, de desde el 10 hasta el 80%, opcionalmente desde el 25 hasta el 65%. Un polímero que tiene una microestructura-1,2 global de no más del 50%, preferiblemente no más del 45%, más preferiblemente no más del 40%, aún más preferiblemente no más del 35% y lo más preferiblemente no más del 30%, basada en el contenido total de polieno, se considera sustancialmente lineal.

El peso molecular promedio en número (M_n) del polímero normalmente es tal que una muestra desactivada muestra una viscosidad Mooney de goma ($ML_4/100^\circ\text{C}$) de desde ~ 2 hasta ~ 150 , más comúnmente de desde $\sim 2,5$ hasta ~ 125 , aún más comúnmente de desde ~ 5 hasta ~ 100 y lo más comúnmente de desde ~ 10 hasta ~ 75 .

Estos tipos de polímeros se pueden preparar mediante cualquiera de las muchas técnicas de polimerización. En general, la polimerización en solución permite un grado de control más alto con respecto a tales propiedades como aleatoriedad, microestructura, etc., aunque también se pueden utilizar otras técnicas, por ejemplo, polimerización por emulsión. Se han realizado polimerizaciones en solución desde aproximadamente mediados del siglo XX, así que los expertos en la técnica conocen los aspectos generales, aún así, en el presente documento se proporcionan varios aspectos para facilitar la referencia.

Las polimerizaciones en solución normalmente implican un iniciador en lugar de, por ejemplo, un catalizador. Los iniciadores ejemplares incluyen compuestos de organolitio, en particular compuestos de alquil-litio. Ejemplos de iniciadores de organolitio incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestano-litio; compuestos de dialquilamino-litio tales como dimetilamino-litio, dietilamino-litio, dipropilamino-litio, dibutilamino-litio; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio; y los compuestos de trialquilestannil-litio que implican grupos alquilo C_1 - C_{12} , preferiblemente C_1 - C_4 .

También se pueden usar iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores que pueden formar polímeros con más de un extremo vivo. Ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, pero no se limitan a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitionaftaleno, 1,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitociclohexano y 4,4'-dilitiobifenilo.

Además de los iniciadores de organolitio, también se pueden usar los denominados iniciadores funcionalizados que se han incorporado a la cadena de polímero, proporcionando así un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Ejemplos de tales materiales incluyen tioacetales de arilo litiados (véase, por ejemplo, la publicación de patente de los EE.UU. N.º. 2006/0030657) y los productos de reacción de los compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N tales como aminas secundarias, cetiminas, aldimidas sustituidas, opcionalmente que reaccionan previamente con un compuesto tal como diisopropenilbenceno (véanse, por ejemplo, las patentes de los EE.UU. N.ºs. 5.153.159 y 5.567.815).

Los disolventes de polimerización aniónica útiles incluyen alcanos acíclicos y cíclicos C_5 - C_{12} así como sus derivados alquilados, algunos compuestos aromáticos líquidos y mezclas de los mismos. El experto en la técnica es consciente de otras combinaciones y opciones de disolventes útiles.

En polimerizaciones en solución, se pueden incrementar tanto la aleatorización como el contenido en vinilo (es decir, microestructura-1,2) incluyendo un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes por equivalente de iniciador, dependiendo la cantidad de, por ejemplo, la cantidad de contenido en vinilo deseada, el nivel de monómero diferente de polieno empleado, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tienen un par de electrones no unidos (por ejemplo, O ó N). Los ejemplos incluyen éteres dialquílicos de mono- y oligo-alkuilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanilalcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. N.º. 4.429.091) tales como 2,2'-di(tetrahidrofurilo)propano, di-piperidiletano, hexametil-fosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, éter dietílico, tributilamina.

Aunque el experto en la técnica entienda las condiciones empleadas normalmente en la polimerización en solución, se proporciona una descripción representativa para la facilidad del lector. Lo siguiente se basa en un procedimiento por lotes, aunque la extensión de esta descripción a, por ejemplo, procedimientos por semilotes o continuos está dentro de la capacidad del experto en la técnica.

Normalmente las polimerizaciones en solución comienzan cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de la adición de un coordinador (si se usa) y un iniciador, que a menudo se añaden como parte de una solución o mezcla; alternativamente, el/los monómero(s) y el coordinador se pueden añadir al

5 iniciador. Normalmente el procedimiento se lleva a cabo bajo condiciones anaerobias, anhidras, debido principalmente a la humedad y la sensibilidad al aire de la mayoría de los iniciadores y polímeros vivos preparados con ellos. Se pueden calentar los reactantes hasta 150°C y agitar. Después de que se alcance un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se va a reservar sólo para polimerizaciones, se retira la mezcla de reacción a un recipiente post-polimerización para su funcionalización y/o desactivación. En este punto, la mezcla de reacción se denomina comúnmente "cemento polimérico" debido a su concentración relativamente alta de polímero.

El polímero de la presente invención incluye un resto definido mediante la fórmula (I). Una manera conveniente de proporcionar tal grupo al polímero es a través de la introducción de una o más funcionalidades de hidrazina.

10 Una técnica para proporcionar funcionalidad de hidrazina es la de hacer reaccionar un polímero carbaniónico con una o más hidrazonas, de las que varias están comercialmente disponibles. También se pueden formar hidrazonas condensando un aldehído o una cetona con un compuesto que contiene un grupo >N-NH₂, normalmente en una razón molar 1:1 en un disolvente adecuado; normalmente temperaturas moderadas (por ejemplo, de 10° a 60°C, a menudo de 20° a 50°C) son suficientes para permitir que se complete bastante la reacción dentro de un periodo de tiempo razonable (por ejemplo, unas pocas horas). Se puede llevar a cabo el aislamiento y la purificación de la hidrazona mediante procedimientos estándar tales como destilación a vacío, cromatografía en columna, etc.

Los compuestos que contienen un grupo >N-NH₂ incluyen los representados mediante la fórmula general

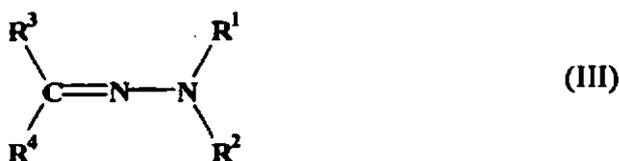


20 en la que R¹ y R² se definen como anteriormente en relación con la fórmula (I). Ejemplos de tales materiales incluyen, pero no se limitan a, compuestos heterocíclicos sustituidos con amino tales como 1-aminopiperidina, 1-aminopiperazina, 1-amino-4-metilpiperazina, 1-aminopirrolidina, 1-aminohomopiperidina (es decir, N-aminohexametiliminina), 1-aminopiridinio y piperidinas y piperazinas similares que incluyen la sustitución en uno o más átomos de carbono. En algunas realizaciones, se pueden preferir compuestos heterocíclicos sustituidos con amino, en particular 1-aminopirrolidina, 1-aminopiperidina y 1-aminohomopiperidina.

25 La reacción de condensación empleada para formar la hidrazona puede emplear una cetona o un aldehído. La siguiente discusión se centra en los aldehídos, pero el experto en la técnica puede ampliar la enseñanza para proporcionar una lista similar de cetonas.

30 Los aldehídos que se pueden usar para formar hidrazonas útiles no están particularmente limitados por una perspectiva estructural. Ejemplos no limitantes de aldehídos potencialmente útiles incluyen formaldehído; alquilaldehídos tales como etanal (acetaldehído), propanal (propionaldehído), butanal (butiraldehído), pentanal (valeraldehído), hexanal (caproaldehído), heptanal, octanal, cicloalcano-carboxaldehídos tales como ciclopentano-carboxaldehído, ciclohexano-carboxaldehído, cicloheptano-carboxaldehído, ciclooctano-carboxaldehído, etc.; compuestos aromáticos con funcionalidad aldehído tales como benzaldehído y cualquiera de una variedad de benzaldehídos sustituidos incluyendo, pero sin limitarse a, 2-, 3- o 4-dimetilamino-benzaldehído; compuestos heterocíclicos con funcionalidad aldehído tales como 2-, 3- o 4-piridin-carboxaldehído, 2- o 3-pirrol-carboxaldehído, 2- o 3-furaldehído, N-metilpirrol-2-carboxaldehído y N-metilimidazol-2-carboxaldehído; aldehídos de metaloceno tales como ferroceno-carboxaldehído. En algunas realizaciones, se pueden preferir las hidrazonas preparadas a partir de alquilaldehídos, en particular propanal y butanal, y los cicloalcanocarboxaldehídos, en particular ciclohexanocarboxaldehído.

40 Las hidrazonas ejemplares se pueden describir mediante la fórmula general



en la que R¹ y R² son como se definieron anteriormente en relación con la fórmula (I) y R³ y R⁴ son independientemente H o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo sustituido o no sustituido, o juntos forman un grupo alqueno, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno o arileno sustituido o no sustituido.

45 Las hidrazonas preferidas incluyen las que resultan de la condensación de un compuesto heterocíclico sustituido con amino, en particular 1-aminopiperidina, 1-aminopirrolidina o 1-aminohomopiperidina, y un alquilaldehído, en particular alquil(C₂-C₆)aldehídos tales como propanal y butanal, o un cicloalcano-carboxaldehído, en particular ciclohexano-carboxaldehído. Un material representativo que entra en esta clase es ciclohexanocarboxaldehídopiperidinahidrazona.

Se puede proporcionar un radical de hidrazona como un resto terminal funcionalizando un polímero antes de desactivarlo, ventajosamente si está en el estado de cemento anteriormente mencionado. Un procedimiento para efectuar esta funcionalización implica introducir en el cemento polimérico una o más hidrazonas y dejar que tal(es) hidrazona(s) reaccione(n) en el extremo vivo del polímero. Se cree que el átomo de carbono del grupo $>C=N-N<$ de la hidrazona se añade a la cadena de polímero carbaniónico lo que da como resultado, después de desactivar con un compuesto que contiene hidrógeno activo (por ejemplo, agua, un alcohol, un ácido, etc.), un resto terminal representado mediante la fórmula $-NH-NR^1R^2$ (fórmula I) en la que R^1 y R^2 , junto con el átomo de N al que están unidos, forman un grupo alquileo, alquenileno, cicloalquileo, cicloalquenileno o arileno sustituido o no sustituido. (Previamente, las expresiones cicloalquileo y cicloalquenileno sustituido representan tales compuestos heterocíclicos como morfolina y derivados de los mismos, N-alquil-piperazinas, piridinas.) Un resto terminal ejemplar es $-NH-Pip$ en el que Pip representa la funcionalidad piperidinilo (que se puede proporcionar a partir de un compuesto de fórmula general (II) con R^1 y R^2 constituyendo juntos un grupo alquileo de 5 carbonos). En algunas realizaciones, proporcionar esta funcionalidad a partir de una de las hidrazonas preferidas previamente descritas puede dar como resultado polímeros que presentan propiedades particularmente ventajosas cuando se combinan con, entre otros, cargas de refuerzo tales como negro de carbón.

La reacción de la hidrazona con un polímero vivo se puede realizar relativamente rápido (de unos pocos minutos a unas pocas horas) a temperaturas moderadas (por ejemplo, de 0° a $75^\circ C$).

Aunque sin duda no se requiere, un resto terminal tal como el representado mediante la fórmula I se puede convertir a una funcionalidad de amina primaria con el uso de un agente reductor tal como, por ejemplo, cualquiera de una variedad de metales (notablemente cinc, en particular bajo condiciones ácidas) o $Na_2S_2O_4$.

Se puede llevar a cabo la desactivación agitando el polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo, tal como un alcohol o un ácido, durante hasta 120 minutos a temperaturas de desde 25° hasta $150^\circ C$.

Se puede retirar el disolvente del cemento polimérico desactivado mediante técnicas convencionales tales como secado por tambor, secado por extrusora, secado a vacío, que se puede combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolventización térmica. Si se realiza coagulación, puede ser deseable el secado en horno.

El polímero resultante se puede utilizar en un compuesto de reserva para banda de rodadura o se puede mezclar con cualquier caucho de reserva para banda de rodadura empleado convencionalmente incluyendo caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, por ejemplo, uno o más de homo- e interpolímeros que incluyen sólo unidades mer derivadas de polieno (por ejemplo, poli(butadieno), poli(isopreno) y copolímeros que incorporan butadieno, isopreno), SBR, caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno/propileno, caucho de etileno/propileno/dieno, caucho de acrilonitrilo/butadieno, caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, interpolímero de etileno/acetato de vinilo, cauchos de epíclorhidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno. Cuando se mezcla un polímero(s) funcionalizado(s) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar desde el 5 hasta el 99% del caucho total, constituyendo el/los caucho(s) convencional(es) el balance del caucho total. La cantidad mínima depende en gran medida del grado de reducción de histéresis deseado.

Normalmente los compuestos elastoméricos se cargan hasta una fracción de volumen, que es el volumen de carga(s) total dividido entre el volumen de reserva elastomérica total, a menudo el $\sim 25\%$; las cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo varían desde 30 hasta 100 phr, definiéndose en gran medida el límite superior del intervalo por cómo el equipo de procesamiento puede soportar efectivamente el incremento de viscosidades impartidas cuando se emplean tales cargas.

Cargas útiles incluyen diversas formas de negro de carbón incluyendo, pero sin limitarse a, negro de horno, negros de canal y negros de humo. Más específicamente, ejemplos de negros de carbón incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno de semi-refuerzo, negros de canal de elaboración media, negros de canal de elaboración dura, negros de canal de conducción negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de éstos. Se prefieren negros de carbón que tengan un área superficial (EMSA) de al menos $20 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente al menos aproximadamente $35 \text{ m}^2/\text{g}$; se puede determinar los valores de área superficial mediante ASTM D-1765 usando la técnica de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los negros de carbón pueden estar en forma peletizada o una masa floculenta no peletizada, aunque se puede preferir el negro de carbón peletizado para su uso en algunas mezclas.

La cantidad de negro de carbón puede ser de hasta 50 phr, siendo típica de 5 a 40 phr.

También se puede utilizar el sílice amorfa (SiO_2) como una carga. En general, las sílices se clasifican como sílices hidratadas, de procedimiento húmedo debido a que se producen mediante una reacción química en agua, a partir de la que precipitan como partículas esféricas, ultrafinas. Estas partículas principales se asocian fuertemente en agregados, que a su vez se combinan menos fuertemente en aglomerados. "Sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tenga una capacidad muy sustancial para desaglomerarse y para dispersarse en una matriz elastomérica, lo que se puede observar mediante microscopía de secciones finas.

El área superficial proporciona una medida real del carácter de refuerzo de sílices diferentes; el procedimiento de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 *et seq.*) es un procedimiento reconocido para determinar el área superficial. En general, las áreas superficiales de BET de sílices son menores de 450 m²/g, comúnmente desde ~32 hasta ~400 m²/g o desde ~100 hasta ~250 m²/g o desde ~150 hasta ~220 m²/g.

5 En general, el pH de la carga de sílice (si se usa) es de desde 5 hasta 7 o ligeramente algo mayor, preferiblemente de desde 5,5 hasta 6,8.

10 Las sílices comercialmente disponibles incluyen diversos grados de sílices granulares y en polvo Hi-Sil™ (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pensilvania). Otros proveedores de sílice comercialmente disponible incluyen Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, Nueva Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nueva Jersey) y J.M. Huber Corp. (Edison, Nueva Jersey).

Se puede emplear sílice en una cantidad de 1 a 100 partes en peso (p/p) por 100 partes de polímero (phr), preferiblemente en una cantidad de desde 5 hasta 80 phr. Cuando se usa negro de carbón, la cantidad de sílice puede disminuir hasta tan sólo 1 phr; mientras la cantidad de sílice disminuye, se pueden emplear menores cantidades de coadyuvantes del procesamiento, más silano si hay.

15 Cuando se emplea sílice, a menudo se añade un agente de acoplamiento tal como un silano para asegurar un buen mezclado en, e interacción con, el/los elastómero(s). En general, la cantidad de silano que se añade varía entre el 4 y el 20%, basada en el peso de la carga de sílice presente en el compuesto elastomérico.

20 Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general de A-T-X, en la que A representa un grupo funcional que se puede unir física y/o químicamente con un grupo en la superficie de la carga de sílice (por ejemplo, grupos silanoles de la superficie); T representa una unión de grupo hidrocarburo; y X representa un grupo funcional que se puede unir con el elastómero (por ejemplo, por medio de una unión que contenga azufre). Tales agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurizados (véase, por ejemplo, las patentes de los EE.UU. N^{os}. 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197) o poliorganosiloxanos que portan las funcionalidades X y A mencionadas anteriormente. Un agente de acoplamiento ejemplar es bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro.

30 La adición de un coadyuvante de procesamiento se puede usar para reducir la cantidad de silano empleado. Véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. N^o. 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como coadyuvantes de procesamiento. Las cargas adicionales útiles como coadyuvantes de procesamiento incluyen, pero no se limitan a, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado) y mica así como cargas no minerales tales como urea y sulfato de sodio. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también son útiles otras variantes, tal como se explica a continuación. Las cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta 40 phr, normalmente hasta 20 phr.

35 También se pueden añadir otros aditivos de caucho convencionales. Estos incluyen, por ejemplo, aceites para el procedimiento, plastificantes, antidegradantes tales como antioxidantes y antiozonantes, agentes de curado.

Se puede mezclar todos los ingredientes con un equipo estándar tal como, por ejemplo, mezcladores Banbury o Brabender. Normalmente, el mezclado se produce en dos o más fases. Durante la primera fase (a menudo referida como el estado de mezcla básica), normalmente se inicia el mezclado a temperaturas de ~120° a ~130°C y se incrementa hasta que se alcanza la denominada temperatura de caída, normalmente de ~165°C.

40 Si una formulación incluye sílice, a menudo se emplea una fase de re-laminado separada para la adición separada del/de los componente(s) de silano. A menudo esta fase se realiza a temperaturas similares a, aunque a menudo ligeramente menores que, las empleadas en la fase de mezcla básica, es decir, elevando desde ~90°C hasta una temperatura de caída de ~150°C.

45 Convencionalmente, los compuestos de caucho de refuerzo se curan con de 0,2 a 5 phr de uno o más agentes de vulcanización conocidos tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en peróxido o azufre. Para una divulgación general de los agentes de vulcanización adecuados, se orienta al lector interesado hacia una visión general tal como la que se proporciona en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3^a ed., (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol. 20, páginas 365-468. Los agentes de vulcanización, aceleradores, etc., se añaden en una etapa de mezclado final. Para reducir la probabilidad de prevulcanización no deseable y/o la aparición prematura de vulcanización, a menudo esta etapa de mezclado se realiza a temperaturas más bajas, por ejemplo, comenzando a de ~60° a ~65°C y si subir a más de ~105° a ~110°C.

50 Posteriormente, se procesa la mezcla combinada (por ejemplo, se lamina) en láminas antes de que se forme en cualquiera de una variedad de componentes y luego se vulcaniza, lo que normalmente se produce a de ~5° a ~15°C más que las temperaturas más altas empleadas durante las fases de mezclado, lo más comúnmente a 170°C.

Los ejemplos ilustrativos, no limitantes siguientes proporcionan al lector materiales y condiciones detalladas que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención.

En los ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio secos sellados previamente con revestimientos de septo extraídos y tapas corona perforadas bajo una purga de N₂ positiva. Se usaron butadieno (22,1% en hexano), estireno (33% en hexano), hexano, n-butil-litio (1,60 M en hexano), solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (solución 1,6 M en hexano, almacenado sobre CaH₂) y solución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.

Los reactivos comercialmente disponibles y materiales de partida incluyeron los siguientes (con las purezas tal como se compraron dadas entre paréntesis), todos se adquirieron en Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) y se usaron sin purificación previa a menos que se notifique de otro modo en un ejemplo específico: ciclohexanocarbaldehído (98%), 2-piridinacarboxaldehído (99%), N-metil-2-pirrolcarboxaldehído (98%), piridina (99%), solución de formaldehído, propanal (97%), butanal (99,5%), acetona (99,9%), benzaldehído (99,5%), N-metilimidazol-2-carboxaldehído (98%), 4-dimetilaminobenzaldehído (99%), ferrocenocarboxaldehído (98%), 2-furaldehído (99%), 1-aminopiperidina (97%), 1-amino-4-metilpiperazina (97%), 1-aminohomopiperidina (95%), 1,1-dimetilhidrazina (98%) y 1-metil-1-fenilhidrazina (97%).

Los materiales de hidrazona utilizados en los ejemplos se prepararon a través de una serie de reacciones de condensación en piridina implicando cantidades equimolares de una variedad de aldehídos o cetonas y una variedad de compuestos de fórmula (II). Los reactivos usados para preparar cada tipo de hidrazona empleados en los ejemplos se proporcionan a continuación en la tabla 1.

Debe anotarse que los ejemplos 14 a 17 están fuera del alcance de la invención tal como se reivindica ahora.

Tabla 1: Reactivos usados para preparar hidrazonas

Ejemplo	Aldehído o cetona	Compuesto de fórmula II:
2	formaldehído	1-aminopiperidina
3	propanal	1-aminopiperidina
4	butanal	1-aminopiperidina
5	ciclohexanocarboxaldehído	1-aminopiperidina
6	acetona	1-aminopiperidina
7	benzaldehído	1-aminopiperidina
8	2-piridinacarboxaldehído	1-aminopiperidina
9	N-metil-2-pirrolcarboxaldehído	1-aminopiperidina
10	N-metil-2-imidazol-2-carboxaldehído	1-aminopiperidina
11	4-dimetilaminobenzaldehído	1-aminopiperidina
12	ferrocenoaldehído	1-aminopiperidina
13	ciclohexanocarboxaldehído	1-amino-4-metilpiperazina
14	ciclohexanocarboxaldehído	1,1-dimetilhidrazina
15	benzaldehído	1,1-dimetilhidrazina
16	2-furaldehído	1,1-dimetilhidrazina
17	ciclohexanocarboxaldehído	1-metil-1-fenilhidrazina

El aislamiento y la purificación de cada uno implicó técnicas estándar incluyendo destilación a vacío y cromatografía en columna (utilizando disolvente de elución tales como acetato de etilo y hexano (mezcla 20:80) y éter dietílico y hexano (mezcla 10:90)). Se preparó una solución 1,0 M a partir de cada hidrazona purificada, usando hexano como disolvente para hidrazonas alifáticas y tolueno como disolvente para hidrazonas aromáticas.

Se realizaron los datos de muestra en los ejemplos sobre composiciones de carga preparadas de acuerdo con la formulación mostrada en las tablas 2a (sólo negro de carbón) y 2b (negro de carbón y sílice). Es estas tablas,

N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenilendiamina actúa como antioxidante, benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida y N,N'-difenilguanidina actúan como aceleradores, y N-(ciclohexiltio)ftalimida actúa como inhibidor frente a la vulcanización prematura.

Tabla 2a: Formulación de compuesto, sólo negro de carbón

<u>Mezcla básica</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero	100
negro de carbón (tipo N343)	55
cera	1
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilendiamina	0,95
ZnO	2,5
ácido esteárico	2
aceite de procesamiento aromático	10
<u>Final</u>	
azufre	1,3
N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	1,7
N,N'-difenilguanidina	0,2
TOTAL	174,65

Tabla 2b: Formulación de compuesto, negro de carbón y sílice

<u>Mezcla básica</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero	100
sílice	30
negro de carbón (tipo N343)	35
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilendiamina	0,95
ácido esteárico	1,5
aceite de procesamiento aromático	10
<u>Re-laminado</u>	
disulfuro silano al 60% sobre vehículo	4,57
<u>Final</u>	
ZnO	2,5
azufre	1,7
N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	1,5
N-(ciclohexiltio)ftalimida	0,25
N,N'-difenilguanidina	0,5
TOTAL	188,47

Los datos correspondientes a "tan δ de Dynastat a 50°C" se adquirieron a partir de las pruebas llevadas a cabo en un espectómetro mecánico de Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, Nueva York) usando las condiciones siguientes: 1 Hz, 2 kg de masa estática y 1,25 kg de carga dinámica, una muestra de caucho vulcanizado cilíndrica (9,5 mm de diámetro x 16 mm de altura) y 50°C.

5 Los datos correspondientes al "índice de dispersión" se calcularon usando la ecuación

$$DI = 100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2H) + B]$$

10 en la que F es el número de picos de rugosidad/cm, H es la altura de los picos de rugosidad promedio, y A y B son constantes del Procedimiento B en ASTM-D 2663-89. Los datos de contorno de F y H se adquirieron analizando muestras de corte (-3,5 x 2 x 0,2 cm) con un perfilómetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island), usando el procedimiento descrito en el procedimiento C (de ASTM-D 2663-89).

Los datos correspondientes a "caucho unido" se determinaron usando el procedimiento descrito por J.J. Brennan *et al.*, Rubber Chem. and Tech., 40, 817 (1967).

Ejemplos 1-17

15 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,61 kg de hexano, 0,41 kg de solución de estireno y 2,46 kg de solución de butadieno. Se cargó el reactor con 3,60 ml de n-butil-litio, seguido de 1,05 ml de solución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor hasta 50°C y, después de ~26 minutos, la temperatura del lote alcanzó un pico de ~66°C

Después de ~30 minutos adicionales, se transfirió el cemento polimérico desde el reactor hasta recipientes de vidrio secos. Se desactivó un control (muestra 1) con isopropanol.

20 Se terminaron cada una de las 16 muestras restantes (baño a 50°C durante ~30 minutos) con ~6 ml de una de las soluciones 1,0 M de los productos de hidrazonas proporcionados a partir de los reactivos indicados en la tabla 1 en 20 ml adicionales de disolvente usados para preparar la solución 1,0 M.

Se coagularon estas muestras y la de control (muestra 1) en isopropanol que contenía BHT y se secaron por tambor.

25 Usando la formulación de la tabla 2a anterior, se prepararon los compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestras 1-17. Los resultados de las pruebas físicas sobre estos compuestos se muestran a continuación en la tabla 3.

Tabla 3: Datos de muestra a partir de los ejemplos 1-6

	1	2	3	4	5	6
M_n (kg/mol)	131	113	126	113	126	107
M_w/M_n	1,06	1,04	1,05	1,06	1,05	1,07,
% de acoplamiento	0	0,0	1,9	2,7	2,5	5,2
T_g (°C)	-35,9	-35,6	-33,0	-37,9	-35,9	-38,3
Índice de dispersión	96,5	98,2	95,1	96,2	95,4	97,3
Caucho unido (%)	13,9	23,5	37,1	35,8	36,5	25,5
MDR t_{50} 171°C (min)	2,73	2,51	2,46	2,04	1,92	2,43
MH-ML 171°C (kg-cm)	19,8	18,5	16,1	16,3	16,7	17,6
ML ₁₊₄ a 130°C	32,0	29,1	48,7	41,4	52,2	27,3
módulo a 300% a 23°C (MPa)	13,2	12,4	12,8	13,9	14,6	10,8
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	15,5	18,8	18,6	22,4	22,8	17,5
tan δ de barrido de temp. 0°C	0,228	0,218	0,288	0,226	0,279	0,207
tan δ de barrido de temp. 50°C	0,258	0,235	0,165	0,169	0,160	0,218
$\Delta G'$ RDA 0,25-14% (MPa)	3,885	2,121	0,614	0,642	0,584	1,812
tan δ de barrido de deform. RDA 50°C (deform. del 5%)	0,2196	0,1698	0,1157	0,1113	0,1030	0,1857
tan δ de Dynastat 50°C	0,2062	0,1674	0,1210	0,1100	0,1060	0,1782

Tabla 3 (cont.): Datos de muestra a partir de los ejemplos 7-12

	7	8	9	10	11	12
M _n (kg/mol)	128	148	127	102	106	109
M _w /M _n	1,04	1,16	1,05	1,07	1,04	1,06
% de acoplamiento	0,0	27,1	0,0	3,3	0,0	2,8
T _g (°C)	-35,8	-35,9	-35,9	-36,8	-35,6	-35,5
Índice de dispersión	94,8	92,8	94,5	96,3	93,8	97,7
Caucho unido (%)	33,9	26,1	27,6	25,5	24,1	25,4
MDR t ₅₀ 171°C (min)	2,23	2,51	2,24	2,35	2,49	2,24
MH-ML 171°C (kg-cm)	17,8	18,2	18,3	18,7	16,8	17,5
ML ₁₊₄ a 130°C	42,2	52,0	39,2	34,3	28,6	29,2
módulo a 300% a 23°C (MPa)	14,0	14,4	13,5	12,1	11,5	12,1
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	19,1	22,6	19,2	18,7	19,6	19,2
tan δ de barrido de temp. 0°C	0,266	0,243	0,243	0,225	0,221	0,217
tan δ de barrido de temp. 50°C	0,188	0,216	0,218	0,218	0,232	0,231
ΔG' RDA 0,25-14% (MPa)	0,969	1,513	1,467	1,917	1,706	1,814
tan δ de barrido de deform. RDA 50°C (deform. del 5%)	0,1230	0,1377	0,1454	0,1619	0,1802	0,1738
tan δ de Dynastat 50°C	0,1217	0,1378	0,1426	0,1521	0,1663	0,1698

Tabla 3 (cont.): Datos de muestra a partir de los ejemplos 13-17

	13	14	15	16	17
M_n (kg/mol)	113	110	111	125	122
M_w/M_n	1,13	1,05	1,05	1,05	1,05
% de acoplamiento	21,5	2,4	2,6	0,0	1,7
T_g (°C)	-37,1	-36,3	-35,3	-36,9	-34,5
Índice de dispersión	95,9	97,4	97,2	93,0	97,6
Caucho unido (%)	28,9	22,4	20,3	22,7	17,0
MDR t_{50} 171°C (min)	2,48	2,48	2,42	2,44	2,82
MH-ML 171°C (kg-cm)	17,6	18,4	18,1	19,1	18,5
ML ₁₊₄ a 130°C	35,7	28,1	27,8	34,2	30,0
módulo a 300% a 23°C (MPa)	11,3	12,0	11,2	13,2	11,2
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	18,8	19,9	18,8	19,0	17,2
$\tan \delta$ de barrido de temp. 0°C	0,209	0,217	0,209	0,222	0,216
$\tan \delta$ de barrido de temp. 50°C	0,231	0,241	0,247	0,242	0,239
$\Delta G'$ RDA 0,25-14% (MPa)	2,320	2,284	2,712	2,191	3,680
$\tan \delta$ de barrido de deform. RDA 50°C (deform. del 5%)	0,1943	0,1895	0,2117	0,1719	0,2354
$\tan \delta$ de Dynastat 50°C	0,1873	0,1679	0,1894	0,1679	0,2210

5 A partir de los datos de la tabla 3, se puede ver que los interpolímeros de estireno/butadieno que tienen funcionalización -NH-NR¹R² terminal pueden proporcionar combinaciones excelentes de propiedades físicas tales como $\tan \delta$ de barrido de deformación a 50°C (un indicador de histéresis reducida), caucho unido, módulo, resistencia a la tracción, $\Delta G'$, etc., en formulaciones sólo de negro de carbón. En comparación con un interpolímero de control, tales interpolímeros funcionalizados pueden mostrar reducciones significativas en $\tan \delta$, de hasta el ~50% para cada uno de los ejemplos 3-5 por ejemplo.

10 Usando la formulación de la tabla 2b anterior, se prepararon los compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían cargas de refuerzo a partir de las muestras 1, 5, 11-12 y 14-15. Los resultados de las pruebas físicas sobre estos compuestos se muestran a continuación en la tabla 4.

Tabla 4: Datos de muestra, formulación de carga mezclada

	1	5	11	12	14	15
M_n (kg/mol)	131	126	106	109	110	111
M_w/M_n	1,06	1,05	1,04	1,06	1,05	1,05
% de acoplamiento	0	2,5	0,0	2,8	2,4	2,6
T_g (°C)	-35,9	-35,9	-35,6	-35,5	-36,3	-35,3
Índice de dispersión	79,3	77,4	76,5	81,6	77,4	81,4
Caucho unido (%)	15,1	39,1	33,0	25,9	35,6	32,5
MDR t_{50} 171 °C (min)	4,44	3,44	4,28	4,08	4,12	4,26
MH-ML 171°C (kg-cm)	24,02	20,04	22,87	23,67	22,82	22,45
ML ₁₊₄ a 130°C	32,5	53,6	37,3	33,1	44,8	45,4
módulo a 300% a 23°C (MPa)	12,6	18,3	14,4	13,6	15,6	14,5
Resistencia a la tracción a 23°C (MPa)	14,3	17,8	13,8	14,7	17,1	14,9
tan δ de barrido de temp. 0°C	0,209	0,245	0,217	0,208	0,223	0,221
tan δ de barrido de temp. 50°C	0,231	0,184	0,221	0,226	0,215	0,213
$\Delta G'$ RDA 0,25-14% (MPa)	7,641	0,832	4,543	6,431	3,790	3,205
tan δ de barrido de deform. RDA 50°C (deform. del 5%)	0,2231	0,1185	0,1903	0,2125	0,1726	0,1686
tan δ de Dynastat 50°C	0,1978	0,1170	0,1706	0,1826	0,1566	0,1472

A partir de los datos de la tabla 4, se puede ver que los polímeros funcionales de hidracina muestran una combinación excelente de propiedades físicas tales como tan δ de barrido de deformación a 50°C (un indicador de histéresis reducida), caucho unido, módulo, resistencia a la tracción, $\Delta G'$, etc., en una formulación de carga mezclada.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero funcionalizado que comprende:
- una cadena de polímero que comprende mer de polieno y, opcionalmente, grupos aromáticos pendientes; y
 - un resto localizado sólo en un extremo de dicha cadena de polímero, estando definido dicho resto mediante la fórmula
- 5
$$-\text{NH}-\text{NR}^1\text{R}^2$$
- en la que R^1 y R^2 , junto con el átomo de N al que están unidos, forman un grupo cicloalquileo, cicloalquenileno o arileno sustituido o no sustituido, opcionalmente siendo dicho polímero sustancialmente lineal.
2. Un polímero funcionalizado tal como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho resto es un radical de hidrazona.
- 10 3. Un polímero funcionalizado tal como se reivindica en la reivindicación 2, en el que dicho radical de hidrazona comprende funcionalidades de grupos heterocíclicos sustituidos con amino y cicloalcano.
4. Un polímero funcionalizado tal como se reivindica en la reivindicación 1, en el que R^1 y R^2 , junto con el átomo de N al que están unidos, forman un grupo piperidinilo, pirrolinilo o homopiperidinilo.
- 15 5. Un polímero funcionalizado tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha cadena de polímero consta esencialmente de mer de polieno.
6. Un polímero funcionalizado tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha cadena de polímero consta esencialmente de mer aromático de vinilo y de polieno.
7. Un polímero funcionalizado tal como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho polímero funcionalizado tiene una microestructura-1,2 de no más del 50% basada en el contenido de polieno total.
- 20 8. Un polímero funcionalizado tal como se reivindica en la reivindicación 7, en el que dicho polímero funcionalizado tiene una microestructura-1,2 de no más del 35% basada en el contenido de polieno total.
9. Un compuesto de caucho que comprende al menos un tipo de carga particulada y el polímero funcionalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 25 10. Una composición que comprende (a) un líquido orgánico seleccionado de alcanos acíclicos y cíclicos C5-C12, derivados alquilados de alcanos acíclicos y cíclicos C5-C12, compuestos aromáticos y mezclas de los mismos y (b) el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
11. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 10, que comprende adicionalmente al menos un tipo de compuesto de organolitio y, opcionalmente, un compuesto coordinador.