

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 979**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/44** (2006.01)

**C08C 19/00** (2006.01)

**C08F 36/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2000 E 00980339 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 1332162**

54 Título: **Cis-1,4-polibutadieno altamente funcionalizado preparado usando nuevos agentes de funcionalización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.07.2013**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (50.0%)**  
**10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku**  
**Tokyo 104 , JP y**  
**JSR CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**OZAWA, YOICHI;**  
**MILLER, JERROLD, H.;**  
**MASAKI, KOJI;**  
**MORITA, KOICHI;**  
**FUJIMAKI, TATSUO;**  
**OHMURA, TETSUYA;**  
**SONE, TAKUO y**  
**HATTORI, IWAKAZU**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 412 979 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

*Cis*-1,4-polibutadieno altamente funcionalizado preparado usando nuevos agentes de funcionalización

## CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Esta invención se refiere a agentes de funcionalización, polímeros funcionalizados preparados poniendo en contacto al menos un agente de funcionalización con un polímero "pseudoviviente" y procedimientos para funcionalizar estos polímeros. Los agentes de funcionalización se definen generalmente mediante la fórmula A-R<sup>1</sup>-Z, donde A es un sustituyente que sufrirá una reacción de adición con un polímero "pseudoviviente", R<sup>1</sup> es un grupo orgánico divalente y Z es un sustituyente que reaccionará o interactuará con cargas orgánicas o inorgánicas.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Los polímeros diénicos conjugados se utilizan comúnmente en la industria del caucho. Estos polímeros se preparan a menudo utilizando técnicas de catálisis de coordinación debido a que se puede controlar la microestructura del polímero resultante. Se puede producir polibutadieno que tiene más de 90 por ciento de sus unidades en la configuración 1,4-*cis* con un sistema catalítico de coordinación que incluye un compuesto de níquel, cobalto o titanio, un agente alquilante y una fuente de halógeno. Los polímeros que tienen esta microestructura tienen una  
15 temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) que proporciona buenas propiedades a baja temperatura. Además, los polímeros con alto contenido de 1,4-*cis* tienen excelentes propiedades de resistencia al desgaste y mecánicas, tales como un crecimiento de cortes reducido.

- 20 La industria de los neumáticos ha tenido el reto de diseñar neumáticos que tengan una resistencia a la rodadura mejorada, que contribuya a una mejor eficacia del combustible. Intentos de mejorar la resistencia a la rodadura han incluido diseños de neumáticos alternativos y la utilización de caucho que tenga menos pérdida por histéresis. Además, ha habido una tendencia a la utilización de sílice como una carga de refuerzo. Los polímeros que interactúan con las cargas de refuerzo de los neumáticos han demostrado menos pérdida por histéresis.

- 25 Los polímeros funcionalizados preparados con técnicas de polimerización aniónica han demostrado una pérdida por histéresis inferior. Se pueden funcionalizar tanto en la iniciación como en la terminación. Se ha producido polibutadieno iniciando la polimerización de 1,3-butadieno con iniciadores funcionalizados para proporcionar polímeros que tengan una mayor afinidad hacia una carga de negro de carbono o sílice. Los polímeros aniómicamente funcionalizados también se han terminado con terminadores funcionalizados para proporcionar polímeros que tengan una mayor afinidad hacia cargas de negro de carbono o sílice. Desgraciadamente, debido a que la polimerización aniónica no proporciona un control estricto sobre la microestructura del polímero, no se  
30 obtienen polímeros con alto contenido de 1,4-*cis*.

La catálisis de coordinación limita la capacidad para funcionalizar los polímeros resultantes debido a que trabajan mediante mecanismos químicos que implican la interacción de varios constituyentes químicos, y a menudo también implican reacciones de autoterminación. Como resultado, las condiciones de reacción requeridas para alcanzar la funcionalización son difíciles de obtener.

- 35 Los agentes de terminación, tales como haluros organometálicos, compuestos de heterocumuleno, compuestos heterocíclicos de tres miembros y ciertos otros compuestos que contienen halógeno, reaccionarán con polímeros preparados con un sistema catalítico basado en lantánidos. Sin embargo, los polímeros funcionalizados resultantes, no tienen una afinidad útil suficiente hacia cargas bien de sílice o bien de negro de carbono.

- 40 EP A 0 713 885 se refiere a un polímero modificado preparado modificando terminalmente un polímero diénico conjugado obtenido mediante polimerización utilizando un catalizador que contiene un lantanoide en un disolvente orgánico, con un compuesto aminoactivo sustituido en N, y que tiene un Mw of 100.000 - 1.000.000, una distribución de Mw monomodal, Mw/Mn, de 1,3 - 5 y una modificación terminal de al menos 50%. El polímero modificado se produce (1) polimerizando un dieno conjugado utilizando un catalizador que bien es una mezcla de (i) un producto de reacción de un compuesto que contiene lantanoide con un hidruro de organoaluminio y a continuación con una  
45 base de Lewis, y (ii) un compuesto halogenado, o bien es un producto de reacción de (i) con (ii) preparado haciendo reaccionar una porción de monómero diénico conjugado antes de la reacción de (ii); y a continuación (2) modificando terminalmente el polímero "viviente" obtenido con un compuesto aminoactivo sustituido en N.

- 50 EP A 0 957 115 se refiere a un método para producir un polímero diénico conjugado que comprende polimerizar un compuesto o compuestos diénicos conjugados con un catalizador que consiste esencialmente en un compuesto que contiene un elemento de las tierras raras de número atómico 57-71 en la Tabla Periódica o un compuesto obtenido haciendo reaccionar el compuesto con una base de Lewis; un aluminóxano; un compuesto de organoaluminio y un producto de reacción de un haluro metálico y una base de Lewis.

EP A 0 920 886 se refiere a una composición de caucho que comprende:

(a) de 50 a 100 partes en peso de un caucho de polibutadieno con un contenido de enlaces 1,4-*cis* de 80% o más, un contenido de enlaces 1,2-vinílicos de 2,0% o menos, y una relación del peso molecular medio en peso y el peso molecular medio en número de 3,5 o menos,

5 (b) de 0 a 50 partes en peso de un caucho de tipo diénico distinto al componente (a),

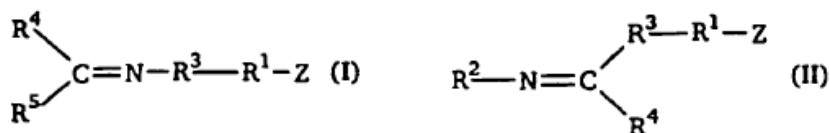
(c) de 10 a 50 partes en peso de un monómero de reticulación,

(d) de 20 a 80 partes en peso de una carga inorgánica y

(e) una cantidad eficaz de un peróxido orgánico.

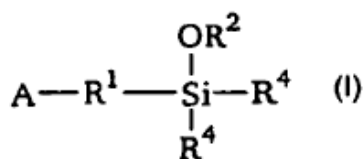
10 EP A 1 099 711, que pertenece al estado de la técnica bajo el Artículo 54(3) EPC, describe un polímero diénico conjugado modificado que se obtiene polimerizando un compuesto diénico conjugado con un catalizador especificado que consiste en los componentes (a)-(c) y a continuación haciendo reaccionar con al menos un compuesto especificado seleccionado del grupo que consiste en los componentes (d)-(l), y tiene un contenido de enlace *cis*-1,4 de no menos de 85% y una relación de peso molecular medio en peso a peso molecular medio en número de no más de 4; el componente (d) es un compuesto de quinona; el componente (e) es un compuesto de tiazol; el componente (f) es un compuesto de sulfenamida; el componente (g) es un compuesto de ditiocarbamato; el componente (h) es un compuesto de tiuram; el componente (i) es un compuesto de tioimida; el componente (j) es un compuesto de amina que contiene al menos un grupo epoxi en su molécula; el componente (k) es un compuesto de imida; el componente (l) es un compuesto de aldehído o un compuesto de tioaldehído que contiene al menos un grupo amino en su molécula.

20 WO A 01/34659, que pertenece al estado de la técnica bajo el Artículo 54(3) EPC, describe un método para preparar un polímero funcionalizado que comprende las etapas de preparar un polímero "pseudoviviente" polimerizando un monómero diénico conjugado con un catalizador basado en lantánido y haciendo reaccionar el polímero "pseudoviviente" con al menos un agente de funcionalización definido por la fórmula (I) o (II)



25 donde Z es un sustituyente que reaccionará o interactuará con cargas orgánicas o inorgánicas; R<sup>1</sup> es un enlace sencillo o un grupo orgánico divalente; R<sup>2</sup> es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico con R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup>; R<sup>3</sup> es un enlace sencillo, un grupo orgánico divalente o un grupo orgánico trivalente que forma un grupo orgánico cíclico con R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> o R<sup>5</sup>; R<sup>4</sup> es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico con R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>5</sup>; R<sup>5</sup> es un grupo orgánico monovalente o un grupo orgánico divalente que forma un grupo orgánico cíclico con R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup>; y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y Z son sustituyentes que no protonarán el polímero "pseudoviviente".

35 WO A 01/34658, que pertenece al estado de la técnica bajo el Artículo 54(3) EPC, describe un método para preparar un polímero funcionalizado que comprende las etapas de preparar un polímero "pseudoviviente" polimerizando un monómero diénico conjugado con un catalizador basado en lantánido y haciendo reaccionar el polímero "pseudoviviente" con al menos un agente de funcionalización definido por la fórmula (I)



40 donde A es un sustituyente que sufrirá una reacción de adición con un polímero "pseudoviviente", R<sup>1</sup> es un grupo orgánico divalente, R<sup>2</sup> es un grupo orgánico monovalente y cada R<sup>4</sup>, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente o un sustituyente definido por -OR<sup>5</sup>, donde R<sup>5</sup> es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> sean sustituyentes que no protonen un polímero "pseudoviviente".

Por lo tanto, hay una necesidad en la técnica de proporcionar agentes de funcionalización que reaccionen con polímeros preparados con catalizadores de coordinación para dar polímeros funcionalizados que tengan una microestructura con alto contenido de *cis* y una afinidad hacia negro de carbono y sílice.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención proporciona un método para preparar un polímero funcionalizado según se define en la reivindicación 1.

Se puede preparar una composición de materia vulcanizable que comprende un componente de caucho que comprende un polímero funcionalizado preparado mediante el método de la presente invención, donde dicho polímero tiene una microestructura *cis* que es mayor de aproximadamente 90%, un contenido de unidades 1,2 o 3,4 que es menor de aproximadamente 2% y una distribución de pesos moleculares que es menor de aproximadamente 4, y una carga de refuerzo incluyendo una carga inorgánica.

Ventajosamente, los agentes de funcionalización utilizados según la presente invención reaccionarán con un polímero "pseudoviviente" para formar polímero funcionalizado en el extremo, mientras que no protonarán el polímero "pseudoviviente". Esta reactividad, entre otras cosas, permite que se preparen polímeros "pseudovivientes" funcionalizados mediante un procedimiento que comprende poner en contacto uno o más agentes de funcionalización, incluyendo mezclas de los mismos, con un polímero "pseudoviviente". Además, el polímero funcionalizado así formado contiene un sustituyente que reaccionará o interactuará con cargas y de ese modo reducirá la pérdida por histéresis. Por otra parte, el método de la presente invención se puede utilizar para funcionalizar polímeros con alto contenido de *cis*-1,4, dando como resultado polímeros funcionalizados con bajas temperaturas de transición vítrea y buenas propiedades a baja temperatura. Además, los polímeros funcionalizados preparados según la presente invención se pueden utilizar ventajosamente en la fabricación de diversos componentes de neumáticos incluyendo, pero no limitados a, perfiles, paredes laterales, subperfiles y cargas de talones de neumáticos.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES ILUSTRATIVAS

25 Los polímeros que están funcionalizados se preparan a partir de sistemas catalíticos de coordinación basados en lantánidos como los definidos anteriormente. Estos polímeros se caracterizan preferiblemente porque más de aproximadamente 85% del polímero está en la microestructura *cis*, menos de aproximadamente 3% del polímero está en la microestructura 1,2 o 3,4, y la distribución de pesos moleculares del polímero es menor de aproximadamente 4. Debido a que se ha encontrado que estos polímeros demuestran algunas características "vivas", se pueden denominar polímeros "pseudovivientes" dentro de esta memoria descriptiva.

El compuesto de lantánido puede incluir carboxilatos de neodimio (Nd) incluyendo neodecanoato de Nd. Además, el compuesto de lantánido puede incluir el producto de reacción de un carboxilato de Nd y una base de Lewis tal como acetilacetona.

35 Fuentes de halógeno pueden incluir compuestos de cloruro de organoaluminio. Sistemas catalíticos que incluyen generalmente compuestos de lantánido y agentes alquilantes definibles por la fórmula  $AlR_3$  se divulgan en las Pat. de EE. UU. N° 3.297.667, 3.541.063 y 3.794.604.

40 Típicamente, se emplean de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1,0 mmol de metal lantánido por 100 gramos de monómero. Más preferiblemente, se emplean de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,75, y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 mmol de metal lantánido por 100 gramos de monómero. La relación de metalaluminóxano a metal lantánido es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:500, más preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 250:1, y aún más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 200:1. La relación de la fuente de halógeno al metal lantánido es de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 30:1, más preferiblemente de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 15:1, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1.

45 Monómeros que son polimerizados por los catalizadores basados en lantánido son monómeros diénicos conjugados que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y mircenio. El 1,3-butadieno es el más preferido. Estos dienos conjugados se pueden utilizar bien solos o bien en combinación. Si se desea, se puede añadir una pequeña cantidad de monómero distinto a los dienos conjugados. Estos otros monómeros incluyen, pero no se limitan a, compuestos vinílicos aromáticos tales como estireno. La cantidad del monómero copolimerizable no está limitada, pero habitualmente es menor de 10 por ciento en peso (pep), preferiblemente menos de 5 pep, y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 3 pep de todo el polímero.

Agentes de funcionalización útiles incluyen los definidos generalmente por la fórmula (I) según se define en la reivindicación 1.

Sustituyentes que no protonarán un polímero "pseudoviviente" se refiere a los sustituyentes que no donan un protón al polímero por medio de una reacción de protólisis.

5 Sustituyentes que sufrirán una reacción de adición con un polímero "pseudoviviente", y así son útiles como sustituyente A de la fórmula (I), incluyen grupos cetona, aldehído, amida, éster e imidazolidinona, grupos isocianato e isotiocianato. Los grupos amida incluyen grupos isocianurato.

Sustituyentes que reaccionarán o interactuarán con una carga orgánica o inorgánica, y así son útiles como sustituyente Z de la fórmula (I), se seleccionan de grupos aminofenilo N,N-disustituido, imina, amino cíclico, epoxi, isocianato, isotiocianato y amida.

10 Un grupo orgánico divalente incluye un grupo hidrocarbilo que contiene de 0 a 20 átomos de carbono. Más preferiblemente, el grupo hidrocarbilo contiene de aproximadamente 1 a 10 átomos de carbono, y aún más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. En caso de que el grupo hidrocarbilo contenga 0 átomos de carbono, el grupo simplemente representa un enlace sencillo entre el grupo Z y el grupo A. Grupos hidrocarbilo adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquileo, cicloalquileo, alquileo sustituido, cicloalquileo sustituido, alquilenilo, cicloalquilenilo, alquilenilo sustituido, cicloalquilenilo sustituido, arileno y arileno sustituido. El  
15 término "sustituido" se refiere a un grupo orgánico, tal como un grupo hidrocarbilo, que reemplaza a un átomo de hidrógeno ligado a un carbono dentro del grupo. El grupo hidrocarbilo puede contener heteroátomos tales como nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S), fósforo (P) y silicio (Si). Los grupos hidrocarbilo que incluyen O se pueden denominar grupos oxohidrocarbilo o, cuando incluyen N, grupos azahidrocarbilo.

20 Ejemplos específicos de grupos hidrocarbilo incluyen metileno, etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,4-(2-metil)butileno, 1,5-pentileno, ciclopentileno y fenileno.

En una realización, cuando A contiene un grupo cetona, los agentes de funcionalización se definen mediante la fórmula (II) según se define en la reivindicación 1.

25 Un grupo orgánico monovalente incluye grupos hidrocarbilo que contienen de 1 a 20 átomos de carbono. Más preferiblemente, estos grupos incluirán de 2 a 10 átomos de carbono, y aún más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden incluir, pero no se limitan a, grupos alquilo, cicloalquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido, alqueniilo, cicloalqueniilo, alqueniilo sustituido, cicloalqueniilo sustituido, arilo, arilo sustituido, alilo, aralquilo, alcarilo y alquinilo, y pueden contener heteroátomos tales como N, O, S, P y Si. Cuando estos grupos hidrocarbilo incluyen O, se pueden denominar grupos oxohidrocarbilo, o cuando incluyen N, se pueden denominar grupos azahidrocarbilo.

30 Ejemplos específicos de grupos hidrocarbilo incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-metilbutilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, ciclooctilo, 2-etilhexilo y 2-propilhexilo.

35 En la fórmula (II), el sustituyente A contiene un grupo cetona. Ejemplos no limitativos de grupos cetona incluyen benzofenona y acetofenona. Ejemplos no limitativos de agentes de funcionalización que contienen cetona definibles mediante la fórmula (II) incluyen 4,4'-bis(N,N-dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(N,N-dietilamino)benzofenona, 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona, 4-(N,N-dietilamino)benzofenona, (4-N,N-dimetilaminofenil)metil-etil-cetona, 4,4'-bis(1-hexametileniminometil)benzofenona, 4,4'-bis(1-pirrolidinometil)benzofenona, 4-(1-hexametileniminometil)benzofenona, 4-(1-pirrolidinometil)benzofenona y (4-(1-hexametilenimino)fenil)metil-etil-cetona.

40 Una clase particularmente preferida de agentes de funcionalización que contienen cetona incluyen los compuestos en los que Z es un grupo aminofenilo N,N-disustituido. Se ha encontrado sorprendentemente que estos agentes de funcionalización son extremadamente útiles para funcionalizar polímeros "pseudovivientes" que se han preparado con sistemas catalíticos basados en lantánido que emplean agentes alquilantes de trialkilaluminio, hidruro de dialquilaluminio, hidruro de alquilaluminio o alquilaluminóxano o cualquier combinación de estos, y una fuente de haluro. Este hallazgo es ventajoso debido a que los polímeros "pseudovivientes" se pueden preparar en ausencia de  
45 compuestos que contienen fósforo, y sin ninguna necesidad particular de preparar el catalizador mediante un procedimiento específico.

En otra realización, en la que A contiene un grupo éster, los agentes de funcionalización se definen mediante las fórmulas (III) y (IV) según se define en la reivindicación 1.

50 Ejemplos no limitativos de grupos éster incluyen ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados, ésteres de ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico.

Los compuestos que contienen éster incluyen grupos interactivos con la carga, es decir, Z, que incluyen grupos aminofenilo N,N-disustituido, imina, amino cíclico, isocianato, isotiocianato y amida. Ejemplos no limitativos de estos

agentes de funcionalización que contienen éster incluyen 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de terc-butilo, 4-(N,N-dietilamino)benzoato de terc-butilo, maleato de bis(4-(N,N-dietilamino)bencilo), 4-(1-hexametileniminometil)benzoato de terc-butilo, maleato de bis(4-(1-hexametileniminometil)bencilo), 4-isocianatobenzoato de terc-butilo y maleato de bis(4-isocianatobencilo).

- 5 En otra realización, en la que A contiene un grupo isocianato o isotiocianato, los agentes de funcionalización se definen mediante la fórmula (V) según se define en la reivindicación 1.

Ejemplos no limitativos de grupos isocianato incluyen (2-isocianato)etilo, (3-isocianato)propilo, (4-isocianato)butilo y (5-isocianato)pentilo. Ejemplos de grupos isotiocianato incluyen los equivalentes de isotiocianato de los grupos precedentes.

- 10 Los grupos que contienen isocianato o isotiocianato incluyen grupos interactivos con la carga, es decir, Z, que incluyen grupos aminofenilo N,N-disustituído, amino cíclico, imina y amida. Un ejemplo no limitativo de un agente de funcionalización que contiene isocianato definible mediante la fórmula (V) incluye 4-(N,N-dietilamino)fenil-4'-isociantofenilmetano.

- 15 En otra realización, en la que A contiene un grupo amida, los agentes de funcionalización de la presente invención se definen mediante las fórmulas (VI) y (VII) según se define en la reivindicación 1.

En esta fórmula y todas las otras en esta memoria descriptiva, los grupos R están definidos por los tipos de grupos que contienen. Se debe entender que, siempre que aparezcan en la fórmula dos o más grupos R del mismo tipo general, es decir, R<sup>4</sup>, esos grupos R pueden ser iguales o diferentes, dentro de su definición general.

- 20 Ejemplos no limitativos de grupos amida reactivos incluyen isocianuratos de N-alquilo, 3-(N,N-dialquilamido)propilo, isocianurato de trihidrocarbilo, 3-(N,N-dihidrocarbílamo)alquilo, N-hidrocarbílcaprolactama y grupos N-hidrocarbílpirrolidona.

- 25 Una clase particularmente preferida de agentes de funcionalización que contienen amida incluyen los compuestos en los que Z es una amida. Se ha encontrado sorprendentemente que estos agentes de funcionalización son extremadamente útiles para funcionalizar polímeros "pseudovivientes" que se han preparado con sistemas catalíticos basados en lantánido que emplean agentes alquilantes de trialquilaluminio, hidruro de dialquilaluminio, hidruro de alquilaluminio o alquilaluminóxano o cualquier combinación de estos, y una fuente de haluro. Este hallazgo es ventajoso debido a que los polímeros "pseudovivientes" se pueden preparar en ausencia de compuestos que contienen fósforo, y sin ninguna necesidad particular de preparar el catalizador mediante un procedimiento específico.

- 30 Algunos ejemplos no limitativos de agentes de funcionalización que contienen amida definibles mediante las fórmulas (VI) o (VII) incluyen N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y N',N-dimetilimidazolidinona (DMI).

- 35 Los polímeros funcionalizados se preparan poniendo en contacto uno o más de los agentes de funcionalización precedentes, incluyendo mezclas de los mismos, con un polímero "pseudoviviente". Si se emplea un disolvente, es preferible emplear un disolvente en el que sean solubles tanto el polímero "pseudoviviente" como el agente de funcionalización, o en el que ambos se puedan suspender. Preferiblemente, este contacto tiene lugar a una temperatura de menos de 160°C, y más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C. Además, el tiempo de reacción es preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 horas, y más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 horas.

- 40 La cantidad de agente de funcionalización utilizada puede variar. Preferiblemente, se emplean de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 200 moles de agente de funcionalización por mol de lantánido, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 150 moles por mol de lantánido.

La reacción entre el polímero "pseudoviviente" y el agente de funcionalización se extingue utilizando reactivos tales como, pero no limitados a, alcohol isopropílico, metanol y agua. Se pueden añadir estabilizantes, tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), durante o después de la extinción.

- 45 Sin embargo, antes de extinguir el polímero resultante, se pueden añadir ciertos compuestos reactivos para proporcionar una funcionalidad adicional al polímero. Estos compuestos reactivos incluyen los que sufrirán reacciones de adición con alcóxidos metálicos o amidas metálicas. Se cree que la adición de un agente de extinción práctico elimina el metal a través de una reacción de sustitución y de ese modo deja un lantánido o un grupo aluminioamino en el extremo de la cadena de polímero. Se cree que una reacción entre la amida metálica y el compuesto reactivo con amida metálica antes de la extinción proporciona funcionalidad adicional.
- 50

El producto polimérico se puede recuperar usando cualquier técnica que se emplee comúnmente en la técnica. Por

ejemplo, el producto polimérico se puede coagular en un disolvente impedido tal como alcohol isopropílico y a continuación secarse en un horno de aire caliente o molino caliente. Alternativamente, el producto polimérico se puede recuperar mediante desolventización con vapor de agua y sucesivo secado con aire caliente o secado en un molino caliente o similares. Se puede añadir un aceite de procesamiento antes del acabado.

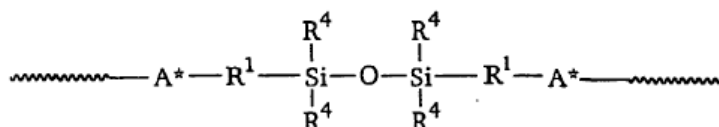
5 El polímero funcionalizado resultante se puede representar mediante la fórmula (XV)



(XV)

10 en la que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^3$  son como se definen anteriormente y  $\text{A}^*$  es el residuo de la porción imínica del agente de funcionalización que ha sufrido una reacción de adición con un polímero "pseudoviviente", y es un polímero que tiene una microestructura *cis* que es mayor de aproximadamente 85%, un contenido de unidades 1,2 o 3,4 que es menor de aproximadamente 3% y una distribución de pesos moleculares que es menor de aproximadamente 5. Más preferiblemente, el polímero tiene una microestructura *cis* que es mayor de aproximadamente 90%, un contenido de unidades 1,2 o 3,4 que es menor de aproximadamente 2%, y una distribución de pesos moleculares que es menor de aproximadamente 4.

15 Los polímeros que soportan funcionalidad de alcoxisilano se pueden acoplar a través de una reacción de condensación. Por ejemplo, los polímeros representados por la fórmula (XV) se pueden condensar para formar un polímero acoplado que está representado por la siguiente fórmula (XVI)



(XVI)

en la que  $\text{A}^*$ ,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^4$  son como se definen anteriormente.

20 La referencia a los polímeros funcionalizados incluirá asimismo los productos de condensación de los mismos. En caso de que cualquier  $\text{R}^4$  sea  $\text{OR}^5$ , asimismo se puede acoplar con otro polímero funcionalizado. Ventajosamente, el acoplamiento de polímeros funcionalizados en los que Z es un grupo silano implica la resistencia al flujo en frío de los polímeros.

25 Los polímeros funcionalizados preparados según esta invención se pueden utilizar ventajosamente en la fabricación de diversos componentes de neumáticos incluyendo, pero no limitados a, perfiles, paredes laterales, subperfiles y cargas de talones de neumáticos. Se pueden utilizar como la totalidad o parte del componente elastomérico de una materia prima para neumáticos. En una realización, los polímeros funcionalizados comprenden más de aproximadamente 10 por ciento en peso (pep), más preferiblemente, más de aproximadamente 20 pep, y aún más preferiblemente más de aproximadamente 30 pep, del componente elastomérico de la materia prima para neumáticos. La adición de los polímeros funcionalizados a la materia prima para neumáticos no altera el tipo o la cantidad de otros ingredientes típicamente incluidos dentro de estas composiciones de materia vulcanizables. Según esto, la práctica de esta invención no se limita a ninguna composición de materia vulcanizable particular o materia prima de combinación para neumáticos.

35 Típicamente, las materias primas para neumáticos incluyen un componente elastomérico que se combina con cargas de refuerzo y al menos un agente vulcanizante. A menudo se incluyen aceleradores, aceites, ceras, ácidos grasos y adyuvantes de procesamiento. Composiciones de materia vulcanizables que contienen cauchos sintéticos incluyen antidegradantes, aceites de procesamiento, óxido de cinc, resinas adherentes opcionales, resinas de refuerzo opcionales, peptizadores opcionales y agentes inhibidores del quemado opcionales. Los polímeros funcionalizados preparados según esta invención se pueden utilizar junto con otros cauchos para formar el componente elastomérico de una materia prima para neumáticos. Estos otros cauchos pueden incluir caucho natural, caucho sintético o ambos. Ejemplos de caucho sintético incluyen poli(isopreno) sintético, poli(estireno-co-butadieno), poli(butadieno), poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) y mezclas de los mismos.

Las cargas de refuerzo pueden incluir cargas tanto orgánicas como inorgánicas. Las cargas orgánicas incluyen, pero no se limitan a, negro de carbono, y las cargas inorgánicas incluyen, pero no se limitan a, sílice, alúmina, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio. Las cargas de refuerzo se emplean típicamente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 partes en peso por 100 partes en peso de caucho (phr), y preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 partes en peso phr, y más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 partes en peso phr basado en el peso total de todas las cargas de refuerzo empleadas. Típicamente, cuando se utiliza una carga inorgánica, se utiliza en combinación con cargas orgánicas. En estas realizaciones, la cantidad total de carga de refuerzo incluirá de aproximadamente 30 a aproximadamente 99 partes en peso de carga inorgánica y de 1 a aproximadamente 70 partes en peso de carga orgánica, basado en 100 partes en peso de carga total. Más preferiblemente, la carga total incluirá de aproximadamente 50 a aproximadamente 95 partes en peso de carga inorgánica y de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 partes en peso de carga orgánica basado en 100 partes en peso de carga.

Los negros de carbono pueden incluir cualquier negro de carbono comúnmente disponible, pero se prefieren los que tienen una superficie específica (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente de al menos 35 m<sup>2</sup>/g hasta 200 m<sup>2</sup>/g o más. Los valores de la superficie específica utilizados en esta solicitud son los determinados mediante la prueba de ASTM D-1765 utilizando la técnica del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

Las sílices (dióxido de silicio) se denominan generalmente sílices hidratadas procesadas en húmedo debido a que se producen mediante una reacción química en agua, y se precipitan como partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas se asocian fuertemente en agregados que a su vez se combinan menos fuertemente en aglomerados. La superficie específica, según se mide mediante el método de BET, da la mejor medida del carácter de refuerzo de las diferentes sílices. Las sílices útiles tienen preferiblemente una superficie específica de aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m<sup>2</sup>/g. El pH de la carga de sílice es generalmente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7 y preferiblemente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8. Sílices disponibles comercialmente incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries; Pittsburgh, Pensilvania). Clases comerciales útiles de diferentes sílices también están disponibles de otras fuentes incluyendo Rhone Poulenc.

Típicamente, se añade un agente de acoplamiento cuando se utiliza sílice. Un agente de acoplamiento convencionalmente utilizado es el tetrasulfuro de bis-[3-(trietoxisilil)propilo], que está disponible comercialmente bajo el nombre comercial SI69 (Degussa, Inc.; Nueva York, Nueva York). Agentes de acoplamiento adicionales pueden incluir trisulfuro de bis(3-(trietoxisilil)propilo), disulfuro de bis(3-(trietoxisilil)propilo), 3-mercaptopropiltriétoxissilano, tetrasulfuro de bis(3-(trimetoxisilil)propilo), trisulfuro de bis(3-(trimetoxisilil)propilo), disulfuro de bis(3-(trimetoxisilil)propilo), 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, tetrasulfuro de 3-(trimetoxisilil)propil dietil tiocarbamilo y tetrasulfuro de 3-(trimetoxisilil)propil benzotiacilo. Estos agentes se emplean típicamente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 phr, y más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 phr. Ventajosamente, se requiere menos agente de acoplamiento cuando se emplean los polímeros funcionalizados preparados según esta invención, que incluyen una funcionalidad silano.

Los compuestos de caucho reforzados se pueden curar de modo convencional con agentes vulcanizantes conocidos. Por ejemplo, se pueden emplear sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Para una divulgación general de agentes vulcanizantes adecuados se puede hacer referencia a Kirk-Othmer, ENCICLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3ª Edición, Wiley Interscience, N.Y. 1982, Vol. 20, pp. 365-468, particularmente VULCANIZATION AGENTS AND AUXILIARY MATERIALS pp. 390-402, o Vulcanization de A.Y. Coran, ENCICLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, 2ª Edición, John Wiley & Sons, Inc., 1989. Los agentes vulcanizantes se pueden utilizar solos o en combinación. Esta invención no afecta apreciablemente a los tiempos de curado. Típicamente, la vulcanización se efectúa calentando la composición vulcanizable; p. ej., se calienta hasta aproximadamente 170°C. Los polímeros curados o reticulados se pueden denominar vulcanizados.

Las formulaciones para neumáticos se combinan usando equipo y procedimientos de mezcladura empleados convencionalmente en la técnica. Preferiblemente, se prepara una mezcla madre inicial que incluye el componente elastomérico y las cargas de refuerzo, así como otros aditivos opcionales tales como un aceite de procesamiento y antioxidantes. Los aditivos de poliolefina se añaden preferiblemente durante la preparación de la mezcla madre inicial. Una vez que se prepara esta mezcla madre, los agentes vulcanizantes se combinan en la composición. A continuación, la composición se puede procesar en componentes para neumáticos según técnicas de fabricación de neumáticos habituales incluyendo técnicas de curado de caucho estándar. Las técnicas de combinación de caucho y los aditivos empleados en la mismas generalmente son conocidos, según se divulga en The Compounding and Vulcanization of Rubber, de Stevens en RUBBER TECHNOLOGY SECOND EDITION (1973 Van Nostrand Reinhold Company). Los neumáticos se pueden elaborar según las Patentes de EE. UU. nº 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y 5.971.046, que se incorporan en la presente memoria mediante referencia.

Los polímeros funcionalizados preparados según esta invención también se pueden utilizar en la fabricación de mangueras, correas, suelas de zapato, juntas de ventanas, otras juntas, caucho para absorber vibraciones y otros



productos industriales.

A fin de demostrar la práctica de la presente invención, los siguientes ejemplos se han preparado y probado según se describe en la Sección de Ejemplos divulgada posteriormente en la presente memoria. Sin embargo, no se debe considerar que los ejemplos limiten el alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

## 5 EJEMPLOS

### Ejemplos 1-4

Se preparó un catalizador mezclando 0,5 g de monómero de 1,3-butadieno en hexanos, 0,32 mmol de neodecanoato de neodimio en hexanos, 31,7 mmol de metilaluminoxano en tolueno y 6,67 mmol de hidruro de diisobutilaluminio en hexanos dentro de una botella secada y purgada con N<sub>2</sub> equipada con un tapón de caucho. Después de dos minutos de contacto, se añadieron a la mezcla 1,27 mmol de cloruro de dietilaluminio en hexanos. A continuación, la mezcla se envejeció a temperatura ambiente durante aproximadamente 15 minutos.

Se preparó polímero de polibutadieno mezclando la solución de catalizador preparada anteriormente con 611 g de monómero de 1,3-butadieno en aproximadamente 3.459 g de hexanos a 25°C dentro de un reactor de acero inoxidable de 7,6 litros (dos galones) equipado con un agitador y una envuelta para el control de la temperatura. Esta mezcla se agitó durante aproximadamente 10 minutos a 24°C. La temperatura de la envuelta se incrementó hasta 72°C y la agitación continuó durante 33 minutos, después de lo cual la temperatura de la envuelta se disminuyó hasta 70°C. El cemento de polímero se muestreó en botellas secadas y purgadas con N<sub>2</sub> separadas y se identificó como los Ejemplos 1-4.

Se añadió 4,4'-bis(N,N-dietilamino)benzofenona (DEAB) como una solución en tolueno a las muestras respectivas en una cantidad y a una temperatura como las indicadas en la Tabla I.

El agente de funcionalización se dejó reaccionar durante el tiempo especificado, se extinguió con una pequeña cantidad de alcohol isopropílico y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) en hexanos, y a continuación el polímero se aisló mediante coagulación en alcohol isopropílico y secado en tambor sucesivo. Se determinó que el Ejemplo Comparativo 4 tenía un 93 por ciento de estructura *cis* utilizando análisis de FTIR.

La Tabla I indica la viscosidad de Mooney (ML 1 + 4 a 100°C), la relajación de Mooney hasta 20% de momento de torsión (T-80), el peso molecular medio en número (M<sub>n</sub>), el peso molecular medio en peso (M<sub>w</sub>) y la distribución de pesos moleculares según se determinaba mediante GPC que se calibraba universalmente para polibutadieno basado el poliestireno. El caucho ligado se midió sumergiendo especímenes de caucho no curado finamente triturado en tolueno a temperatura ambiente. Después de 40 horas, la composición se filtró y el caucho ligado se calculó a partir del peso de la muestra secada en comparación con otros ingredientes insolubles. Además, las muestras se probaron para determinar la tan δ a 50°C (frecuencia a 31,4 rad/s y 3% de deformación).

El porcentaje de funcionalidad del polímero se obtuvo a partir de las relaciones de áreas de los cromatogramas UB y RI y el peso molecular medio en número del polímero (M<sub>n</sub>) obtenido mediante GPC utilizando calibración universal para poliestireno y butadieno con alto contenido de *cis* basado en patrones de poliestireno. Se hicieron las siguientes suposiciones: (1) la absorbancia UV de un grupo funcional extremo en un polímero iniciado con n-butil-litio (n-BuLi) era la misma que la absorbancia UV del grupo funcional extremo en un polímero catalizado con lantánido, (2) los polímeros iniciados con n-BuLi están 100% funcionalizados, y (3) la relación de áreas de UV/RI es una función lineal de la inversa del M<sub>n</sub> del polímero. De acuerdo con el método empleado, se establecía una curva de calibración de una relación de áreas (A) de UV/RI y un M<sub>n</sub> de polímeros que estaban iniciados con n-BuLi y terminados con el mismo grupo imina según la siguiente fórmula:  $A = a(1/M_n) + b$  donde  $A_{(BuLi, grupo extremo)} = A_{(BuLi, polímero)} - A_{(BuLi-cadena principal)} = (a_{(polímero)} - a_{(cadena principal)})(1/M_n) + (b_{(polímero)} - b_{(cadena principal)})$ . Los parámetros a y b se obtuvieron mediante ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos de GPC de polímeros iniciados con n-BuLi y terminados con imina y polímeros iniciados con n-BuLi y terminados con alcohol, con 3 pesos moleculares diferentes. El porcentaje de funcionalidades (F) de polímeros desconocidos iniciados por catalizadores de lantánido se obtuvo a partir de los datos de GPC del polímero desconocido funcionalizado y el correspondiente polímero no funcionalizado (base) según la siguiente fórmula:  $F = A_{(desconocido, grupo extremo, M)} / A_{(BuLi, grupo extremo, M)} = (A_{(desconocido, polímero, M)} - A_{(desconocido, cadena principal, M)}) / [(a_{(polímero)} - a_{(cadena principal)})(1/M) + (b_{(polímero)} - b_{(cadena principal)})]$ .

### Ejemplos 5-7

Se preparó un catalizador mezclando 0,5 g de monómero de 1,3-butadieno en hexanos, 0,275 mmol de neodecanoato de neodimio en hexanos, 27,5 mmol de metilaluminoxano en tolueno y 5,77 mmol de hidruro de diisobutilaluminio en hexanos dentro de una botella secada y purgada con N<sub>2</sub> equipada con un tapón de caucho. Después de dos minutos de contacto, se añadieron a la mezcla 1,10 mmol de cloruro de dietilaluminio en hexanos. A continuación, la mezcla se envejeció a temperatura ambiente durante aproximadamente 15 minutos.

5 Se preparó polímero de polibutadieno como en los Ejemplos 1-4, excepto que la temperatura de la envuelta se graduó inicialmente a 26°C, y se incrementó hasta 82°C. El cemento de polímero se muestreó en botellas secadas y purgadas con N<sub>2</sub> separadas y se identificó como Ejemplos 5-7. Los Ejemplos 6 y 7 se funcionalizaron con DEAB, que se cargó en las botellas como una solución en tolueno, según se indica en la Tabla I. El Ejemplo Comparativo 5 no se funcionalizó con DEAB.

### Ejemplos 8-10

10 Se preparó un catalizador mezclando 0,5 g de monómero de 1,3-butadieno en hexanos, 0,317 mmol de neodecanoato de neodimio en hexanos, 31,7 mmol de metilaluminoxano en tolueno y 6,67 mmol de hidruro de diisobutilaluminio en hexanos dentro de una botella secada y purgada con N<sub>2</sub> equipada con un tapón de caucho. Después de dos minutos de contacto, se añadieron a la mezcla 1,27 mmol de cloruro de dietilaluminio en hexanos. A continuación la mezcla se envejeció a temperatura ambiente durante aproximadamente 15 minutos.

15 Se preparó polímero de polibutadieno como en los Ejemplos 1-4, excepto que la temperatura de la envuelta se graduó inicialmente a 27°C, y se incrementó hasta 82°C. El cemento de polímero se muestreó en botellas secadas y purgadas con N<sub>2</sub> separadas y se identificó como en los Ejemplos 8-10. Los Ejemplos 9 y 10 estaban funcionalizados con DMI, que se cargó en las botellas en forma pura, según se indica en la Tabla I. El Ejemplo Comparativo 8 no se funcionalizaba con DMI.

TABLA I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Agente de funcionalización	Nada	DEAB	DEAB	Nada	Nada	DEAB	DEAB	Nada	DMI	DMI
Cantidad de agente de funcionalización (eq /Nd)	-	25	50	-	-	25	50	-	25	50
Temp. Reacción (°C)	-	50	50	-	-	50	50	-	50	50
Tiempo de Reacción (min)	-	180	180	-	-	180	180	-	180	180
ML1+4 a 100°C	26,6	30,3	29,5	28,7	44,1	48,4	47,0	32	35,7	34,2
T-80 (s)	3,3	3,3	3,3	3,7	4,0	3,7	4,0	3,3	3,7	3,7
M <sub>n</sub> (kg/mol)	121	123	123	121	140	139	144	122	122	124
M <sub>w</sub> (kg/mol)	235	238	237	237	274	279	279	240	246	245
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,9	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0
% de funcionalidad	0,0	64	68	0	0	58	67	0	n/a	n/a

### Ejemplos 11-18

20 Ciertos polímeros resultantes se combinaron individualmente en formulaciones de caucho bien con sílice (Nipsil VN3™; Nippon Silica; Japón) o bien con negro de carbono (N339) como una carga. A saber, una mezcla madre inicial se combinó dentro de un mezclador interno a una temperatura inicial de aproximadamente 110°C durante aproximadamente 3,5 minutos. La mezcla madre se dejó enfriar y a continuación se molió de nuevo dentro del mismo mezclador interno durante aproximadamente 2 minutos. A continuación, se añadió un sistema de curado mientras el compuesto se procesaba continuamente dentro del mezclador interno a una temperatura de aproximadamente 80°C durante aproximadamente 1 minuto. Las recetas de combinación que se empleaban se indican en las Tablas II y III.

25

TABLA II

## RECETA DE COMBINACIÓN CON SÍLICE

Ingrediente	Partes por Cien de Caucho
Elastómero	100
Aceite Aromático	10
Sílice	50
Ácido Esteárico	2
Antioxidante	1
Mezcla Madre Total	163
Óxido de Cinc	2,5
Azufre	0,03
Aceleradores	2,5
Total	171,5

TABLA III

## RECETA DE COMBINACIÓN CON NEGRO DE CARBONO

Ingrediente	Partes por Cien de Caucho
Elastómero	100
Aceite Aromático	10
Aceite de Parafina	1,5
Negro de Carbono	50
Ácido Esteárico	2
Antioxidante	1
Mezcla Madre Total	164,5
Óxido de Cinc	2
Azufre	1,3
Aceleradores	1,2
Total	169,0

5

Una vez combinada, cada formulación se curó en prensa a aproximadamente 145°C durante aproximadamente 33 minutos. A continuación, las muestras curadas se analizaron para determinar la resistencia a la tracción en la rotura y la elongación en la rotura según JIS-K6301. Además, las muestras se probaron para determinar la  $\tan \delta$  y  $G'$  a

## ES 2 412 979 T3

50°C (frecuencia a 31,4 rad/s y 3% de deformación), así como el desgaste de Lambourne.

5 Los resultados de probar los vulcanizados cargados con negro de carbono se indican en la Tabla IV, y los resultados de probar los vulcanizados cargados con sílice se indican en la Tabla V. Los datos de la Tabla IV, excepto para la Viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C), se han indizado para los vulcanizados preparados usando polímero. La Muestra 1, y los datos de la Tabla V, excepto para la Viscosidad de Mooney, se han indizado para los vulcanizados preparados usando la Muestra 8 de polímero. La muestra de polímero etiquetada A es una media ponderada entre los polímeros de muestra 1 y 11 calculada para proporcionar una Viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C) de aproximadamente 44.

TABLA IV

Polímero nº	1	4	A (aproximación de 1 y 11)	7	8	9	11
Agente	nada	DEAB	nada	DEAB	nada	DMI	nada
Cantidad (eq/Nd)	-	50		50		25	-
VM Bruta	26,6	29,5	44,1	47	32,3	35,7	54,6.
T-80 Bruta	3,3	3,3	4	4	3,3	3,7	4
Mooney del Compuesto	46,4	62,5	69,65	81,4	51,3	54,7	83,6
Caucho Ligado (índice)	100	275	113	254	101	99	121
M300 (RT) (índice)	100	111	110	112	101	106	116
Tb (RT) (índice)	100	116	108	109	110	101	112
Eb (RT) (índice)	100	104	98	95	105	96	96
M300 (100C) (índice)	100	102	108	117	108	112	113
Tb (100C) (índice)	100	104	101	107	106	116	101
Eb (100C) (índice)	100	100	94	92	99	104	91
3% t y a 50C (índice, menos es mejor)	100	78	91	75	103	97	86

10

TABLA V

Polímero nº	8	10	1	3
Agente	nada	DMI	nada	DEAB
Polímero nº	8	10	1	3
Cantidad (eq)	-	50	-	25
VM Bruta	32,3	34,2	26,6	30,3
T-80 Bruta	3,3	3,7	3,3	3,3
Mooney del Compuesto	115,1	118,0	110,5	120,4
Caucho Ligado (índice)	100	113	98	117
M300 (RT) (índice)	100	94	86	94
Tb (RT) (índice)	100	100	95	111
Eb (RT) (índice)	100	104	106	109
M300 (100C) (índice)	100	98	84	92
Tb (100C) (índice)	100	107	90	107
Eb (100C) (índice)	100	108	109	115
G' a 10% -G' a 3% (menor es mejor)	100	68	102	82

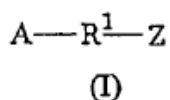
5 Diversas modificaciones y alteraciones que no se apartan del alcance de esta invención se harán evidentes para los expertos en la técnica. Esta invención no se limita a las realizaciones ilustrativas indicadas en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polímero funcionalizado que comprende las etapas de:

preparar un polímero "pseudoviviente" polimerizando monómero diénico conjugado con un catalizador que comprende un compuesto de lantánido, un metilaluminoxano y una fuente de halógeno; y

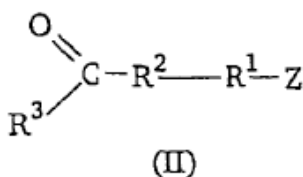
5 hacer reaccionar el polímero "pseudoviviente" con al menos un agente de funcionalización definido por la fórmula (I)



10 en la que R<sup>1</sup> es un enlace o un grupo orgánico divalente, que comprende de 0 a 20 átomos de carbono, A es un sustituyente que sufrirá una reacción de adición con un polímero "pseudoviviente" y Z es un sustituyente que reaccionará o interactuará con cargas de refuerzo de sílice o negro de carbono seleccionadas del grupo que consiste en grupos aminofenilo N,N-disustituidos, grupos imina, grupos amino cíclicos, grupos epoxi, grupos isocianato, grupos isotiocianato y grupos amida, con la condición de que A, R<sup>1</sup> y Z sean sustituyentes que no protonen un polímero "pseudoviviente",

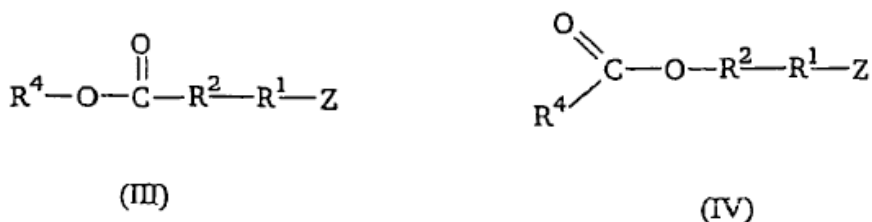
donde el agente de funcionalización se define mediante

(a) la fórmula



15 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno grupos orgánicos divalentes o grupos orgánicos trivalentes en caso de que se combinen con R<sup>3</sup> para formar un grupo cíclico, y R<sup>3</sup> es un grupo orgánico monovalente, o, en caso de que R<sup>3</sup> se combine con R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> puede ser un grupo orgánico divalente; o

(b) la fórmula



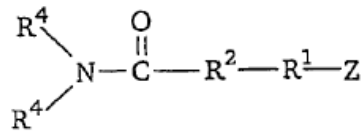
20 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno grupos orgánicos divalentes o grupos orgánicos trivalentes en caso de que se combinen con R<sup>4</sup> para formar un grupo cíclico, y R<sup>4</sup> es un grupo orgánico monovalente, o, en caso de que R<sup>4</sup> se combine con R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> puede ser un grupo orgánico divalente; o

(c) la fórmula

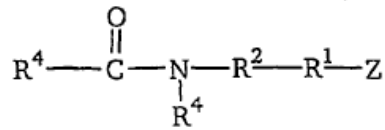
25  $E=C=N-R^2-R^1-Z$  (V)

en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son grupos orgánicos divalentes, y en la que E es O o S; o

(d) la fórmula



(VI)



(VII)

en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno grupos orgánicos divalentes o grupos orgánicos trivalentes en caso de que se combinen con R<sup>4</sup> para formar un grupo cíclico, y R<sup>4</sup> es un grupo orgánico monovalente, o, en caso de que R<sup>4</sup> se combine con R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> puede ser un grupo orgánico divalente.

5 2. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de lantánido es un carboxilato de neodimio o el producto de reacción de un carboxilato de neodimio y una base de Lewis.

3. El método según la reivindicación 1, en el que el agente de funcionalización se define mediante la fórmula (II) y se selecciona del grupo que consiste en

10 4,4'-bis(N,N-dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(N,N-dietilamino)benzofenona, 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona, 4-(N,N-dietilamino)benzofenona, (4-N,N-dimetilaminofenil)metil-etil-cetona, 4,4'-bis(1-hexametileniminometil)benzofenona, 4,4'-bis(1-pirrolidinometil)benzofenona, 4-(1-hexametileniminometil)benzofenona, 4-(1-pirrolidinometil)benzofenona y (4-(1-hexametilenimino)fenil)metil-etil-cetona.