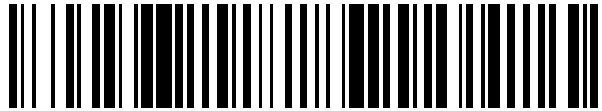


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 096**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/00** (2006.01)

**C08F 36/00** (2006.01)

**C08F 8/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2006 E 06787735 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013 EP 1913036**

54 Título: **Polímeros funcionalizados de amina**

30 Prioridad:

**20.07.2005 US 701384 P**

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

**23.05.2013**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU  
TOKYO 104, JP**

72 Inventor/es:

**YAN, YUAN-YONG**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 404 096 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Polímeros funcionalizados de amina

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a la fabricación y uso de polímeros funcionalizados que pueden interactuar con sustancias de relleno.

**Antecedentes de la invención**

Los bienes de caucho tales como las cubiertas de neumático están fabricados a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales de refuerzo tales como, por ejemplo, negro de carbono en forma de partículas y sílice; véase, por ejemplo, The Vanderbilt Rubber Handbook, 13ª ed. (1990), pp 603-04.

10 Una buena tracción y la resistencia a la abrasión con consideraciones principales para las cubiertas de neumático; no obstante, la eficacia de combustible de los vehículos a motor concede importancia a la minimización de su resistencia a la rodadura, que se correlaciona con una reducción de la histéresis y de acumulación de calor durante la operación del neumático. Estas consideraciones resultan; en gran medida, conflictivas y bastante contradictorias: los neumáticos preparados a partir de estas composiciones diseñadas para proporcionar una buena tracción  
15 normalmente exhiben una mayor resistencia a la rodadura y viceversa.

La(s) sustancia(s) de relleno, el(los) polímero(s) y los aditivos típicamente se escogen para proporcionar un compromiso aceptable o equilibrio de estas propiedades. El hecho de garantizar que la(s) sustancia(s) de relleno de refuerzo se encuentra(n) bien dispersada(s) a lo largo de todo el(los) material(es) elastomérico(s) por un lado mejora la capacidad de procesado y por otro, actúa para mejorar las propiedades físicas. Se puede mejorar la dispersión de  
20 las sustancias de relleno aumentando su interacción con el(los) elastómero(s). Ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen la mezcla a temperatura elevada en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación superficial de los materiales de formación de compuestos, injertado superficial y modificaciones químicas hasta los extremos terminales de los polímeros.

25 Cuando se prepara un elastómero por medio de técnicas de polimerización aniónicas, la unión de determinados grupos funcionales resulta difícil. Los polímeros en crecimiento se terminan por medio de átomos de hidrógeno activos de manera que están presentes, por ejemplo, en grupos amina primarios y secundarios.

Debido a que los grupos funcionales de amina proporcionan una interacción deseable con sustancias de relleno en forma de partículas, en particular negro de carbono; el método útil comercialmente para proporcionar polímeros en crecimiento con funcionalidad terminal de amina es altamente deseable. Debido a que la capacidad de interacción  
30 con las sustancias de relleno tiende a aumentar a medida que aumenta el número de hidrógenos unidos al nitrógeno amino, la provisión de la funcionalidad de amina secundaria y primaria resulta particularmente deseable.

También se presta atención a las descripciones de los documentos WO 00/09568A (D1) y US-5442007A (D2).

D1 no muestra o sugiere la reacción de oximas con un polímero; en lugar de ello, D1 muestra la adición de oximas a un látex en forma de agentes de neutralización de radicales libres.

35 D1 muestra que los grupos aldehído terminales, que proceden de la escisión de ozono de la insaturación restante tras la hidrogenación, reaccionan con hidroxilamina para formar grupos oxima (-CH=N-OH).

En un aspecto se proporciona una macromolécula que incluye una cadena polimérica que incluye un mer de polímero y, unido al extremo de dicha cadena polimérica, un grupo funcional que tiene la fórmula general -NHAR<sup>1</sup> en la que A es un átomo de oxígeno, un grupo sulfinilo (tionilo), un grupo sulfonilo, un grupo de fosfonio cuaternario o un grupo amino secundario y en el que R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o un resto de fórmula general -CH<sub>2</sub>Z en la que  
40 Z es un átomo de hidrógeno o un grupo arilo, alquilo, alquenilo, alquenarilo, aralquenilo, alcarilo o aralquilo sustituido o no sustituido (significando "sustituido" que el grupo contiene un heteroátomo o una funcionalidad que no interfiere con la finalidad pretendida del grupo).

En otro aspecto se proporciona un método para proporcionar una funcionalidad de amina primaria a una macromolécula que comprende un grupo funcional que tiene la fórmula general -NHAR<sup>1</sup> en la que A y R<sup>1</sup> son como se ha definido anteriormente. En el método, una composición que incluye la macromolécula se somete a condiciones redox apropiadas para proporcionar una funcionalidad de amina principal a partir del grupo funcional. Las condiciones redox implican introducir en dicha composición (1) un agente reductor cuando A es un átomo de oxígeno o (2) un ácido cuando A es un grupo sulfinilo, grupo sulfonilo, grupo de fosfonio cuaternario o grupo amino  
50 secundario.

El grupo funcional incluido en la macromolécula recién mencionada puede interactuar con la sustancia de relleno en forma de partículas tal como, por ejemplo, negro de carbono. También se proporcionan las composiciones que pueden incluir sustancias de relleno en forma de partículas y las macromoléculas.

Otros aspectos de la invención resultarán evidentes para el experto común artesano a partir de la descripción detallada que se muestra a continuación.

#### Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

5 Para contribuir a la comprensión, a continuación se proporcionan la siguiente descripción de varias realizaciones de la invención y determinadas definiciones. Se pretende que éstas apliquen a todo el documento a menos que el texto que rodea indique lo contrario de forma explícita:

"polímero" indica el producto de polimerización de uno o más monómeros y es inclusivo de homo-, co-, ter-, tetrapolímeros, etc.;

10 "mer" o "unidad mer" significa esa proporción de un polímero procedente de una molécula de reaccionante individual (por ejemplo un mer etileno tiene la fórmula general  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ );

"copolímero" significa un polímero que incluye unidades de mer procedentes de dos reaccionantes, típicamente monómeros, y es inclusivo de copolímeros aleatorios, de bloques, segmentados, de injerto, etc.;

"interpolímero" significa un polímero que incluye unidades de mer derivadas de al menos dos reaccionantes, típicamente monómeros, y es inclusivo de copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros y similares;

15 "macromolécula" significa un polímero que incluye al menos un grupo o sustituyentes que no se origina o procede de sus unidades de mer;

"polieno" significa una molécula con al menos dos dobles enlaces ubicados en la parte más larga de su cadena, y de manera específica es inclusivo de dienos, trienos y similares;

"extremo" significa el final de una cadena polimérica;

20 "resto terminal" significa un grupo o funcionalidad ubicado en el extremo;

"imina protegida" significa un compuesto de fórmula general  $>\text{C}=\text{NAR}$  en la que A se define como anteriormente y R es un átomo o grupo que no se encuentra en la terminación (es decir, reacciona directamente con) de un polímero en crecimiento incluyendo ejemplos comunes, por ejemplo, grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcarilo, grupos aralquilo, etc.;

25 "oxima protegida" significa una imina protegida en la que A es un átomo de oxígeno;

"oxiamina" significa un resto en el que el átomo de oxígeno está unido directamente a un átomo de nitrógeno de amino y al menos otro átomo y es inclusivo de hidroxilaminas, alcoxiaminas, y similares; e

"histéresis" significa la diferencia entre la energía aplicada para deformar un artículo preparado a partir de un compuesto elastomérico y la energía liberada a medida que el artículo vuelve a su estado inicial no deformado.

30 La macromolécula incluye una cadena polimérica con al menos un grupo funcional que tiene la fórmula general  $\text{NHAR}^1$  en la que A y  $\text{R}^1$  son como se ha definido anteriormente. Al menos un grupo funcional puede constituir el "al menos un grupo sustituyente" en la definición anterior de macromolécula.

35 La cadena polimérica puede ser elastomérica e incluye unidades de mer que incluyen insaturación procedente de polienos, en particular dienos y trienos (por ejemplo, mirceno). 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 homo- e interpolímeros que incluyen las unidades de mer derivadas de polieno constituyen un tipo de elastómero ilustrativo.

40 La cadena polimérica también puede incluir grupos aromáticos colgantes de manera que se pueden proporcionar a través de la incorporación de unidades de mer procedentes de sustancias vinil aromáticas, en particular sustancias vinil aromáticas  $\text{C}_8-\text{C}_{20}$  tales como, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metil estireno, p-metil estireno, vinil toluenos y vinil naftalenos. Cuando se usa junto con uno o más polienos, las unidades de mer con naturaleza aromática colgante pueden constituir desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50% en peso, desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 45% en peso, o desde 20 hasta aproximadamente 35% en peso, de la cadena polimérica; dichos interpolímeros constituyen una clase ejemplar de polímeros. La microestructura de dichos interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades de mer procedentes de cada tipo de monómero constituyente preferentemente no forman bloques y, en su lugar, se incorporan de forma no repetida y esencialmente simultánea. La microestructura aleatoria puede proporcionar un beneficio en determinadas aplicaciones de uso final tales como, por ejemplo, composiciones de caucho usadas en la fabricación de cubiertas de neumático.

50 Elastómeros ejemplares incluyen poli(butadieno), (poli)isopreno (bien natural o sintetizado) e interpolímeros de butadieno y estireno tal como, por ejemplo, poli(estireno-co-butadieno) también conocido como SBR.

Los polienos se pueden incorporar en las cadenas poliméricas de más de una forma. Especialmente para aplicaciones de cubiertas para neumáticos, el control de la forma en que se incorporan los propios polienos en la cadena polimérica (es decir, la microestructura 1,2 del polímero) puede resultar deseable. Una cadena polimérica con una microestructura-1,2 total, basada en el contenido total de polieno, desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 80%, de manera opcional desde aproximadamente 25 hasta 65%, puede resultar deseable para determinadas aplicaciones de uso final. Para los presentes fines, un polímero "sustancialmente lineal" es uno que tiene un microestructura-1,2 total de no más que aproximadamente 50%, preferentemente no más que aproximadamente 45%, más preferentemente no más que aproximadamente 40%, incluso más preferentemente no más que aproximadamente 35%, y del modo más preferido no más que aproximadamente 30% basado en el contenido total de polieno.

Típicamente, el peso molecular medio expresado en número ( $M_n$ ) del polímero es tal que una muestra inactivada exhibe una viscosidad de Mooney de goma ( $ML_4/100^\circ C$ ) desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 150, más comúnmente desde 2,5 hasta aproximadamente 50.

Los elastómeros se pueden preparar por medio de polimerización de emulsión o polimerización en disolución, permitiendo la última un mayor control con respecto a propiedades tales como aleatoriedad, microestructura, etc. Las polimerizaciones en disolución se han llevado a cabo desde aproximadamente la mitad del siglo 20, de manera que sus aspectos generales resultan conocidos para el experto artesano común; no obstante, determinados aspectos se proporcionan en el presente documento por conveniencia de referencia.

Típicamente, la polimerización en disolución implica un iniciador. Iniciadores ejemplares incluyen compuestos de organolitio; en particular compuestos de alquililitio. Ejemplos de iniciadores de organolitio incluyen N-litio-hexametiliminina; n-butillitio; tributil litio; compuestos de dialquilamonio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio, dibutilaminolitio y similares; compuestos de dialquilaminoalquililitio tales como dietilaminopropillitio; y los compuestos de trialquil estanil litio que implican grupos alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ , preferentemente  $C_1$ - $C_4$ .

También se pueden usar los iniciadores multifuncionales, es decir, los iniciadores capaces de formar polímeros con más que un extremo en crecimiento. Ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, pero sin limitarse a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitio-eicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitioaftaleno, 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, los iniciadores funcionalizados denominados de este modo también resultan útiles. Estos se incorporan en la cadena polimérica, proporcionando de este modo un grupo funcional en el extremo de la cadena sometido a iniciación. Ejemplos de dichos materiales incluyen el producto de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N (por ejemplo, aldiminas sustituidas, cetiminas, aminas secundarias, etc.) que, de manera opcional, se hacen pre-reaccionar con un compuesto tal como diisopropenil benceno. Se puede encontrar una descripción más detallada de estos materiales en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos Nos. 5.153.159 y 5.567.815.

Los disolventes de polimerización aniónicos útiles incluyen varios alcanos acíclicos y cíclicos  $C_5$ - $C_{12}$  así como también sus derivados alquilados, determinados compuestos aromáticos líquidos y sus mezclas. El artesano experto común es consciente de otras opciones de disolvente útiles y combinaciones.

En las polimerizaciones en disolución, se pueden aumentar tanto la aleatorización de las unidades de mer como en contenido de vinilo (es decir, 1,2-microestructura) a través de la inclusión de un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo de la cantidad de, por ejemplo, la cantidad del contenido de vinilo deseado, el nivel de monómero empleado que no es polieno, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que tienen un heteroátomo con un par de electrones no ligado (por ejemplo, O o N). Ejemplos incluyen éteres de dialquilo de mono- y oligo-alquilen glicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletilen diamina; THF; oligómeros de THF; oxolanil alcanos oligoméricos cíclicos y lineales tales como 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, dipiperidil etano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina y similares. Detalles de coordinadores de oxolanilo oligoméricos cíclicos y lineales se pueden encontrar, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N°. 4.429.091.

Aunque el artesano comúnmente experto comprende el tipo de condiciones típicamente empleadas en la polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa para la conveniencia del lector. Lo siguiente está basado en un proceso discontinuo, aunque el hecho de extender la presente descripción a, por ejemplo, procesos continuos o semi-discontinuos se encuentra dentro de la capacidad del artesano comúnmente experto.

Típicamente, la polimerización en disolución comienza cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción apropiado, seguido de la adición de un coordinador (si se usa) y un iniciador que, con frecuencia, se añaden como parte de una disolución o mezcla; de manera alternativa, el(los) monómero(s) y el

coordinador se pueden añadir al iniciador. Típicamente, el procedimiento se lleva a cabo bajo condiciones anhidras y anaeróbicas. Se pueden calentar los reaccionantes hasta una temperatura de hasta aproximadamente 150°C y se puede agitar. Tras haber alcanzado el grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si se pretende reservar el recipiente de reacción únicamente para polimerizaciones, se retira la mezcla de reacción hasta un recipiente de pos-polimerización, para funcionalización y/o inactivación. En este momento, la mezcla de reacción es comúnmente denominada como "cemento polimérico" debido a su concentración relativamente elevada de polímero.

Antes de la inactivación, se puede proporcionar un grupo funcional al polímero de fórmula general  $\text{-NHAR}^1$  en la que A y  $\text{R}^1$  son como se ha definido anteriormente, tal como por ejemplo un grupo oxiamina. Cuando se desea que  $\text{R}^1$  sea un átomo de hidrógeno, en primer lugar se proporciona al polímero un grupo en el que  $\text{R}^1$  sea  $\text{-CH}_2\text{Z}$  (siendo Z como se ha definido anteriormente) y posteriormente se somete a reacción adicional. Un método para llevar a cabo esta funcionalización implica introducir en el cemento polimérico un compuesto que incluya al menos una imina protegida.

Los compuestos que contienen grupos imina se encuentran disponibles comercialmente; no obstante, por motivos de conveniencia para el lector, se proporciona una visión de conjunto sobre el modo en que se pueden sintetizar dichos materiales, usando una oxima como ejemplo representativo de dichas iminas. De manera específica, se puede hacer reaccionar un aldehído o cetona, con frecuencia a temperatura ambiente, con una oxiamina protegida (es decir, un compuesto que contiene un grupo oxiamina en el que el átomo de oxígeno se encuentra unido a un grupo R como se ha explicado anteriormente con respecto a la definición de imina protegida), tal como, por ejemplo, o-bencilhidroxiamina, metoxilamina y similares, muchos de los cuales se encuentran disponibles comúnmente en su forma de sal de ácido. Los aldehídos y cetonas potencialmente útiles tienen la fórmula general  $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ , en la que  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son de forma independiente un átomo de hidrógeno o un resto de fórmula general  $\text{-CH}_2\text{Z}$ , en la que Z se define como anteriormente, o  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  forman juntos una estructura cíclica que, de manera opcional, incorpora uno o más heteroátomos tales como, por ejemplo, N, O o S.

La reacción anterior puede tener como resultado una variedad de estructura de imina protegida. A modo de ejemplo no limitante, varias combinaciones de los siguientes grupos R,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  útiles pueden proporcionar compuestos útiles que contienen imina protegida:

R: grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, t-butilo y similares; grupos alcarilo tales como, por ejemplo, metil bencilo; grupos insaturados  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  tales como, por ejemplo, cinamilo y dodecenilo;

$\text{R}^2$  o  $\text{R}^3$ : H; grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  como se han descrito anteriormente; grupos arilo incluyendo los que incluyen funcionalidad adicional unidos al anillo tal como aminobencilo, metil bencilo, etc.; grupos alquenarilo tales como, por ejemplo, cinamilo, estirilo, etc; y grupos alcarilo tales como, por ejemplo, metil bencilo, y

$\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$ : juntos que forman una estructura de anillo aromática o condensada, aromática, cicloalifática, sustituida o no sustituida tal como, por ejemplo, ciclohexilo, bencilo y similar.

Cuando  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  forman juntos una estructura aromática, permitiendo que la estructura de anillo presente sustitución (por ejemplo, con un átomo de nitrógeno) en la posición orto con respecto al átomo de carbono que se encuentra unido al grupo carbonilo, puede resultar deseable cuando se desean determinadas características de rendimiento.

Cuando se añade una imina protegida al cemento polimérico que contiene cadenas poliméricas en crecimiento (carbanión), el átomo de carbono reacciona en el anión, típicamente localizado al final de la cadena más larga. (Cuando se emplea un iniciador multifuncional durante la polimerización, típicamente tiene lugar la reacción con los tipos de compuestos anteriores en cada extremo del polímero). Debido a la reactividad de los polímeros en crecimiento con la funcionalidad imina, se puede llevar a cabo la reacción de la imina protegida con el polímero en crecimiento de forma rápida (por ejemplo, ~ 15-60 minutos) usando condiciones anaerobias y anhidras relativamente suaves (por ejemplo, ~ 25°-75°C y presión atmosférica o ligeramente elevada). La mezcla de un tipo comúnmente empleado en los procesos comerciales es suficiente para garantizar la reacción casi estequiométrica entre el polímero en crecimiento y el(los) compuesto(s) que proporciona(n) el grupo funcional de imina protegida.

En este momento, el polímero en crecimiento funcionalizado incluye un anión de un grupo imina protegido ( $\text{-N-AR}$ ) unido a una cadena polimérica a través de un grupo de enlace intermedio que tiene la fórmula general  $\text{-CR}^2\text{R}^3$ - siendo R,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  como se ha definido anteriormente. La identidad específica o naturaleza del grupo  $\text{R}^1$  viene determinada durante la inactivación del polímero en crecimiento funcionalizado.

La inactivación se puede llevar a cabo por medio de agitación del polímero y un compuesto activo que contiene hidrógeno (por ejemplo, un alcohol o agua) durante hasta aproximadamente 120 minutos a temperaturas desde aproximadamente 30 ° hasta aproximadamente 150°C. Cuando se lleva a cabo este tipo de inactivación,  $\text{R}^1$  del grupo funcional resultante es R, es decir, no tiene lugar sustitución o reacción diferente de la reducción del anión amino.

También se puede llevar a cabo la inactivación introduciendo en el cemento polimérico un ácido fuerte (por ejemplo, HCl o similar) durante aproximadamente 120 minutos a temperaturas desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 150°C; si se desea, se puede añadir una base posteriormente para neutralizar cualquier exceso de ácido que pudiera estar presente. Este tipo de inactivación da lugar a estructuras alternativas, dependiendo de la identidad de A. Por ejemplo, cuando A es un átomo de oxígeno, este tipo de inactivación da lugar a un grupo que tiene la fórmula -NHOH, es decir, se hidroliza la oxima protegida. De manera alternativa, cuando A es un grupo sulfinilo, sulfonilo o un grupo de fosfonio cuaternario, este tipo de inactivación da como resultado la formación de un grupo funcional de amina primaria, es decir, la mayor electronegatividad del átomo de nitrógeno con respecto a la del átomo de azufre o fósforo da como resultado la escisión del enlace N-A en la funcionalidad sulfinilimina, sulfonilimina o fosfinoilimina y la creación de un grupo saliente.

De manera alternativa, en la situación en la que el grupo funcional de imina protegida (aniónico) es una oxima y resulta deseable una funcionalidad de amina primaria, la inactivación se puede llevar a cabo por medio de la introducción en el cemento polimérico de un agente reductor tal como, por ejemplo, una disolución de  $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ .

Independientemente de cual sea el proceso de inactivación que se utiliza, el grupo funcional resultante puede exhibir una inter-actividad excelente con las sustancias de relleno en forma de partículas, en particular con negro de carbono.

El disolvente se puede retirar del cemento polimérico inactivado por medio de técnicas convencionales tales como secado por tambor, secado por dispositivo de extrusión, secado a vacío o similares, que se puede combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor, des-solvatación térmica, etc.; si se lleva a cabo la coagulación, el secado al horno puede resultar deseable.

El polímero funcionalizado se puede utilizar en un compuesto de reserva de cubierta o se puede mezclar con cualquier caucho de reserva de cubierta empleado que incluya caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, por ejemplo, uno o más de poli(isopreno), SBR, poli(butadieno), caucho de butilo, neopreno, caucho etileno/propileno (EPR), caucho de etileno/propileno/dieno (EPDM), caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, interpolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), cauchos de epiclorhidrina, poli(cauchos de etileno clorados), poli(cauchos de etileno sulfonados), caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno y similares. Cuando se mezcla un polímero(s) funcionalizado(s) con caucho(s) convencional(es), las cantidades pueden variar desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 99% en peso del caucho total, constituyendo el caucho(s) convencional(es) el equilibrio del caucho total. La cantidad mínima depende, en cierto modo, del grado deseado de reducción de histéresis.

Se puede utilizar sílice amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) como sustancia de relleno. De manera general, las sílices se clasifican como sílices hidratadas de proceso húmedo, ya que se producen por medio de una reacción química con agua, a partir de la cual se precipitan en forma de partículas ultrafinas y esféricas. Estas partículas primarias se asocian intensamente para dar lugar a agregados que, a su vez, se combinan menos intensamente para dar lugar a aglomerados. "La sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tenga una capacidad muy sustancial de des-aglomerar y de dispersarse en una matriz elastomérica, lo que se puede observar por medio de microscopía de sección fina.

El área superficial proporciona una medición fiable del carácter de refuerzo de diferentes sílices; el método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., vol 60, p. 309 y sig.) es un método reconocido para determinar el área superficial. De manera general, el área superficial de BET de las sílices es menor que aproximadamente 450  $\text{m}^2/\text{g}$ , e intervalos útiles de superficie están incluidos en el intervalo desde 32 hasta aproximadamente 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 250  $\text{m}^2/\text{g}$  y desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 220  $\text{m}^2/\text{g}$ .

De manera general, el pH de la sustancia de relleno de sílice es desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 7 o ligeramente superior, preferentemente desde aproximadamente 5,5 hasta aproximadamente 6,8.

Algunas sílices disponibles comercialmente que se pueden usar incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania). Otros suministradores de sílice disponible comercialmente incluyen Grace Davidson (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 la cantidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100 partes en peso (pbw) por cada 100 partes de polímero (phr), preferentemente en una cantidad desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 80 phr. El intervalo útil se encuentra limitado por la elevada viscosidad conferida por las sustancias de relleno de este tipo.

Otras sustancias de relleno útiles incluyen todas las formas de negro de carbono incluyendo, pero sin limitarse a, negro de horno, negros de canal y negros de humo. De manera más específica, ejemplos de negros de carbono incluyen negros de horno de super abrasión, negros de horno de abrasión elevada, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de super abrasión intermedios, negros de horno de semi-refuerzo, negros de canal de procesado medio, negros de canal procesado elevado, negros de canal de conducción y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren los negros de carbono que tienen un área

superficial (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de al menos aproximadamente 35 m<sup>2</sup>/g; se pueden determinar los valores de área superficial por medio de ASTM D-1765 usando una técnica de bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB). Los negros de carbono pueden estar en forma de pellas o en forma de masa floculante que no forma pellas, aunque es preferible el negro de carbono que no forma pellas para su uso en determinados dispositivos de mezcla.

La cantidad de negro de carbono puede ser de hasta aproximadamente 50 phr, siendo la típica desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40 phr. Cuando se usa negro de carbono con sílice, se puede disminuir la cantidad de sílice a un valor tan reducido como aproximadamente 1 phr; a medida que disminuye la cantidad de sílice, se pueden emplear menores cantidades de coadyuvantes de procesado, más silano si lo hubiera.

Típicamente, los compuestos elastoméricos se rellenan hasta una fracción en volumen, que es el volumen total de la(s) sustancia(s) de relleno añadido dividido entre el volumen total de la reserva elastomérica, de aproximadamente 25%; por consiguiente, la cantidad típica (combinada) de sustancias de relleno de refuerzo, es decir, sílice y negro de carbono, es de aproximadamente 30 a 100 phr.

Cuando se emplea sílice como sustancia de relleno de refuerzo, la adición de un agente de acoplamiento, tal como un silano, resulta habitual con el fin de garantizar una buena mezcla en, y la interacción con, el(los) elastómero(s). De manera general, la cantidad de silano que se añade varía entre aproximadamente 4 y 20% en peso, basado en el peso de sustancia de relleno de sílice presente en el compuesto elastomérico.

Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general de Q-T-X, en la que Q representa un grupo funcional capaz de unirse físicamente y/o químicamente con un grupo sobre la superficie de la sustancia de relleno de sílice (por ejemplo, grupos silanol de superficie); T representa un enlace de grupo de hidrocarburo; y X representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (por ejemplo, por medio de una unión que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurados (véase por ejemplo, las patentes de Estados Unidos Nos. 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 etc.) o poliorganosiloxanos que portan las funcionalidades X y Q mencionadas anteriormente. Un agente de acoplamiento preferido es tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo].

Se puede usar la adición de un coadyuvante de procesado para reducir la cantidad de silano empleado. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N°. 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácido graso de azúcares usados como coadyuvantes de procesado. Las cargas adicionales, útiles como coadyuvantes de procesado incluyen, pero sin limitarse a, sustancias de relleno minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado) y mica así como también sustancias de relleno no minerales tales como urea y sulfato de sodio. Las micas preferidas contienen típicamente alúmina, sílice y potasa, aunque también son útiles otras variantes, como se explica a continuación. Se pueden utilizar sustancias de relleno adicionales, en una cantidad de hasta aproximadamente 40 phr, preferentemente de hasta aproximadamente 20 phr.

También se pueden añadir otros aditivos de caucho convencionales. Estos incluyen, por ejemplo, aceites de proceso, plastificantes, anti-degradantes, tales como antioxidantes y antiozonantes, agentes de curado y similares.

Todos los ingredientes se pueden mezclar usando un equipo estándar tal como, por ejemplo, dispositivos de mezcla de Banbury o de Brabender. Típicamente, la mezcla inicial (es decir, la que no se pretende que ocurra inmediatamente antes del vulcanizado) tiene lugar a una temperatura entre aproximadamente 140 ° y 160°C, con frecuencia entre aproximadamente 145° y 155°C.

De manera convencional, los compuestos de caucho reforzado se someten a curado con aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 phr de uno o más agentes de vulcanizado conocidos tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes de vulcanizado apropiados, se remite al lector interesado a una visión de conjunto tal como la que se proporciona en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3ª ed. (Wiley Interscience, Nueva York, 1982), vol 20, pp. 365-468. Típicamente, el curado de azufre tiene lugar a aproximadamente 170°C y, por consiguiente, típicamente se mezclan los componentes de curado a una temperatura que es de ~ 10°C a ~ 20°C mayor que la empleada en la mezcla inicial comentada anteriormente.

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

### Ejemplos

En los ejemplos, se usaron recipientes de vidrio secos previamente sellados con revestimientos de septo sometidos a extracción y perforados con capsulas bajo purga de N<sub>2</sub> positiva, para todas las preparaciones. Se usaron butadieno (21,4% en peso en hexano), estireno (33% en peso en hexano), hexano, n-butillitio (1,6M en hexano), oxolanil propanos oligoméricos (disolución 1,6 M en hexano, almacenada sobre CaH<sub>2</sub>) y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT).

Los reactivos disponibles comercialmente y los materiales de partida incluyeron los siguientes, todos ellos adquiridos en Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) y se usaron sin purificación adicional a menos que se indicara lo contrario:

5 hidrocloruro de O-bencilhidroxilamina (99% de pureza), hidrocloruro de metoxilamina (98% de pureza), formaldehído (37% en peso en agua), DMF (99,9% de pureza), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (99,5% de pureza), 4-(dimetilamino)benzaldehído (99% de pureza), 4-(dietilamino)benzaldehído (97% de pureza), trans-cinamaldehído (98% de pureza), 4-(dimetilamino)cinamaldehído (98% de pureza), 2-piridinocarboxaldehído (99% de pureza), 3-piridinocarboxaldehído (98% de pureza), 4-piridinocarboxaldehído (97% de pureza), 2-tiofenocarboxaldehído (98% de pureza), N-metil-2-pirrolcarboxaldehído (98% de pureza) y  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  (1,0M de disolución acuosa)

Se llevaron a cabo los datos de ensayo de los Ejemplos sobre composiciones rellenas preparadas de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 1. En estas tablas, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina actúa como antioxidante mientras que benzotiazil-2-ciclo-hexilsulfenamida y N,N'-difenil guanidina actúan como aceleradores.

10 Tabla 1: Formulación del compuesto, negro de carbono únicamente

<b>Lote Maestro</b>	<b>Cantidad (phr)</b>
Polímero	100
Negro de carbono (tipo N343)	55
Cera	1
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ZnO	2,5
Ácido esteárico	2
Aceite de procesado aromático	10
<b>Final</b>	
Azufre	1,3
Benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,7
N,N'-difenil guanidina	0,2
<b>TOTAL</b>	<b>174,65</b>

Se adquirieron los datos que correspondían a "tan  $\delta$  Dynastat a 50°C" a partir de ensayos llevados a cabo en un espectrómetro mecánico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, Nueva York) usando las siguientes condiciones: 1 Hz, 2 kg de masa estática y 1,25 kg de carga dinámica, una muestra de caucho vulcanizado cilíndrico (diámetro de 9,5 mm x altura de 16 mm), y 50°C.

15 Se determinaron los datos correspondientes a "Caucho Unido" usando el procedimiento descrito por J.J. Brennan et al., Rubber Chem. and Tech., 40, 817 (1967).

#### Ejemplo 1-4

20 Se añadieron 1,53 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,54 kg de disolución de butadieno a un reactor con purga de  $\text{N}_2$  equipado con un agitador. Se introdujeron en el reactor 3,88 ml de n-butillitio en hexano, seguido de 1,30 ml de OOPs (en hexano). Se calentó la camisa del reactor hasta 50°C y, después de ~ 28 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de ~ 63°C. Tras 25 minutos adicionales, se transfirió el cemento polimérico desde el reactor hasta los recipientes de vidrio secos.

Se hicieron reaccionar tres muestras en un baño de 50°C durante ~ 30 minutos con, respectivamente, disoluciones 1,0M (en hexano) de

25 muestra 2: formaldehído O-benciloxima,

muestra 3: 1,3-dimetil-2-imidazolidinona O-benciloxima, y

muestra 4: trans-cinamaldehído O-benciloxima,

30 que se prepararon haciendo reaccionar O-bencilhidroxilamina con, respectivamente, formaldehído, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y trans-cinamaldehído. Se coagularon estos y un polímero no funcionalizado (muestra 1) en isopropanol que contenía BHT y se secaron en tambor.

Usando la formulación que se muestra en la Tabla 1, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían sustancias de relleno de refuerzo a partir de las muestra 1-4. La Tabla 2 muestra a continuación los resultados de los ensayos físicos sobre estos compuestos.



Tabla 2: Datos de ensayo de los Ejemplos 1-4

	1	2	3	4
M <sub>n</sub> (kg/mol)	105	125	103	141
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	1,06	1,18	1,04	1,31
% de acoplamiento	2,7	30,5	0*	45,8
T <sub>g</sub> (°C)	-35,4	-36,1	-35,6	-35,6
Caucho unido (%)	6,1	28,6	30,2	28,0
t <sub>50</sub> MDR (min) 171°C	3,30	2,97	2,88	2,95
MH-ML 171°C (kg-cm)	17,4	18,8	18,2	17,1
ML <sub>1+4</sub> @ 130°C	20,7	38,2	32,7	40,5
módulo de 300 % @ 23°C (MPa)	9,65	13,55	13,63	12,34
resistencia a la tracción @ 23°C (MPa)	16,25	17,31	17,29	19,22
amplitud de temp. 0°C tan δ	0,218	0,248	0,239	0,240
amplitud de temp. 50°C tan δ	0,262	0,213	0,217	0,263
RDA 0,25-14 % ΔG' (MPa)	4,741	1,610	1,229	1,757
amplitud de tensión RDA 50°C (5% de tensión) tan δ	0,2637	0,1609	0,1430	0,1802
Dynastat 50°C tan δ	0,2492	0,1540	0,1474	0,1707
* Sin acoplamiento medio por medio de GPC				

5 A partir de los datos de amplitud de tensión a 50°C de la Tabla 2, se puede observar que el interpolímero de estireno/butadieno que tiene un grupo funcional de ariloxiamina terminal (Ejemplos 2 y 3) puede proporcionar al menos un 38% de reducción de tan δ, en comparación con el polímero de control, cuando se usa en una formulación rellena con negro de carbono.

A partir de los datos de tan δ a 0°C de la Tabla 2, se puede observar que los mismos polímeros funcionalizados proporcionan valores elevados, lo que corresponde generalmente a una mejor tracción en húmedo que el polímero de control.

10 A partir de los datos de RDA de la Tabla 2, se puede observar que cada uno de los Ejemplos 2-4 proporciona una reducción significativa de ΔG' con respecto al control (Ejemplo 1). Esta reducción está correlacionada con la atenuación del efecto de Payne, es decir, una disminución del módulo de almacenamiento de los polímeros de caucho rellenos con un aumento de la amplitud de pequeñas oscilaciones de tensión en los ensayos mecánicos dinámicos, lo que comúnmente se piensa que es debido a la agregación de las partículas de la sustancia de relleno para dar lugar a conglomerados y redes. Esto podría parecer que indica una interacción polímero-sustancia de relleno significativamente mejor para los polímeros funcionalizados de los Ejemplos 2-4 que en el caso del polímero de control del Ejemplo 1.

#### Ejemplo 5-9

20 Se repitió, en parte sustancial, el procedimiento descrito con respecto a los Ejemplos 1-4. Se sometió la muestra 5 (control) a terminación con isopropanol al tiempo que se hicieron reaccionar las otras dos, respectivamente, con disoluciones 1,0 M de

muestra 6; 4-(dimetilamino)benzaldehído O-metiloximia, y

muestra 8: 4-(dimetilamino)benzaldehído O-metiloxima,

25 que se prepararon haciendo reaccionar metoxilamina, respectivamente, con 4-(dimetilamino)benzaldehído y 4-(dietilamino)benzaldehído. Se prepararon las muestras 7 y 9 a partir, respectivamente, de las muestras 6 y 8 por medio de hidrólisis ácida (1% de HCl en disolución de THF/hexano) seguido de neutralización (usando (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH); cada una de las muestras 7 y 9 incluyó de este modo un resto de hidroxilamina como parte del grupo funcional terminal.

Usando la formulación mostrada en la Tabla 1 anterior, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían sustancias de relleno de refuerzo a partir de las muestra 5-9. La Tabla 3 siguiente muestra los resultados

de los ensayos físicos de estos compuestos.

Tabla 3: Datos de ensayo de los Ejemplos 5-9

	5	6	7	8	9
$M_n$ (kg/mol)	104	129	149	143	149
$M_w / M_n$	1,04	1,15	1,22	1,15	1,14
% de acoplamiento	0,6	39,0	57,4	56,4	61,4
$T_g$ (°C)	-37,1	-36,6	-37,9	-37,5	-37,6
Caucho unido (%)	8,0	24,3	31,7	24,9	27,8
$t_{50}$ MDR (min) 171°C	3,37	2,87	1,75	2,91	1,72
MH-ML 171°C (kg-cm)	17,8	17,3	19,2	18,7	20,4
ML <sub>1+4</sub> @ 130°C	23,2	41,2	60,7	52,9	60,1
módulo de 300 % @ 23°C (MPa)	9,73	11,96	15,23	13,40	16,02
resistencia a la tracción @ 23°C (MPa)	14,68	17,46	17,54	18,20	19,55
amplitud de temp. 0°C tan $\delta$	0,207	0,221	0,251	0,214	0,233
amplitud de temp. 50°C tan $\delta$	0,266	0,238	0,172	0,225	0,207
RDA 0,25-14 % $\Delta G'$ (MPa)	5,189	2,048	1,212	2,450	1,728
amplitud de tensión RDA 50°C (5% de tensión) tan $\delta$	0,2643	0,1830	0,1259	0,1916	0,1466
Dynastat 50°C tan $\delta$	0,2552	0,1777	0,1338	0,1758	0,1517

A partir de los datos de amplitud de tensión a 50°C de la Tabla 3, se puede observar que los interpolímeros de estireno/butadieno que tienen grupos funcionales de ariloxiamina (Ejemplo 6 y 8) de nuevo pueden proporcionar al menos 30% de reducción en tan  $\delta$ , en comparación con el polímero de control, cuando se usa en una formulación rellena con negro de carbono, al tiempo que los interpolímeros de estireno/butadieno que tienen un grupo funcional de hidroxilamina (Ejemplo 7 y 9) pueden proporcionar una reducción de ~40-50% en tan  $\delta$ , en comparación con el polímero de control.

5

De forma similar a los resultados observados en la Tabla 2, los datos de RDA de la Tabla 3 indican que cada uno de los Ejemplos 6-9 proporciona una reducción significativa de  $\Delta G'$  con respecto al control (Ejemplo 5), es decir, una atenuación probable del efecto de Payne.

10

Ejemplos 10-13

Se repitió, en parte sustancial, el procedimiento descrito con respecto a los Ejemplos 1-4. Se sometió a terminación la muestra 10 (control) con isopropanol, se hizo reaccionar la muestra 11 (comparativa) con 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) y se hizo reaccionar otra muestra con 2-piridinocarboxaldehído-O-metiloxima (formada a través de la reacción de 2-piridinocarboxaldehído y metoxilamina). Se sometió a terminación una parte de la última con isopropanol para formar un polímero funcionalizado de metoxilamina (muestra 12) y se hidrolizó con ácido otra parte y posteriormente se neutralizó con  $\text{NH}_4\text{OH}$  para formar un polímero funcionalizado con hidroxilamina (muestra 13).

15

Usando la formulación que se muestra en la Tabla 1 anterior, se prepararon compuestos elastoméricos vulcanizables que contenían sustancias de relleno de refuerzo, a partir de las muestras 10-13. La Tabla 4 siguiente muestra los resultados del ensayo físico de estos compuestos.

20

Tabla 4: Datos de ensayo de los Ejemplos 10-13

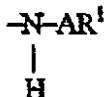
	10	11	12	13
M <sub>n</sub> (kg/mol)	112	79 <sup>a</sup>	121	132
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	1,04	1,10	1,14	1,24
% de acoplamiento	2,4	0 <sup>b</sup>	18,1	27,3
T <sub>g</sub> (°C)	-37,6	-37,8	-37,7	-37,8
Caucho unido (%)	11,2	34,0	32,2	32,2
t <sub>50</sub> MDR (min) 171°C	3,03	1,92	2,70	2,95
MH-ML 171°C (kg-cm)	19,0	17,3	17,6	17,5
ML <sub>1+4</sub> @ 130°C	25,1	41,0	41,7	45,7
módulo de 300% @ 23°C (MPa)	11,23	14,37	14,06	13,66
resistencia a la tracción @ 23°C (MPa)	15,84	20,11	19,70	18,59
amplitud de temp. 0°C tan δ	0,196	0,244	0,225	0,228
amplitud de temp. 50°C tan δ	0,261	0,196	0,179	0,181
RDA 0,25-14 % ΔG' (MPa)	4,485	0,672	0,713	0,771
amplitud de tensión RDA 50°C (5% de tensión) tan δ	0,2433	0,1126	0,1108	0,1163
Dynastat 50°C tan δ	0,2292	0,1041	0,1105	0,1096
<sup>a</sup> los polímeros funcionalizados con DMi típicamente muestran pesos moleculares menores que los del polímeros de control a partir de los cuales han sido formados debido a la interacción de la funcionalidad DMI con los adsorbentes de GPC. <sup>b</sup> no se pudo medir				

5 Los datos de la Tabla 4 muestran que los Ejemplos 12-13, que son composiciones que incluyen polímeros que han sido funcionalizados a través de la reacción con 2-piridinocarboxaldehído-O-metiloxima, exhiben una combinación excelente de propiedades físicas. Los datos de amplitud de tensión a 50°C, el caucho unido, el módulo, la resistencia a la tracción, ΔG', etc., son comparables con o mejores que los del Ejemplo Comparativo 11 (polímero funcionalizado con DMI) y significativamente mejores que los del Ejemplo 10 de control.

De manera adicional, debido a que los Ejemplos 12-13 exhiben un acoplamiento significativo, se prevé un procesado mucho más sencillo que el de los polímeros funcionalizados con DMI, que de manera notoria presentan propiedades pobres de flujo en frío.

## REIVINDICACIONES

1.- Una macromolécula que comprende una cadena polimérica que comprende un mer de polieno y, unido a un extremo de dicha cadena polimérica, un grupo funcional que tiene la fórmula general



5 en la que

A es un átomo de oxígeno, un grupo sulfinilo, un grupo sulfonilo, un grupo fosfonio cuaternario o un grupo amino secundario, y

R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o -CH<sub>2</sub>Z en la que Z es un átomo de hidrógeno o un grupo arilo, alquilo, alquenilo, alquenarilo, aralquenilo, alcarilo o aralquilo sustituido o no sustituido.

10 2.- Una macromolécula como la de la reivindicación 1, en la que dicha cadena polimérica es sustancialmente lineal.

3.- Una macromolécula como la de la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho grupo funcional está unido a dicha cadena polimérica a través de un grupo de enlace intermedio que tiene la fórmula general -CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, en la que cada R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es de manera independiente H o -CH<sub>2</sub>Z en la que Z es H o un grupo arilo, alquilo, alquenilo, alquenarilo, aralquenilo, alcarilo o aralquilo sustituido o no sustituido, o juntos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> forman un anillo cicloalifático, aromático, heteroaromático o aromático condensado, estando de manera opcional dicho anillo sustituido.

15 4.- Una macromolécula como la de la reivindicación 3, en la que al menos uno de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es un grupo aromático, comprendiendo de manera opcional dicho grupo aromático una funcionalidad adicional unida a un átomo de anillo de dicho grupo aromático.

20 5.- Una macromolécula como la de la reivindicación 3, en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> forman juntos un grupo aromático que comprende un heteroátomo en la posición orto con respecto al átomo de carbono de dicho grupo de enlace intermedio.

6.- Una macromolécula como la de la reivindicación 5, en la que dicho heteroátomo es un átomo de nitrógeno.

25 7.- Una macromolécula como la de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la macromolécula comprende el producto de reacción de un polímero en crecimiento y un compuesto que comprende una funcionalidad de imina protegida.

8.- Una composición que comprende al menos una sustancia de relleno en forma de partículas y la macromolécula de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

30 9.- Un método para proporcionar una funcionalidad de amina a una macromolécula que comprende un grupo funcional que tiene la fórmula general -NHAR<sup>1</sup> en la que A es un átomo de oxígeno, un grupo sulfinilo, un grupo sulfonilo, un grupo de fosfonio cuaternario, o un grupo amino secundario y R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno o -CH<sub>2</sub>Z en la que Z es un átomo de hidrógeno o un grupo arilo, alquilo, alquenilo, alquenarilo, aralquenilo, alcarilo o aralquilo sustituido o no sustituido, comprendiendo dicho método:

35 someter una composición que comprende dicho macromolécula a condiciones redox apropiadas para proporcionar dicha funcionalidad de amina primaria a partir de dicho grupo funcional, en el que dichas condiciones redox implican introducir en dicha composición (1) un agente reductor cuando A es un átomo de oxígeno o (2) un ácido cuando A es un grupo sulfinilo, un grupo sulfonilo, un grupo fosfonio cuaternario o un grupo amino secundario.

10.- Un método como el de la reivindicación 9, que además comprende neutralizar dicha composición por medio de la adición de una base a la misma.

40 11.- Un método como el de la reivindicación 9 ó 10, en el que la cadena polimérica de la macromolécula incluye unidades poliméricas que incluyen insaturación procedentes de polienos.