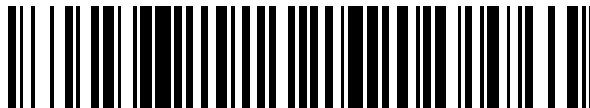


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 002**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2009 E 09755381 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2268678**

54 Título: **Polímeros funcionalizados y procedimientos para hacerlos**

30 Prioridad:

31.03.2008 US 41101 P

30.04.2008 US 49397 P

24.07.2008 US 83243 P

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

22.11.2013

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)

10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku

Tokyo 104-8340, JP

72 Inventor/es:

YAN, YUAN-YONG;

LUO, STEVEN y

ARIGO, MARK, T.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 431 002 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 y procedimientos para hacerlos

Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/041.101, presentada el 31 de marzo de 2008; la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/049.397, presentada el 30 de abril de 2008; y la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/083.243, presentada el 24 de julio de 2008, cuyas descripciones enteras se incorporan en la presente memoria por referencia.

Información de antecedentes

10 Los artículos de caucho tales como las bandas de rodadura están hechos con frecuencia de composiciones elastómeras que contienen uno o más materiales de refuerzo tales como, por ejemplo, negro de carbón y sílice en partículas, véase, p. ej., The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th ed. (1990), pp. 603-04.

15 La buena tracción y resistencia a la abrasión son las consideraciones principales para las bandas de rodadura; sin embargo, la preocupación por la eficacia del combustible en los vehículos a motor aboga por una minimización de su resistencia a la rodadura, que se correlaciona con una reducción en la histéresis y acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Estas consideraciones están, en gran medida, en competencia y algo en contradicción: los neumáticos hechos de composiciones diseñadas para proporcionar una buena tracción en carretera normalmente presentan mayor resistencia a la rodadura y viceversa.

20 La(s) carga(s), polímero(s) y aditivos normalmente se eligen para proporcionar un compromiso o equilibrio aceptable de estas propiedades. Al asegurarse de que la o las cargas de refuerzo están bien dispersas por todo el o los materiales elastómeros, se mejora la procesabilidad y se actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de las cargas se puede mejorar aumentando su interacción con el o los elastómeros. Los ejemplos de los esfuerzos de este tipo incluyen mezcla a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación de superficie de materiales compuestos, injerto de superficie y modificación química del polímero típicamente en un extremo del mismo.

25 A menudo se usan diferentes materiales elastómeros en la fabricación de vulcanizados tales como, p. ej., componentes de neumáticos. Además del caucho natural, algunos de los usados más habitualmente incluyen polibutadieno de alto cis, hecho a menudo por procedimientos que usan catalizadores, e interpolímeros de estireno/butadieno sustancialmente aleatorios, hechos a menudo por procedimientos que usan iniciadores aniónicos. Los grupos funcionales que se pueden incorporar en los polímeros preparados por uno de estos procedimientos a
30 a menudo no se pueden incorporar en polímeros preparados por el otro tipo.

Los cis-1,4-polidienos producidos con catalizadores basados en lantánidos a menudo tienen una estructura lineal, que se cree que proporciona mejores propiedades de tracción, mejor resistencia a la abrasión y a la fatiga, y reducciones en la pérdida de histéresis. Por lo tanto, dichos cis-1,4-polidienos son particularmente adecuados para usar en componentes de neumáticos tales como los flancos y bandas de rodadura. El documento US 4.927.887
35 describe composiciones de caucho modificado preparadas haciendo reaccionar al menos un caucho polímero con al menos un compuesto heterocíclico aromático que contiene nitrógeno, de 6 miembros.

El documento US 2006/0213605 describe la reacción de un compuesto aromático heterocíclico que contiene átomo de N con un grupo lateral colgante de un elastómero termoplástico.

Compendio

40 En un aspecto se proporciona un método para proporcionar un polímero que tiene grupo funcional terminal que incluye un grupo amina y al menos otro grupo que contiene heteroátomo. El método implica hacer reaccionar un polímero con extremo activo con un compuesto que comprende uno o más anillos aromáticos de 5 ó 6 miembros, comprendiendo al menos uno de dichos uno o más anillos aromáticos en su estructura de anillo al menos dos heteroátomos seleccionados de O, P, S y N, y comprendiendo además al menos un segmento >C=N-, en donde
45 dicho polímero con extremo activo reacciona con el átomo de carbono de un segmento >C=N-, proporcionando así dicho polímero que tiene grupo funcional terminal. (El átomo de N del segmento puede constituir uno de los al menos dos heteroátomos). Esta reacción da como resultado que el polímero tenga grupo funcional terminal.

En el método anterior, el compuesto puede incluir al menos dos átomos de N y, cuando esto es cierto, puede incluir también al menos dos segmentos >C=N- que pueden estar en el mismo o en diferentes anillos del sistema anular. Si se desea, el método puede implicar hacer reaccionar al menos un polímero con extremo activo adicional con el compuesto, lo cual produce cadenas de polímero acopladas a través de un grupo funcional terminal que puede interaccionar con cargas en partículas.

En otro aspecto se proporciona una macromolécula que incluye al menos una cadena de polímero que incluye unidades méricas insaturadas y grupo funcional terminal. El grupo funcional terminal incluye al menos un anillo de 5

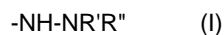
ó 6 miembros que incluye en su estructura de anillo un grupo amina secundaria y al menos un heteroátomo adicional seleccionado de O, P, S y N. La macromolécula puede incluir dos o más cadenas de polímero, cada una de las cuales está químicamente unida al grupo funcional terminal. La macromolécula puede incluir dos o más átomos de N, que pueden estar en el mismo o en diferentes anillos del sistema anular.

- 5 En cada uno de los anteriores, algunas o todas las cadenas de polímero preferiblemente incluyen unidades méricas de polieno. En algunas realizaciones, los polienos pueden ser dienos conjugados, y la unidad mérica de dieno conjugado resultante se puede incorporar sustancialmente de forma aleatoria a lo largo de la cadena de polímero.

En cada aspecto, el polímero puede ser sustancialmente lineal. El polímero sustancialmente lineal incluye como resto terminal el radical de un compuesto que incluye un sistema anular que incluye al menos dos heteroátomos seleccionados de O, P, S y N y al menos un segmento $>C=N-$ (donde el átomo de N del segmento puede constituir uno de los al menos dos heteroátomos). El radical de este compuesto proporciona el polímero con un grupo funcional terminal unido a la cadena de polímero por el átomo de C del segmento al que se ha hecho referencia específicamente, es decir, el doble enlace del segmento se sustituye por un enlace entre el átomo de C y un átomo, típicamente un átomo de C, de la cadena de polímero.

15 En un aspecto adicional se proporciona otro procedimiento para hacer un polímero funcionalizado. En general, el procedimiento implica hacer reaccionar un polímero con extremo activo, específicamente un polímero pseudovivo, con una hidrazona, para así proporcionar un polímero que incluye el grupo funcional hidrazina. En algunos aspectos, uno de los átomos de nitrógeno que constituye el grupo funcional hidrazina puede constituir uno de los átomos de un resto cíclico. El grupo funcional hidrazina opcionalmente se puede reducir a un grupo amina primaria.

20 El procedimiento precedente puede producir un polímero que incluye un radical hidrazona directamente unido, típicamente situado en un extremo del polímero. En algunas realizaciones, el polímero funcionalizado resultante se puede describir como una cadena de polímero, y, directamente unido a esta cadena, un resto definido por la fórmula



25 donde R y R' cada uno independientemente es un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, arilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo, sustituido o no sustituido, o juntos forman un grupo alquileo, alqueniilo, cicloalquileo, cicloalqueniilo o arileno, sustituido o no sustituido.

Cada uno de los polímeros funcionalizados anteriores puede interactuar con cargas en partículas tales como, p. ej., negro de carbón y sílice. También se proporcionan composiciones, incluyendo vulcanizados, que incluyen cargas en partículas y dichos polímeros, así como métodos para proporcionar y usar dichas composiciones.

30 Otros aspectos de la invención serán evidentes para el experto en la materia a partir de la descripción detallada que sigue. Para ayudar a comprender esta descripción, se proporcionan ciertas definiciones inmediatamente a continuación, y se pretende que estas se apliquen en todo el documento, salvo que el texto de alrededor indique explícitamente una intención contraria.

35 "Polímero" significa el producto de polimerización de uno o más monómeros, e incluye homo, co, ter, tetra-polímeros, etc.;

"Mero" o "unidad mérica" significa la parte de un polímero derivada de una sola molécula reaccionante (p. ej., la unidad mérica etileno tiene la fórmula general $-CH_2CH_2-$);

"Copolímero" significa un polímero que incluye unidades méricas derivadas de dos reaccionantes, típicamente monómeros, e incluye copolímeros aleatorios, de bloques, segmentados, de injerto, etc.;

40 "Interpolímero" significa un polímero que incluye unidades méricas derivadas de al menos dos reaccionantes, típicamente monómeros e incluye copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, y similares;

"Hidrazona" significa un compuesto que incluye una unidad $>C=N-N<$;

"Hidrazina" significa un compuesto que incluye una unidad $-NH-N<$;

45 "Sustituido" significa uno que contiene un heteroátomo o grupo funcional (p. ej., grupo hidrocarbilo) que no interfiere con el propósito previsto del grupo en cuestión;

"Unido directamente" significa unido covalentemente sin grupos o átomos intermedios;

"Polieno" significa una molécula, típicamente un monómero, con al menos dos dobles enlaces situados en la parte más larga o cadena del mismo, e incluye específicamente dienos, trienos y similares;

"Polidieno" significa un polímero que incluye unidades méricas de uno o más dienos;

50 "phr" significa partes en peso (pbw) por 100 partes en peso de caucho;

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

"Compuesto de lantánido" significa un compuesto que incluye al menos un átomo de La, Nd, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, y didimio (una mezcla de elementos de tierras raras que se puede obtener de la arena de monacita);

"Compuesto organoaluminico" significa un compuesto que contiene al menos un enlace Al-C;

"Compuesto organomagnésico" significa un compuesto que contiene al menos un enlace Mg-C;

"Anión no coordinante" significa un anión estéricamente voluminoso que no forma enlaces de coordinación, por ejemplo, con el centro activo de un sistema catalítico debido al impedimento estérico;

10 "Precursor de anión no coordinante" significa un compuesto que es capaz de formar un anión no coordinante en las condiciones de reacción;

"Sistema anular" significa un solo anillo o dos o más anillos condensados o anillos unidos por un enlace sencillo, con la condición de que cada anillo incluya insaturación;

15 "Temperatura de vertido" es una temperatura superior prescrita a la que una composición de caucho cargada (vulcanizado) es evacuada del equipamiento de mezcla (p. ej., un mezclador Banbury) a un laminador para formar láminas;

"Extremo" significa un final de una cadena de polímero;

"Con extremo activo" significa un polímero con un extremo vivo o pseudovivo; y

"Resto terminal" significa un grupo o grupo funcional situado en un extremo.

20 A lo largo de este documento, todos los valores dados en forma de porcentajes son porcentajes en peso salvo que el texto de alrededor indique explícitamente una intención contraria. La descripción entera de todos los documentos de patente mencionados específicamente se incorpora en la presente memoria por referencia.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

25 Como es evidente a partir de lo anterior, el polímero se puede describir o caracterizar en una variedad de formas. En general incluye unidades méricas insaturadas, típicamente unidades derivadas de uno o más tipos de polienos, y grupo funcional que incluye al menos un anillo de 5 ó 6 miembros que incluye en su estructura un grupo amina secundaria y al menos un átomo de O, P, S y/o N adicional o que se define por la fórmula (I). Este último se puede proporcionar como un radical hidrazona.

30 El polímero se proporciona haciendo reaccionar un polímero con extremo activo con un compuesto que comprende uno o más anillos aromáticos de 5 ó 6 miembros, comprendiendo al menos uno de dichos uno o más anillos aromáticos en su estructura de anillo al menos dos átomos de O, P, S y/o N y comprendiendo además al menos un segmento $>C=N-$, en donde dicho polímero con extremo activo reacciona con el átomo de carbono de un segmento $>C=N-$, proporcionando así dicho polímero que tiene grupo funcional terminal. El átomo de N de este segmento puede constituir uno de los al menos dos heteroátomos, y en algunas realizaciones, los átomos de N de dos segmentos $>C=N-$ pueden constituir los dos heteroátomos en el sistema anular.

35 El polímero puede ser elastómero y puede incluir unidades méricas que incluyen insaturación tales como las derivadas de polienos, en particular dienos y trienos (p. ej., mirceno). Los polienos ilustrativos incluyen dienos C_4-C_{12} , en particular dienos conjugados tales como, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, y similares.

40 Los polienos se pueden incorporar en cadenas poliméricas en más de una forma. En especial para aplicaciones de bandas de rodadura, puede ser conveniente controlar esta forma de incorporación. Una cadena de polímero con una microestructura 1,2 global, dado como un porcentaje numérico basado en el contenido total de polieno, de no más de ~80%, opcionalmente no más de ~65%, puede ser conveniente para algunas aplicaciones de uso final. Un polímero que tiene una microestructura 1,2 global de no más de aproximadamente 50%, preferiblemente no más de aproximadamente 45%, más preferiblemente no más de aproximadamente 40%, incluso más preferiblemente no más de aproximadamente 35%, y lo más preferiblemente no más de aproximadamente 30%, basado en el contenido total de polieno, se considera que es "sustancialmente lineal". Sin embargo, para algunas aplicaciones de uso final, puede ser conveniente mantener el contenido de enlaces 1,2 incluso más bajo, p. ej., hasta menos de

45

50 aproximadamente 7%, menos de 5%, menos de 2%, o menos de 1%.

Dependiendo del uso final previsto, una o más de las cadenas de polímero pueden incluir grupos aromáticos colgantes, que se pueden proporcionar, por ejemplo, mediante la incorporación de unidades méricas derivadas de

- 5 compuestos vinílicos aromáticos, en particular compuestos vinílicos aromáticos C₈-C₂₀ tales como estireno, α -metil-estireno, p-metil-estireno, los vinil-toluenos, los vinil-naftalenos, y similares. Cuando se usan junto con uno o más polienos, las unidades méricas con grupos aromáticos colgantes pueden constituir de ~1 a ~50%, de ~10 a ~45%, o de ~20 a ~35%, de la cadena de polímero; la microestructura de dichos interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades méricas derivadas de cada tipo de monómero constituyente no forman bloques y, en su lugar, se incorporan de una forma que esencialmente no se repite. La microestructura aleatoria puede proporcionar beneficio particular en algunas aplicaciones de uso final tales como, p. ej., composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura.
- 10 Los elastómeros de ejemplo incluyen interpolímeros de uno o más polienos y estireno, tales como p. ej., poli(estireno-co-butadieno), también conocido como SBR.
- El peso molecular medio numérico (M_n) del polímero típicamente es tal que una muestra inactivada presenta una viscosidad Mooney de la goma (ML₄/100°C) de ~2 a ~150, más habitualmente de ~2,5 a ~125, incluso más habitualmente de ~5 a ~100, y lo más habitualmente de ~10 a ~75.
- 15 Los tipos anteriores de polímeros se pueden hacer por polimerización en emulsión o polimerización en disolución, proporcionando la última un mayor control con respecto a propiedades tales como la aleatoriedad, microestructura, etc. La polimerización en disolución se ha realizado desde mediados del siglo XX, por lo que sus aspectos generales son conocidos para el experto en la técnica; no obstante, se proporcionan aquí ciertos aspectos por conveniencia de referencia.
- 20 Dependiendo de la naturaleza del polímero deseado, las condiciones particulares de la polimerización en disolución pueden variar significativamente. En la siguiente discusión, se describen primero las polimerizaciones vivas seguido de una descripción de polimerizaciones pseudovivas. Después de estas descripciones, se discute la funcionalización y procesamiento de los polímeros hechos de esta forma.
- 25 La polimerización en disolución típicamente implica un iniciador tal como un compuesto organolítico, en particular compuestos de alquil-litio. Los ejemplos de iniciadores organolíticos incluyen N-litio-hexametilenimina; n-butil-litio; tributilestaño-litio; compuestos de dialquilamino-litio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio, dibutolaminolitio y similares; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio; y los compuestos de trialquil-estanil-litio que implican grupos alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente C₁-C₄.
- 30 Los iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo vivo, también se pueden usar. Los ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, pero sin limitar, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitio-benceno, 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-tetralitio-decano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano, y 4,4'-dilitiobifenilo.
- 35 Además de iniciadores organolíticos, también se pueden usar los llamados iniciadores funcionalizados. Estos quedan incorporados en la cadena de polímero, proporcionando así un grupo funcional en el extremo de inicio de la cadena. Los ejemplos de dichos materiales incluyen ariltioacetales litiados (véase, p. ej., la patente de EE.UU. n° 7.153.919) y los productos de reacción de compuestos organolíticos y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N, tales como aldiminas sustituidas, cetiminas, aminas secundarias, etc. opcionalmente que han reaccionado previamente con un compuesto tal como diisopropenil-benceno (véanse las patentes de EE.UU. n° 5.153.159 y 5.567.815).
- 40 Los disolventes de polimerización aniónicos útiles incluyen diferentes alcanos cíclicos y acíclicos C₅-C₁₂ así como sus derivados alquilados, algunos compuestos aromáticos líquidos, y sus mezclas. El experto en la técnica es consciente de otras opciones de disolventes útiles y combinaciones.
- 45 En las polimerizaciones en disolución, se puede aumentar tanto la aleatorización como el contenido de vinilo (es decir, la microestructura 1,2) mediante 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, por ejemplo, de la cantidad de contenido de vinilo deseada, el nivel de monómero no polieno usado, la temperatura de reacción, y la naturaleza del coordinador específico usado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no enlazados (p. ej., O o N). Los ejemplos incluyen éter de dialquilo de mono y oligo-alquilenglicoles; éteres corona;
- 50 aminas terciarias tales como tetrametilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanil-alcanos oligoméricos lineales y cíclicos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 4.429.091) tales como 2,2-bis(2'-tetrahydro-furil)propano, di-piperidil-etano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina, y similares.
- 55 Aunque el experto en la técnica entiende las condiciones usadas típicamente en la polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa para conveniencia del lector. Lo siguiente se basa en un procedimiento discontinuo, aunque la extensión de esta descripción a, p. ej., procedimientos semicontinuos o continuos está dentro de la capacidad del experto en la técnica.

- La polimerización en disolución típicamente empieza cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de la adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que a menudo se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, el(los) monómero(s) y el coordinador se pueden añadir al iniciador. El procedimiento típicamente se lleva a cabo en condiciones anhidras anaerobias. Los reaccionantes se pueden calentar a una temperatura de hasta aproximadamente 150°C y agitar. Después de alcanzar un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se va a reservar solamente para polimerizaciones, la mezcla de reacción se retira a un recipiente de post-polimerización para la funcionalización y/o inactivación. En este punto, la mezcla de reacción normalmente se denomina un "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente alta.
- En general, los polímeros hechos según técnicas aniónicas pueden tener un M_n de ~50.000 a ~500.000 Daltons, aunque en algunas realizaciones el peso molecular medio numérico puede estar en el intervalo de ~75.000 a ~250.000 Daltons o incluso de ~90.000 a ~150.000 Daltons.
- Algunas aplicaciones de uso final requieren polímeros que tienen propiedades que son difíciles de obtener o ineficientes mediante polimerizaciones (vivas) vía aniónica. Por ejemplo, en algunas aplicaciones, pueden ser convenientes polímeros de dienos conjugados que tengan un alto contenido de enlaces cis-1,4. Los polidienos se pueden preparar mediante procedimientos que usan catalizadores (en oposición a los iniciadores usados en las polimerizaciones vivas), en particular catalizadores basados en lantánidos, que a menudo se describe que presentan características pseudovivas.
- Algunos sistemas catalíticos dan como resultado preferentemente cis-1,4-polidienos, mientras que otros proporcionan preferentemente trans-1,4-polidienos. El experto en la técnica está familiarizado con los ejemplos de cada tipo de sistema. El resto de esta descripción se basa en un sistema catalítico particular específico para cis, aunque este es simplemente para ilustrar y no debe considerarse que limite el método de funcionalización ni los compuestos.
- Los sistemas catalíticos de ejemplo pueden usar metales lantánidos que se sabe que son útiles para la polimerización de monómeros dienos conjugados. Específicamente, los sistemas catalíticos que incluyen un compuesto lantánido se pueden usar para proporcionar cis-1,4-polidienos a partir de uno o más tipos de dienos conjugados. La expresión "composición catalítica" se pretende que abarque una mezcla sencilla de ingredientes, un complejo de varios ingredientes que es producido por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de algunos o de todos los ingredientes, o una combinación de los anteriores. Se proporciona aquí una descripción concisa por conveniencia y facilidad de referencia.
- Una composición catalítica puede incluir un compuesto de lantánido, un agente alquilante y un compuesto que incluye un átomo de halógeno lábil. Cuando el compuesto de lantánido y/o el agente alquilante incluyen un átomo de halógeno lábil, no es necesario que el catalizador incluya una fuente de halógeno separada, es decir, el catalizador puede incluir simplemente un compuesto de lantánido halogenado y un agente alquilante. En algunas realizaciones, el agente alquilante puede incluir tanto un aluminóxano como un compuesto de alquil-aluminio. En otras realizaciones, se puede usar un anión no coordinante o precursor de anión no coordinante en lugar de una fuente de halógeno. Cuando el agente alquilante incluye un compuesto de hidruro, la fuente de halógeno puede incluir un haluro de estaño como se describe en la patente de EE.UU. 7.008.899. En estas o en otras realizaciones, también se pueden usar otros compuestos organometálicos (p. ej., un compuesto que contiene níquel, como se describe en la patente de EE.UU. 6.699.813) o bases de Lewis. Las composiciones catalíticas de ejemplo incluyen un compuesto de lantánido y (a) un agente alquilante y un compuesto que contiene halógeno, aunque el uso de un compuesto que contiene halógeno es opcional cuando el compuesto de lantánido y/o el agente alquilante contienen un átomo de halógeno; (b) un aluminóxano; o (c) un agente alquilante y un anión no coordinante o precursor del mismo.
- Se pueden usar diferentes compuestos de lantánidos o sus mezclas. Estos compuestos preferiblemente son solubles en disolventes hidrocarbonados incluyendo hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, (di)etilbenceno y mesitileno; hidrocarburos alifáticos tales como alcanos C_5-C_{10} lineales y ramificados, éter de petróleo, queroseno, y alcoholes de petróleo; o hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano; los compuestos de lantánidos insolubles en hidrocarburos se pueden suspender en el medio de polimerización. También se pueden usar mezclas de los disolventes anteriores.
- Los compuestos de lantánidos preferidos incluyen aquellos que incluyen al menos un átomo de Nd, La o Sm o los que incluyen didimio (una mezcla comercial de elementos de tierras raras obtenido de la arena de monacita. El átomo de lantánido en los compuestos de lantánidos puede estar en diferentes estados de oxidación, p. ej., 0, +2, +3 y +4. Los compuestos de lantánidos de ejemplo incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β -dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, oxihaluros. Los compuestos de lantánidos de ejemplo incluyen, pero sin limitar, carboxilatos de neodimio tales como formiato de neodimio, acetato de neodimio, acetato de neodimio, (met)acrilato de neodimio, valerato de neodimio, etc.; organofosfatos de neodimio tales como diferentes dialquilfosfatos de neodimio, dioleilfosfato de neodimio, difenilfosfato de neodimio, etc.; organofosfonatos de neodimio tales como diferentes alquilfosfonatos de neodimio, oleilfosfonato de neodimio, fenilfosfonato de neodimio, etc.; organofosfonatos de neodimio tales como

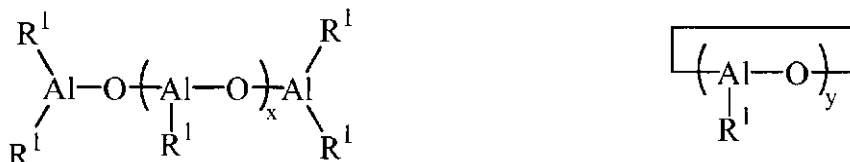
diferentes (di)alquilfosfinatos de neodimio, (di)-fenilfosfinato de neodimio, (p-nonilfenil)fosfinato de neodimio, bis(p-nonilfenil)fosfinato de neodimio, etc.; carbamatos de neodimio tales como diferentes dialquilcarbamatos de neodimio, dibencilcarbamato de neodimio, etc.; ditiocarbamatos de neodimio tales como diferentes dialquilditiocarbamatos de neodimio y dibencilditiocarbamato de neodimio; xantatos de neodimio tales como diferentes alquixantatos de neodimio, bencilxantato de neodimio, etc.; β -dicetonatos de neodimio tales como acetilacetonato de neodimio, trifluoroacetilacetonato de neodimio, hexafluoroacetilacetonato de neodimio, benzoiacetonato de neodimio, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de neodimio, etc.; alcóxidos o arilóxidos de neodimio tales como diferentes alcóxidos de neodimio, fenóxido de neodimio, nonilfenóxido de neodimio, naftóxido de neodimio, etc.; haluros de neodimio tales como NdF_3 , NdCl_3 , NdBr_3 y NdI_3 ; pseudo-haluros de neodimio tales como $\text{Nd}(\text{CN})_3$, $\text{Nd}(\text{OCN})_3$, tiocianato de neodimio, azida de neodimio, ferrocianuro de neodimio, etc.; y oxihaluros de neodimio tales como NdOF , NdOCl , NdOBr , etc. (La lista anterior se limita a compuestos de Nd en aras de la simplicidad, pero esta amplia lista la puede usar fácilmente el experto en la técnica para identificar y seleccionar compuestos similares usando otros compuestos de lantánidos).

El compuesto de lantánido se usa típicamente junto con uno o más agentes alquilantes, es decir, compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal; a menudo estos agentes son compuestos organometálicos de metales electropositivos tales como metales de los grupos 1, 2 y 3 (Grupos IA, IIA, y IIIA). Los agentes alquilantes comunes incluyen compuestos organoalumínicos y organomagnésicos, algunos de los cuales son solubles en los tipos de disolventes hidrocarbonados descritos antes. Cuando un agente alquilante incluye un átomo de halógeno lábil, el agente alquilante también puede servir como el compuesto que contiene halógeno.

Los compuestos organoalumínicos incluyen los representados por la fórmula $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ donde cada R independientemente es un grupo orgánico monovalente unido al átomo de Al por un átomo de C; cada X es independientemente un átomo de H, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido; y n es un número entero de 1 a 3. Cada R puede ser un grupo hidrocarbilo (que puede contener heteroátomos tales como N, O, B, Si, S y P) tal como, pero sin limitar, grupos (ciclo)alquilo, (ciclo)alquilo sustituido, (ciclo)alquenilo, (ciclo)alquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo.

Los compuestos organoalumínicos incluyen compuestos de trihidrocarbilaruminio tales como diferentes trialquilaluminios, tris(1-metilciclopentil)aluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, diferentes dialquil-fenilaluminio, diferentes dialquibencilaluminios, diferentes alquildibencilaluminios, etc.; hidruros de dihidrocarbilaruminio tales como diferentes hidruros de dialquilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, diferentes hidruros de fenilalquilaluminio, diferentes hidruros de fenil-n-alquilaluminio, diferentes hidruros de fenilisoalquilaluminio, diferentes hidruros de p-tolilalquilaluminio, diferentes hidruros de bencilalquilaluminio, etc.; dihidruros de hidrocarbilaruminio tales como diferentes dihidruros de alquilaluminio; compuestos de cloruro de dihidrocarbilaruminio tales como diferentes cloruros de dialquilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, diferentes cloruros de fenilalquilaluminio, diferentes cloruros de p-tolilalquilaluminio, diferentes cloruros de bencilalquilaluminio, etc.; y dicloruros de hidrocarbilaruminio tales como diferentes dicloruros de alquilaluminio. Otros compuestos organoalumínicos incluyen diferentes alcanos de dialquilaluminio, diferentes bisalcanos de alquilaluminio, diferentes alcóxidos y fenóxidos de dialquilaluminio, diferentes dialcóxidos y difenóxidos de alquilaluminio, etc.

También son útiles los aluminoxanos incluyendo aluminoxanos lineales oligoméricos y aluminoxanos cíclicos oligoméricos representados por las respectivas fórmulas generales



donde x puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 100 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 50; y puede ser un número entero de 2 a aproximadamente 100 o de aproximadamente 3 a aproximadamente 20; y cada R^1 puede ser independientemente un grupo orgánico monovalente unido al átomo de Al por un átomo de C. Cada R^1 puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, pero no se limitan a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo; estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como los mencionados antes. (El número de moles del aluminoxano como se usa en la presente memoria, se refiere al número de moles de átomos de aluminio más que al número de moles de las moléculas de aluminoxano oligoméricas).

Los aluminoxanos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbilaruminio con agua. Esta reacción se puede llevar a cabo, p. ej., por (1) un método en el que el compuesto de trihidrocarbilaruminio se disuelve en un disolvente orgánico y después se pone en contacto con agua, (2) un método en el que el compuesto de trihidrocarbilaruminio se hace reaccionar con agua de cristalización contenida, por ejemplo, en sales de metales,

o agua absorbida en compuestos inorgánicos y orgánicos, y (3) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se hace reaccionar con agua en presencia del monómero o disolución de monómero que se va a polimerizar.

5 Los compuestos de aluminóxano potencialmente útiles incluyen uno o más de metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO, que se puede formar sustituyendo ~20-80% de los grupos metilo del MAO por grupos hidrocarbilo C_2-C_{12} , preferiblemente grupos isobutilo), cualquiera de una variedad de alquilaluminóxanos (en particular isobutilaluminóxano), cualquiera de una variedad de cicloalquilaluminóxano, fenilaluminóxano, diferentes (alquil sustituido)fenilaluminóxanos, etc.

10 Los compuestos organomagnésicos útiles se pueden representar por la fórmula R_mMgX_{2-m} donde X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y cada R independientemente es un grupo orgánico monovalente unido al átomo de Mg por un átomo de C. Cada R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, pero sin limitar, grupos (ciclo)alquilo sustituido y no sustituido, (ciclo)alqueno sustituido y no sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquinilo; estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como los expuestos previamente. Los compuestos organomagnésicos adecuados
15 incluyen diferentes dialquilmagnesios (en particular dibutilmagnesio), difenilmagnesio, dibencilmagnesio, así como hidruros, haluros, carboxilatos, alcóxidos, arilóxidos de hidrocarbilmagnesio, y sus mezclas; diferentes hidruros, haluros, carboxilatos, alcóxidos, arilóxidos de alquilmagnesio, y sus mezclas; y diferentes hidruros, haluros, carboxilatos, alcóxidos, arilóxidos de arilmagnesio, y sus mezclas.

20 Se pueden usar diferentes compuestos, o sus mezclas, que contienen uno o más átomos de halógeno lábiles como la fuente de halógeno. Estos compuestos se pueden denominar simplemente como compuestos que contienen halógeno. También se puede usar una combinación de dos o más átomos de halógeno. Algunos compuestos que contienen halógeno pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado mientras que otros se pueden suspender en el medio de oligomerización para formar la especie catalíticamente activa. (Cuando se usan haluros, oxihaluros y otros compuestos de neodimio que contienen átomos de halógeno lábiles, el compuesto que contiene Nd puede servir tanto como el compuesto de lantánido como el compuesto que contiene halógeno; se puede usar una base de Lewis tal como THF como un adyuvante para solubilizar esta clase de compuestos de neodimio en disolventes orgánicos inertes).
25

30 Los tipos de compuestos que contienen halógeno incluyen, pero sin limitar, halógenos elementales, halógenos mixtos (p. ej., ICl, IBr, ICl_5 y IF_5), haluros de hidrógeno (p. ej., HF, HCl, HBr, etc.), haluros orgánicos tales como diferentes haluros de alquilo, diferentes haluros de alilo, diferentes haluros de bencilo, diferentes halogeno-difenilalcanos, diferentes haluros de trifenilalquilo, diferentes haluros de bencilideno, diferentes alquiltriclorosilanos, feniltriclorosilano, diferentes dialquildicloro-silanos, difenildiclorosilano, diferentes trialquildiclorosilanos, haluros de benzoilo, haluros de propionilo, y haloformiatos de metilo; haluros inorgánicos tales como PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 , $POCl_3$, $POBr_3$, BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , SiF_4 , $SiCl_4$, $SiBr_4$, SiI_4 , $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsI_3 , $SeCl_4$, $SeBr_4$, $TeCl_4$, $TeBr_4$ y TeI_4 ; haluros metálicos tales como $SnCl_4$, $SnBr_4$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SbCl_3$, $SbBr_3$, AlI_3 , AlF_3 , $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , GaF_3 , $InCl_3$, $InBr_3$, InI_3 , InF_3 , $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 , $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 y ZnF_2 ; haluros organometálicos tales como diferentes haluros de dialquilaluminio, diferentes dihaluros de alquilaluminio, diferentes sesquihaluros de alquilaluminio, diferentes haluros de alquilmagnesio, diferentes haluros de fenilmagnesio, diferentes haluros de bencilmagnesio, diferentes haluros de trialquilestaño, diferentes dihaluros de dialquilestaño, y diferentes haluros de trialquilestaño; y sus mezclas.
40

Los aniones no coordinantes incluyen aniones voluminosos que no forman enlaces de coordinación, por ejemplo, con el centro activo de un sistema catalítico, debido al impedimento estérico. Los aniones no coordinantes incluyen aniones de tetraarilborato (que pueden estar opcionalmente fluorados), tales como tetrakis(pentafluorofenil)borato. Los compuestos iónicos que contienen aniones no coordinantes son conocidos en la técnica, e incluyen también un
45 contracatión tal como un catión carbonio (p. ej., triarilcarbonio), amonio o fosfonio.

Los precursores de aniones no coordinantes incluyen sustancias que pueden formar un anión no coordinante en las condiciones de reacción. Los precursores de aniones no coordinantes incluyen compuestos de trihalogenoalquilboro.

50 Las composiciones catalíticas anteriores pueden tener actividad catalítica alta para polimerización de dienos conjugados en polidienos estereoespecíficos a lo largo de un amplio intervalo de concentraciones de catalizador y relaciones de ingredientes del catalizador. Los ingredientes del catalizador pueden interaccionar para formar una especie catalítica activa, y la concentración óptima de uno cualquiera de los ingredientes puede depender de las concentraciones de los otros ingredientes.

55 La relación molar del agente alquilante al compuesto de lantánido (agente alquilante/ L_n) puede estar en el intervalo de ~1:1 a ~1000:1, de ~2:1 a ~500:1, o de ~5:1 a ~200:1. Cuando se usa tanto un compuesto de alquilaluminio como un aluminóxano como agentes alquilantes, la relación molar del alquilaluminio al compuesto de lantánido (Al/L_n) puede estar en el intervalo de ~1:1 a ~200:1, de ~2:1 a ~150:1, o de ~5:1 a ~100:1, y la relación molar del aluminóxano al compuesto de lantánido (aluminóxano/ L_n) puede estar en el intervalo de ~5:1 a ~1000:1, de ~10:1 a ~700:1, o de ~20:1 a ~500:1. La relación molar del compuesto que contiene halógeno al compuesto de lantánido (átomo de halógeno/ L_n) puede estar en el intervalo de ~1:2 a ~20:1, de ~1:1 a ~10:1, o de ~2:1 a ~6:1.

La relación molar del anión no coordinante o precursor del anión no coordinante al compuesto de lantánido (An/Ln) puede estar en el intervalo de ~1:2 a ~20:1, de ~3:4 a ~10:1, o de ~1:1 a ~6:1.

El peso molecular de los polidienos producidos con catalizadores basados en lantánidos se puede controlar ajustando la cantidad de catalizador usada y/o las cantidades de concentraciones de cocatalizador dentro del sistema catalítico; de esta forma se pueden producir polidienos que tienen un amplio intervalo de pesos moleculares. En general, el aumento de las concentraciones de catalizador y cocatalizador reduce el peso molecular de los polidienos resultantes, aunque los polidienos de peso molecular muy bajo (p. ej., polidienos líquidos) requieren concentraciones de catalizador extremadamente altas. Típicamente, esto necesita la eliminación de los residuos de catalizador del polímero para evitar los efectos adversos tales como el retardo de la velocidad de curación con azufre. La patente de EE.UU. n° 6.699.813 enseña que se pueden usar compuestos de níquel como reguladores del peso molecular muy eficaces. La inclusión de uno o más compuestos que contienen Ni en composiciones catalíticas basadas en lantánido permite ventajosamente la regulación fácil del peso molecular del polidieno resultante sin efectos negativos significativos en la actividad catalítica y la microestructura del polímero.

Se pueden usar diferentes compuestos que contienen Ni o sus mezclas. Los compuestos que contienen Ni preferiblemente son solubles en disolventes hidrocarbonados tales como los expuestos antes, aunque los compuestos que contienen Ni insolubles en hidrocarburos se pueden suspender en el medio de polimerización para formar la especie catalíticamente activa.

El átomo de Ni en los compuestos que contienen Ni puede estar en cualquiera de una serie de estados de oxidación que incluyen los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4, aunque en general se prefieren los compuestos de Ni divalentes, donde el átomo de Ni está en el estado de oxidación +2. Los compuestos de Ni de ejemplo incluyen carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β-dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haluros, pseudo-haluros, oxihaluros, compuestos de organoníquel (es decir, compuestos que contienen al menos un enlace C-Ni, tales como, por ejemplo, niqueloceno, decametilniqueloceno, etc.), y similares.

La relación molar del compuesto que contiene Ni al compuesto de lantánido (Ni/Ln) en general está en el intervalo de aproximadamente 1:1000 a aproximadamente 1:1, preferiblemente de aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:2, y más preferiblemente de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:5.

La composición catalítica se puede formar in situ por adición de los ingredientes del catalizador a una disolución que contiene monómero y disolvente, o simplemente el monómero en masa, de una forma por etapas o simultánea; por ejemplo, se puede añadir primero el agente alquilante seguido del compuesto de lantánido, y después seguido del compuesto que contiene halógeno, si se usa, o del anión no coordinante o precursor del anión no coordinante.

Alternativamente, los ingredientes del catalizador se pueden mezclar fuera del sistema de polimerización a una temperatura de -20°C a ~80°C, y añadir la composición catalítica resultante al recipiente de polimerización, opcionalmente después de envejecimiento de hasta algunos días.

La composición catalítica también se puede formar en presencia del al menos un monómero de dieno conjugado. Es decir, los ingredientes del catalizador se pueden mezclar previamente en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado a una temperatura de -20°C a ~80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado que se puede usar puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a ~500 moles, de ~5 a ~250 moles, o de ~10 a ~100 moles, por mol del compuesto de lantánido. La composición catalítica resultante se puede envejecer durante unos minutos hasta unos días antes de añadirla al resto del monómero de dieno conjugado.

Alternativamente, la composición catalítica se puede formar usando un procedimiento de múltiples etapas. La primera etapa puede implicar combinar el agente alquilante con el compuesto de lantánido en ausencia del monómero de dieno conjugado o en presencia de una pequeña cantidad del monómero de dieno conjugado a una temperatura de -20°C a ~80°C. La mezcla de reacción anterior y el compuesto que contiene halógeno, anión no coordinante, o precursor de anión no coordinante, se pueden cargar de una forma por etapas o simultánea al resto del monómero de dieno conjugado.

Cuando una disolución de la composición catalítica o uno o más de los ingredientes del catalizador se prepara fuera del sistema de polimerización, se puede usar un disolvente orgánico o vehículo. El disolvente orgánico puede servir para disolver la composición catalítica o los ingredientes, o el disolvente puede servir simplemente como vehículo en el que se pueden suspender la composición catalítica o los ingredientes. El disolvente orgánico puede ser inerte para la composición catalítica. Los disolventes útiles incluyen los descritos previamente.

La producción de polímero se puede llevar a cabo por polimerización de dieno o dienos conjugados en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición catalítica anterior. La concentración total de catalizador que se va a usar en la masa de polimerización puede depender de la interacción de diferentes factores tales como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseada, el peso molecular deseado, y similares. Por lo tanto, no se puede establecer una concentración total de catalizador específica de forma definitiva, excepto decir que se pueden usar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes catalíticos. La cantidad del compuesto de lantánido usada puede variar de ~0,01 a ~2

mmol, de -0,02 a ~1 mmol, o de -0,05 a -0,5 mmol, por 100 g de monómero de dieno conjugado.

La producción de cis-1,4-polidieno se lleva a cabo por polimerización de monómero(s) de dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición catalítica. La concentración total de catalizador que se va a usar en la masa de polimerización depende de la interacción de diferentes factores tales como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseada, el peso molecular deseado y muchos otros factores; por consiguiente, no se puede establecer una concentración total de catalizador específica de forma definitiva, excepto decir que se deben usar cantidades catalíticamente eficaces de los respectivos ingredientes catalíticos. La cantidad del compuesto de lantánido usada en general está en el intervalo de ~0,01 a ~2 mmol, preferiblemente de ~0,02 a ~1 mmol, y más preferiblemente de ~0,05 a ~0,5 mmol, por 100 g de monómero de dieno conjugado. Todos los demás ingredientes en general se añaden en cantidades que se basan en la cantidad de compuesto de lantánido (véanse las diferentes relaciones expuestas previamente).

La polimerización se puede llevar a cabo en un disolvente orgánico como diluyente. Tanto el monómero que se va a polimerizar como el polímero formado son solubles en el medio de polimerización. Alternativamente, se puede usar un sistema de polimerización por precipitación eligiendo un disolvente en el que el polímero formado sea insoluble. En ambos casos, el monómero que se va a polimerizar puede estar en una fase condensada. Además, los ingredientes del catalizador se pueden solubilizar o suspender en el disolvente orgánico; aquí y en otras realizaciones, los ingredientes o componentes del catalizador no están soportados o impregnados en un soporte de catalizador. En otras realizaciones, los ingredientes o componentes del catalizador pueden estar soportados.

Cuando se realizan estas polimerizaciones, se puede añadir al sistema de polimerización una cantidad de disolvente orgánico además de la cantidad de disolvente orgánico que se puede usar para preparar la composición catalítica. El disolvente orgánico adicional puede ser el mismo o diferente del disolvente orgánico usado en la preparación de la composición catalítica. Se puede seleccionar un disolvente orgánico que sea inerte con respecto a la composición catalítica usada para catalizar la polimerización. Los disolventes hidrocarbonados de ejemplo se han expuesto antes. Cuando se usa un disolvente, la concentración de monómero que se va a polimerizar puede no estar limitada a un intervalo especial. Sin embargo, en una o más realizaciones, la concentración del monómero presente en el medio de polimerización al principio de la polimerización puede estar en el intervalo de ~3 a ~80% en peso, de ~5 a ~50% en peso, o de ~10 a ~30% en peso.

(La polimerización de dienos conjugados también se puede llevar a cabo mediante polimerización en masa, que se refiere a un entorno de polimerización en el que sustancialmente no se usan disolventes, sea en una fase líquida condensada o en una fase gaseosa. La polimerización de dienos conjugados también se puede llevar a cabo en un procedimiento discontinuo, un procedimiento continuo o un procedimiento semicontinuo).

Independientemente de si se usa un procedimiento discontinuo, continuo o semicontinuo, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente con agitación de moderada a enérgica en condiciones anaerobias proporcionadas por un gas protector inerte tal como N₂, Ar o He. La temperatura de polimerización puede variar ampliamente, aunque típicamente se usa una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 90°C; el calor se puede eliminar por enfriamiento externo y/o enfriamiento por evaporación del monómero o el disolvente. La presión de polimerización usada puede variar ampliamente, aunque típicamente se usa una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 MPa.

Los cis-1,4-polidienos resultantes del procedimiento de polimerización precedente tienen una estructura lineal de la cadena principal y presentan una buena resistencia en crudo y excelentes propiedades viscoelásticas. Se cree que la estructura lineal de la cadena principal proporciona mejores propiedades de tracción, mayor resistencia a la abrasión, menos pérdida de histéresis, y excepcional resistencia a la fatiga en compuestos de caucho. Por consiguiente, estos cis-1,4-polidienos son particularmente adecuados para usar para proporcionar componentes de neumáticos tales como flancos y bandas de rodadura.

Cuando se polimeriza 1,3-butadieno según el procedimiento anterior, el cis-1,4-polibutadieno en general tiene un peso molecular medio numérico (M_n), determinado por GPC usando patrones de poliestireno, de modo que una muestra inactivada presente una viscosidad Mooney de la goma (ML₄/100°C) de ~2 a ~150, más habitualmente de ~2,5 a ~125, incluso más habitualmente de ~5 a ~100, y lo más habitualmente de ~10 a ~75. Los valores de ejemplo de M_n están en el intervalo de ~5000 a ~200.000, habitualmente de ~25.000 a ~150.000, y típicamente de ~50.000 a ~125.000. La polidispersidad de estos polímeros en general está en el intervalo de ~1,5 a ~5,0, típicamente de ~2,0 a ~4,0.

Los polidienos resultantes pueden tener ventajosamente un contenido de enlace cis-1,4, de al menos ~60%, al menos aproximadamente ~75%, al menos aproximadamente ~90%, e incluso al menos aproximadamente ~95%, y un contenido de enlace 1,2 menor de ~7%, menor de ~5%, menor de ~2%, e incluso menor de ~1%.

Aunque una realización de ejemplo de este procedimiento implica la polimerización de 1,3-butadieno en cis-1,4-polibutadieno, se pueden polimerizar otros dienos conjugados tales como los expuestos antes, para dar polímeros con una microestructura predominantemente cis-1,4. Además, se pueden polimerizar dos o más dienos conjugados en copolímeros que tienen microestructura esencialmente cis-1,4.

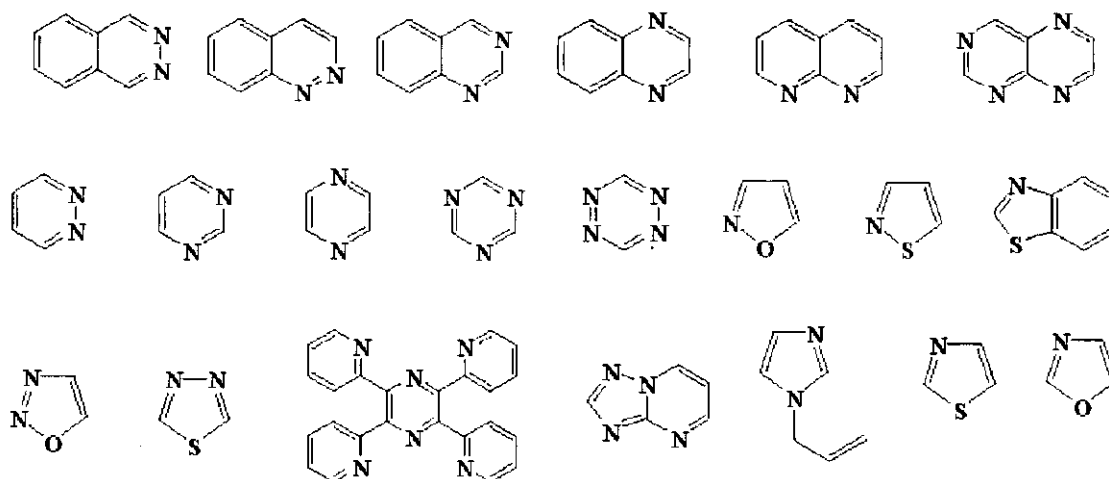
Independientemente del tipo particular de polimerización usada, después de haber alcanzado un grado de conversión deseado se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se va a reservar solo para polimerizaciones, la mezcla de reacción se puede retirar a un recipiente de postpolimerización para el procesamiento adicional. En este punto, la mezcla de reacción habitualmente se denomina un "cemento polimérico" debido a su concentración de polímero relativamente ancha.

Ambos procedimientos de polimerización descritos producen ventajosamente cadenas de polímero que tienen extremos reactivos (vivos o pseudovivos). Antes de ser inactivadas, las cadenas de polímero en el cemento polimérico pueden sufrir reacciones adicionales para así proporcionar grupo funcional terminal. Como se ha descrito antes, la funcionalización puede potenciar la interacción entre el polímero y las cargas en partículas en los compuestos de caucho, mejorando de esta forma las propiedades mecánicas y dinámicas de los vulcanizados resultantes.

En un aspecto, el polímero (independientemente del tipo) puede incluir un resto, preferiblemente unido directamente al polímero, que incluye un grupo amina y al menos otro grupo que contiene heteroátomo. Este polímero, en lo sucesivo denominado polímero funcionalizado, se puede proporcionar haciendo reaccionar un polímero con extremo activo con un compuesto que incluye un sistema anular que incluye al menos dos heteroátomos seleccionados de O, P, S y N y al menos un segmento $>C=N-$; el átomo de N del segmento puede constituir uno de los al menos dos heteroátomos. El sistema anular puede incluir dos o más segmentos $>C=N-$, que pueden estar en los mismos o diferentes anillos del sistema anular.

Cuando el sistema anular incluye más de un anillo, parte o todos los anillos pueden estar condensados o pueden estar unidos entre sí. Cada uno de los anillos incluye al menos alguna insaturación, y parte o todos los anillos pueden ser aromáticos. Parte o todos los anillos pueden ser de 5 ó 6 miembros.

Los ejemplos de compuestos que pueden proporcionar el grupo funcional deseado incluyen, pero no se limitan a, los que tienen las siguientes estructuras:



A partir de estas, el experto en la técnica puede prever ejemplos adicionales.

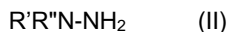
La reacción de este tipo de compuesto con un polímero con extremo activo se produce típicamente entre un átomo de C de la cadena de polímero y el átomo de C del doble enlace de un segmento $>C=N-$ del sistema anular. Cuando el compuesto incluye más de un segmento $>C=N-$, puede reaccionar más de una cadena de polímero y unirse al radical, produciendo una macromolécula de múltiples brazos. El número de brazos en dicha macromolécula y/o el porcentaje relativo de dichas macromoléculas se puede controlar variando la relación molar del compuesto funcionalizado a las cadenas de polímero con extremo reactivo. Este tipo de macromoléculas con múltiples brazos típicamente presenta resistencia a la fluencia en frío, lo que a menudo se traduce en características de almacenaje y procesamiento convenientes.

En otro aspecto, un polímero pseudovivo se puede proporcionar con un resto definido por la fórmula (I). Una forma conveniente de proporcionar dicho grupo al polímero es mediante la introducción de uno o más grupos funcionales hidrazina. Una técnica para proporcionar el grupo funcional hidrazina es hacer reaccionar un polímero pseudovivo, preferiblemente uno que implique un grado alto de enlaces 1,4, con una o más hidrazonas.

Hay varias hidrazonas disponibles en el comercio pero, si se desea o es necesario, se pueden formar por condensación de un aldehído o cetona con un compuesto que contiene un grupo $>N-NH_2$, típicamente en una relación molar 1:1 en un disolvente adecuado; típicamente son suficientes temperaturas moderadas (p. ej., de aproximadamente 10° a aproximadamente $60^\circ C$, a menudo de aproximadamente $20^\circ C$ a aproximadamente $50^\circ C$) para permitir la reacción casi completa en una cantidad de tiempo razonable (p. ej., algunas horas). El aislamiento y

la purificación de la hidrazona se pueden llevar a cabo por procedimientos convencionales tales como destilación a vacío, cromatografía en columna y similares.

Los compuestos que contienen un grupo $>N-NH_2$ incluyen los representados por la fórmula general

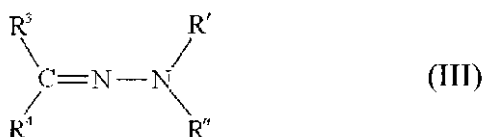


5 donde R' y R'' son como se han definido antes en relación con la fórmula (I). Los ejemplos de dichos materiales incluyen, pero sin limitar, 1,1-dimetilhidrazina, 1,1-dietilhidrazina, 1-metil-1-etilhidrazina, 1-metil-1-fenilhidrazina, etc., así como compuestos heterocíclicos sustituidos con amino tales como 1-aminopiperidina, 1-aminopiperazina, 1-amino-4-metilpiperazina, 1-aminopirrolidina, 1-aminohomopiperidina (es decir, N-aminohexametenimina), 1-aminopiridinio y similares, y piperidinas y piperazinas similares que incluyen sustitución en uno o más átomos de
10 carbono del anillo. En algunas realizaciones, se pueden preferir los compuestos heterocíclicos sustituidos con amino, en particular 1-aminopirrolidina, 1-aminopiperidina y 1-aminohomopiperidina.

La reacción de condensación usada para formar la hidrazona puede usar una cetona o un aldehído. La siguiente discusión se centra en aldehídos, pero el experto en la técnica puede extender fácilmente la enseñanza para proporcionar una lista similar de cetonas.

15 Los aldehídos que se pueden usar para formar hidrazonas útiles no están particularmente limitados desde una perspectiva de la estructura. Los ejemplos no limitantes de aldehídos potencialmente útiles incluyen formaldehído; alquilaldehídos tales como etanal (acetaldehído), propanal (propionaldehído), butanal (butiraldehído), pentanal (valeraldehído), hexanal (caproaldehído), heptanal, octanal, etc.; cicloalcanocarboxaldehídos tales como ciclopentanocarboxaldehído, ciclohexanocarboxaldehído, cicloheptanocarboxaldehído, ciclooctanocarboxaldehído, etc.; compuestos aromáticos con grupo funcional aldehído tales como benzaldehído y cualquiera de una variedad
20 de benzaldehídos sustituidos incluyendo, pero sin limitar, 2-, 3-, o 4-dimetilaminobenzaldehído; compuestos heterocíclicos con grupo funcional aldehído tales como 2-, 3-, o 4-piridinacarboxaldehído, 2- o 3-pirrolcarboxaldehído, 2- o 3-furaldehído, N-metilpirrol-2-carboxaldehído, y N-metilimidazol-2-carboxaldehído; y metalocenoaldehídos tales como ferrocenocarboxaldehído. En algunas realizaciones se pueden preferir las hidrazonas hechas a partir de alquilaldehídos, en particular propanal y butanal, y cicloalcanocarboxaldehídos, en particular ciclohexanocarboxaldehído.

Las hidrazonas de ejemplo se pueden describir por la fórmula general



30 donde R' y R'' son como se han definido antes en relación con la fórmula (I) y cada uno de R³ y R⁴ independientemente es H o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo, o alquinilo, sustituido o no sustituido, o R³ y R⁴ juntos forman un grupo alquileo, alquenienco, cicloalquileo, cicloalquenienco o arileno sustituido o no sustituido.

Las hidrazonas preferidas incluyen las que resultan de la condensación de un compuesto heterocíclico sustituido con amino, en particular 1-aminopiperidina, 1-aminopirrolidina, o 1-aminohomopiperidina, y un alquilaldehído, en particular (alquil C₂-C₆)-aldehídos tales como propanal y butanal, o un cicloalcanocarboxaldehído, en particular ciclohexanocarboxaldehído. Las hidrazonas representativas de esta clase son N-(ciclohexilmetiliden)-1-piperidinilamina y N-(benciliden)-(4-metil-1-piperazinil)amina.

Se puede proporcionar un radical hidrazona como resto terminal mediante funcionalización de un polímero antes de la inactivación, ventajosamente cuando está en el estado de cemento polimérico mencionado antes. Un método para
40 realizar esta funcionalización implica introducir en el cemento polimérico una o más hidrazonas y dejar que dicha o dichas hidrazonas reaccionen en el extremo pseudovivo del polímero. Se cree que el átomo de carbono del grupo $>C=N-N<$ de la hidrazona se añade a la cadena de polímero pseudovivo, lo cual produce, después de inactivación con un compuesto que contiene hidrógeno activo (p. ej., agua, un alcohol, un ácido, etc.), un resto terminal representado por la fórmula $-NH-NR'R''$ (fórmula I) donde R' y R'' son cada uno independientemente un grupo
45 (ciclo)alquilo, (ciclo)alqueno, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo, o alquinilo, sustituido o no sustituido, o juntos forman un grupo alquileo, alquenienco, cicloalquileo, cicloalquenienco o arileno sustituido o no sustituido. (En lo que antecede, las expresiones cicloalquileo y cicloalquenienco sustituido expresan restos heterocíclicos tales como morfina y sus derivados, N-alquil-piperazinas, piridinas, y similares). Un resto terminal de ejemplo es $-NH-Pip$ donde Pip representa el grupo funcional piperidinilo (que se puede proporcionar a partir de un compuesto de fórmula general (II) con R' y R'' juntos constituyendo un grupo alquileo de 5 carbonos). En algunas realizaciones, el proporcionar este grupo funcional a partir de una de las hidrazonas preferidas descritas previamente, puede dar como resultado
50 polímeros que presentan propiedades particularmente ventajosas, cuando se mezclan con, entre otros, cargas de refuerzo tales como negro de carbón.

Aunque sin duda no es necesario, un resto terminal tal como el representado por la fórmula (I) se puede convertir en un grupo funcional amina primaria mediante el uso de un agente de reducción tal como, p. ej., cualquiera de una variedad de metales (en particular cinc, en particular en condiciones ácidas) o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

5 Cualquiera de las reacciones de funcionalización anteriores se puede realizar relativamente rápido (de unos minutos a unas horas) a temperaturas moderadas (p. ej., de 0°C a 75°C).

Aunque típicamente no es necesario, se puede añadir un agente de inactivación al cemento polimérico para inactivar cualquier cadena de polímero reactiva residual y la composición catalítica. El agente de inactivación puede ser uno o más compuestos próticos tales como, por ejemplo, alcoholes, ácidos carboxílicos, ácidos inorgánicos, agua y similares. El polímero y el agente de inactivación se pueden agitar durante hasta aproximadamente 120 min a 10 temperaturas de ~25° a ~150°C.

Se puede añadir un antioxidante antes, con o después del agente de inactivación. La cantidad de antioxidante usada puede estar en el intervalo de ~0,2 a ~1% en peso del producto polimérico.

15 El polímero funcionalizado se puede aislar de la mezcla de polimerización por técnicas convencionales tales como secado en tambor, secado en extrusora, secado a vacío, o similares, que se pueden combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor de agua. Si se realiza la coagulación puede ser conveniente el secado en horno.

Antes del procesamiento, el caucho sintético almacenado (independientemente de la forma tal como, p. ej., lona, flexible, etc.) preferiblemente tiene resistencia a la fluencia, es decir, presenta una buena resistencia a la fluencia en frío. Sin embargo, cuando se mezcla o lamina con otros ingredientes durante la composición (como se discute en detalle a continuación) a temperaturas elevadas, la resistencia a la fluencia ya no es necesariamente conveniente, 20 es decir, una excesiva resistencia a la fluencia puede comprometer o dificultar la procesabilidad. Es conveniente un caucho sintético con un buen equilibrio de estas propiedades.

El polímero resultante se puede usar en un compuesto de material de banda rodadura o se puede mezclar con cualquier caucho de material de banda de rodadura usado convencionalmente incluyendo caucho natural y/o 25 cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, p. ej., uno o más homo e interpolímeros que incluyen solo unidades méricas derivadas de polieno (p. ej., poli(butadieno), poli(isopreno), y copolímeros que incorporan butadieno, isopreno, y similares), SBR, caucho butilo, neopreno, EPR, EPDM, caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho etileno/acrílico, EVA, cauchos de epíclorhidrina, cauchos de polietileno clorado, cauchos de polietileno clorosulfonado, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de tetrafluoroetileno/propileno y similares. Cuando un polímero o polímeros funcionalizados se mezclan con un caucho 30 o cauchos convencionales, las cantidades pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% del caucho total, con el o los cauchos convencionales completando el resto del caucho total. La cantidad mínima depende en gran medida del grado de reducción de histéresis deseado.

Se puede usar sílice amorfa (SiO_2) como una carga. Las sílices en general se clasifican como sílices hidratadas, de 35 procedimiento en húmedo, porque son producidas por una reacción química en agua, de la cual precipitan en forma de partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente en agregados, que a su vez se combinan con menos fuerza en aglomerados. La "sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tiene una capacidad sustancial de desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastómera.

La superficie específica da una medida fiable del carácter de refuerzo de las diferentes sílices; el método de Brunauer, Emmett y Teller ("BET") (descrito en *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309 et seq.) es un método reconocido 40 para determinar la superficie específica. La superficie específica BET de las sílices en general es menor de 450 m^2/g , y los intervalos útiles de superficie específica incluyen de aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m^2/g , de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m^2/g , y de aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m^2/g .

El pH de la carga de sílice en general es de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 o ligeramente superior, preferiblemente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8.

45 Algunas sílices disponibles en el comercio que se pueden usar incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233, y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pensilvania). Otros proveedores de sílices disponibles en el comercio incluyen Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey), y J.M. Huber Corp. (Edison, New Jersey).

50 La sílice se puede usar en la cantidad de ~1 a ~100 phr, preferiblemente en una cantidad de ~5 a ~80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad que pueden impartir dichas cargas.

Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de carbón incluyendo, pero sin limitar, negro de horno, negros de canal y negros de bujía. Más específicamente, los ejemplos de negros de carbón incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno de semirefuerzo, negros de canal de procesamiento 55 medio, negros de canal de procesamiento duro, negros de canal conductores, y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de estos. Se prefieren los negros de carbón que tienen una superficie específica (EMSA,

superficie específica por microscopía electrónica) de al menos ~20 m²/g, preferiblemente al menos ~35 m²/g; los valores de superficie específica se pueden determinar por el método de ASTM D-1765 usando la técnica de CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio). Los negros de carbón pueden estar en forma de pelets o como una masa floculante no peletizada, aunque se puede preferir la primera forma para usar en determinados mezcladores.

- 5 La cantidad de negro de carbón puede ser de hasta ~50 phr, siendo típica de ~5 a ~40 phr. Cuando se usa negro de carbón con sílice, la cantidad de sílice se puede reducir hasta tan bajo como ~1 phr; al disminuir la cantidad de sílice, se pueden usar menores cantidades de adyuvantes de procesamiento, más silano si lo hay.

- 10 Los compuestos elastómeros típicamente se cargan hasta una fracción de volumen, que es el volumen total de la o las cargas añadido dividido entre el volumen total del material elastómero, de ~25%; por consiguiente, las cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo, es decir, sílice y negro de carbón, son de ~30 a 100 phr.

Cuando se usa sílice como una carga de refuerzo, es habitual la adición de un agente de acoplamiento tal como un silano, para así asegurar una buena mezcla en, e interacción con, el o los elastómeros. En general, la cantidad de silano que se añade está en el intervalo entre ~4 y 20%, basado en el peso de la carga de sílice presente en el compuesto elastómero.

- 15 Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general A-T-Q, en la que A representa un grupo funcional capaz de unirse física y/o químicamente con un grupo en la superficie de la carga de sílice (p. ej., grupos silanol de superficie); T representa un enlace de grupo hidrocarbonado; y Q representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p. ej., mediante un enlace que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurados (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n° 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 llevan los grupos funcionales Q y A mencionados antes. Un ejemplo de agente de acoplamiento es el tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo].

- 25 Se puede usar la adición de un adyuvante de procesamiento para reducir la cantidad de silano usado. Véase, p. ej., la patente de EE.UU. n° 6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos y azúcares usados como adyuvantes de procesamiento. Las cargas adicionales útiles como adyuvantes de procesamiento incluyen, pero sin limitar, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado) y mica, así como cargas no minerales tales como urea y sulfato sódico. Se pueden usar cargas adicionales en una cantidad de hasta ~40 phr, típicamente hasta ~20 phr.

- 30 También se pueden usar otros aditivos de caucho tales como aceites de procesamiento, plastificantes, antioxidantes (p. ej., antioxidantes y antiozonizantes), agentes de curado y similares.

Todos los ingredientes se pueden mezclar usando equipamiento convencional tal como, p. ej., mezcladores Banbury o Brabender. Típicamente, la mezcla se produce en dos o más etapas. Durante la primera etapa (a menudo denominada etapa de mezcla madre) la mezcla se empieza típicamente a temperaturas de ~120° a ~130°C y aumentan hasta que se alcanza una temperatura de vertido, típicamente ~165°C.

- 35 Cuando una formulación incluye sílice, a menudo se usa una etapa separada de relaminado para la adición separada del o de los componentes de silano. Esta etapa se lleva a cabo a menudo a temperaturas similares, aunque a menudo ligeramente inferiores, que las usadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, subida de ~90°C a una temperatura de vertido de ~150°C.

- 40 Los compuestos de caucho reforzados convencionalmente se curan con ~0,2 a ~5 phr de uno o más agentes de vulcanización conocidos tales como, por ejemplo, sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Para una descripción general de los agentes de vulcanización adecuados, se dirige al lector interesado a una revisión como la proporcionada en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3d ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, pp. 365-468. Los agentes de vulcanización, aceleradores, etc., se añaden en una etapa de mezcla final. Para asegurar que el inicio de la vulcanización no se produce de forma prematura, esta etapa de mezcla a menudo se hace a temperaturas inferiores, p. ej., empezando de ~60° a ~65°C y no subiendo a más de ~105° a ~110°C.

- 45 Los siguientes ejemplos ilustrativos no limitantes proporcionan al lector las condiciones y materiales detallados que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención.

Ejemplos

- 50 En los ejemplos, se usaron para todas las preparaciones recipientes de vidrio secos sellados con recubrimientos de septo extraídos y tapones corona perforados, con purga de N₂ positiva. Los reactivos y materiales de partida disponibles en el comercio incluían los siguientes, todos los cuales se adquirieron en Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) y se usaron sin más purificación, salvo que se indique otra cosa en un ejemplo específico: ftalazina (98% de pureza), piridazina (98% de pureza), pirimidina (99% de pureza), y 1,3,5-triazina (97% de pureza).

- 55 Para los ejemplos 1-9, se usaron disolución de butadieno (en hexano), disolución de estireno (33% en hexano), hexano, n-butil-litio (1,60 M en hexano), 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (disolución 1,60 M en hexano, conservada

sobre CaH₂), y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT) en hexano.

Ejemplos 1-3

5 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,62 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,45 kg de disolución de butadieno (22,2% en peso en hexano). El reactor se cargó con 3,27 ml de n-butillitio, seguido de 1,0 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)-propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y después de ~27 minutos, la temperatura del lote alcanzó el máximo a ~61°C.

10 Después de ~30 min adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a recipientes de vidrio secos. Un control (ejemplo 1) se terminó con isopropanol. Otros dos se funcionalizaron con disolución de ftalazina (1,0 M en tolueno/THF), uno con una relación molar de agente de funcionalización a iniciador de 1:2 (ejemplo 2) y el otro con una relación molar de 1:1 (ejemplo 3). Los tres recipientes se pusieron en un baño a 50°C durante ~30 min.

Después, las muestras se inactivaron por adición de ~1,5 ml de isopropanol antes de la adición de 3 ml de disolución de antioxidante di-t-butil-p-cresol (2% en peso en hexano). Todas las muestras se coagularon en isopropanol que contenía BHT y se secaron en tambor.

Las propiedades de estos polímeros se resumen a continuación en la tabla 1.

15 Ejemplos 4-6

A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadieron 1,31 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,76 kg de disolución de butadieno (19,7% en peso en hexano). El reactor se cargó con 3,0 ml de n-butillitio, seguido de 1,1 ml de disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)-propano. La camisa del reactor se calentó a 50°C y después de ~25 minutos, la temperatura del lote alcanzó el máximo a ~64°C.

20 Después de ~30 min adicionales, el cemento polimérico se transfirió del reactor a recipientes de vidrio secos. Un control (ejemplo 4) se terminó con isopropanol. Otros dos se funcionalizaron con disolución de piridazina (1,0 M en tolueno), uno con una relación molar de agente de funcionalización a iniciador de 1:2 (ejemplo 5) y el otro con una relación molar de 1:1 (ejemplo 6). Los tres recipientes se pusieron en un baño a 50°C durante ~30 min.

25 Después, las muestras se inactivaron por adición de ~1,5 ml de isopropanol antes de la adición de 3 ml de disolución de antioxidante di-t-butil-p-cresol (2% en peso en hexano). Todas las muestras se coagularon en isopropanol que contenía BHT y se secaron en tambor.

Las propiedades de estos polímeros, junto con las de los ejemplos 1-3, se resumen a continuación, donde M_p representa el peso molecular máximo.

Tabla 1: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 1-6

	1	2	3	4	5	6
M _n (kg/mol)	125,0	126,9	126,6	136,5	170,4	137,2
M _w /M _n	1,04	1,04	1,05	1,05	1,20	1,05
M _p (kg/mol)	130,3	131,9	130,0	142,9	144,1	143,0
Tg (°C)	-37,9	-37,0	-38,1	-35,7	-36,3	-36,2
ML ₁₊₄ a 100°C	16,7	18,0	18,1	--	--	--
% de acoplamiento	--	--	--	0	38,1	0

30 Ejemplos 7-9

Los polímeros de los ejemplos 1-3 se usaron para hacer composiciones cargadas, usando la formulación mostrada en la tabla 2 (negro de carbón como la única carga en partículas), donde la *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenildiamina es un antioxidante y la *N*-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, 2,2'-ditiobisbenzotiazol y *N,N'*-difenilguanidina son aceleradores.

Tabla 2: Composición para vulcanizados, SBR

Mezcla madre	Cantidad (phr)
polímero sintetizado	100
negro de carbón (tipo N343)	50
cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenildiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite (bajo contenido de PCA)	10
Final	
azufre	1,5
ZnO	2,5
<i>N</i> - <i>t</i> -butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	0,5
<i>N,N'</i> -difetilguanidina	0,3
TOTAL	174,65

Los compuestos se curaron durante ~15 min a 171°C. Los resultados de los ensayos físicos de estos compuestos se muestran a continuación en la tabla 3.

5 Los resultados del ensayo físico de los vulcanizados hechos a partir de estos polímeros se resumen a continuación en la tabla 3. Para la línea de "Barrido de temperatura", la fila superior de datos son de mediciones a 0°C mientras que la línea inferior son de mediciones a 60°C.

10 Los valores de viscosidad Mooney (ML_{1+4}) se determinaron con un viscosímetro Mooney Alpha Technologies™ (husillo grande) usando un tiempo de calentamiento de 1 min y un tiempo de experimento de 4 min; las propiedades mecánicas de tracción se determinaron usando el procedimiento estándar descrito en el método ASTM-D412; los datos del efecto Payne ($\Delta G'$, es decir, la diferencia entre G' al 0,25% de deformación y al 14% de deformación) y de histéresis ($\tan \delta$) se obtuvieron de experimentos dinámicos realizados a 60°C y 10 Hz (barrido de deformación) y 2% de deformación y 10 Hz (barrido de temperatura). Con respecto a las propiedades de tracción, M_x es el módulo al X% de alargamiento, T_b es la resistencia a la tracción en la rotura, y E_b es el porcentaje de alargamiento en la rotura.

15 Los datos correspondientes al "índice de dispersión" (DI) se calcularon usando la ecuación $DI = 100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2H) + B]$, donde F es el número de picos de rugosidad/cm, H es la altura media de los picos de rugosidad, y A y B son constantes del método B de ASTM-D 2663-89. Los datos de contorno de F y H se adquirieron analizando muestras de cortes (~3,5 x 2 x 0,2 cm) con un perfilómetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island), usando el procedimiento descrito en el método C (de ASTM-D 2663-89), donde F es el número de picos de rugosidad/cm, H es la altura media de los picos de rugosidad, y A y B son constantes del método B de ASTM-D 2663-89. Los datos de contorno de F y H se adquirieron analizando muestras de cortes (~3,5 x 2 x 0,2 cm) con un perfilómetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, R.I.), usando el procedimiento descrito en el método C (de ASTM-D 2663-89).

20

Tabla 3: Propiedades del compuesto y vulcanizado

	7	8	9
Polímero sintético (nº de muestra)	1	2	3
DI	96,8	96,2	92,5
MDR2000 a 171°C (final)			
ML (kg-cm)	1,14	0,99	1,01
MH (kg-cm)	18,49	18,26	17,95
MH-ML (kg-cm)	17,35	17,27	16,94
t ₉₀ (min)	6,91	6,12	6,01
ML ₁₊₄ a 100°C (final)	56,4	59,2	63,2
Tracción a 23°C (final, sin curar)			
M ₅₀ (MPa)	1,74	1,88	1,80
M ₃₀₀ (MPa)	12,91	15,05	16,07
T _b (MPa)	19,6	20,3	22,6
E _b (%)	423	384	394
Tracción a 100°C (final, sin curar)			
M ₅₀ (MPa)	1,29	1,52	1,54
M ₂₀₀ (MPa)	6,20	7,62	7,88
T _b (MPa)	7,6	9,3	9,0
E _b (%)	233	230	217
Barrido de deformación (60°C, 10 Hz, final)			
G' a 5% de deformación (MPa)	2,976	2,296	2,118
G" a 5% de deformación (MPa)	0,661	0,327	0,233
tan δ a 5% de deformación	0,2223	0,1423	0,1102
ΔG'(MPa)	3,570	1,070	0,610
Barrido de temperatura (2% de deformación, 10 Hz, final)			
G' (MPa)	14,767	12,240	9,745
	5,715	4,986	4,181
G" (MPa)	5,703	4,851	3,796
	1,192	0,882	0,607
tan δ	0,3852	0,3934	0,3863
	0,2085	0,1768	0,1451
tan δ máximo	0,7940	0,8335	0,8999
T _g (°C)	-22,5	-22,9	-23,2

Aunque los datos de la tabla 3 tienen mucho interés, una línea de interés particular es el dato de tan δ de barrido de deformación a 60°C, donde se ve que los vulcanizados que usan interpolímeros de estireno/butadieno que tienen radicales ftalazina terminales (relación molar 1:1 con respecto al iniciador), presentan reducciones significativas (mayores de 50%) de tan δ comparado con un vulcanizado que usa SBR de control.

Ejemplo 10

Se preparó un catalizador preformado mezclando 8,08 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 1,66 g de disolución de 1,3-butadieno (20,6% en peso en hexano), 0,65 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 7,33 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano, y 1,40 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 min.

A un reactor equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1,38 kg de hexano, 3,08 kg de disolución de 1,3-butadieno (20,6% en peso en hexano), y el catalizador mencionado antes. La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 65°C y ~45 min después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente.

El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-

metilfenol y después se secó en tambor. Las propiedades de este polímero se resumen a continuación en la tabla 5.

Ejemplo 11

5 Se preparó un catalizador preformado mezclando 6,10 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 1,27 g de disolución de 1,3-butadieno (22,4% en peso en hexano), 0,49 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 5,53 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano, y 1,05 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 min.

10 A un reactor equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1,63 kg de hexano, 2,84 kg de disolución de 1,3-butadieno (22,4% en peso en hexano), y el catalizador mencionado antes. La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 65°C y ~72 min después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente.

El cemento polimérico resultante se coaguló y se secó en tambor de forma similar al polímero del ejemplo 10. Las propiedades de este polímero también se resumen en la tabla 5.

Ejemplos 12-13

15 A un reactor equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1,60 kg de hexano, 2,86 kg de disolución de 1,3-butadieno (22,2% en peso en hexano), y el catalizador preformado del ejemplo 10. La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 65°C y ~55 min después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente.

20 A un reactor equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1,60 kg de hexano, 2,86 kg de disolución de 1,3-butadieno (22,2% en peso en hexano), y el catalizador preformado del ejemplo 10. La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 65°C y ~55 min después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente.

Se transfirieron porciones del cemento polimérico resultante a botellas purgadas con N₂ y se funcionalizaron como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4

	Cantidad de cemento polimérico (g)	Compuesto funcionalizado (en tolueno)
Ejemplo 12	360	2,69 ml de pirimidina 0,561 M
Ejemplo 13	363	2,69 ml de 1,3,5-triazina 0,566 M

25 Las botellas se voltearon durante 30 min en un baño de agua mantenido a 65°C.

30 La mezcla resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en tambor. Las propiedades de los polímeros resultantes se resumen en la siguiente tabla. (Los valores de la viscosidad Mooney (ML₁₊₄) se determinaron con un viscosímetro Mooney Monsanto™ (husillo grande) usando un tiempo de calentamiento de 1 min y un tiempo de experimento de 4 min; los pesos moleculares se determinaron por GPC usando patrones de poliestireno; y los contenidos de enlaces 1,2, cis 1,4 y trans 1,4, se determinaron por análisis espectroscópico de IR).

Tabla 5: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 10-13

	10	11	12	13
M _n (kg/mol)	111,8	130,7	138,4	112,0
M _w /M _n	1,87	1,99	1,83	1,98
ML ₁₊₄ a 100°C	26,5	44,2	30,6	34,6
contenido de enlaces cis 1,4 (%)	94,4	95,0	94,4	94,4
contenido de enlaces trans 1,4 (%)	5,1	4,5	5,0	5,0
contenido de enlaces 1,2 (%)	0,5	0,5	0,6	0,6

Ejemplos 14-17

35 Los polímeros de los ejemplos 10-13 se usaron para hacer composiciones cargadas, usando la formulación mostrada en la tabla 6 (negro de carbón como única carga en partículas)

Tabla 6: Composición para vulcanizados, BR

	Cantidad (phr)
polímero sintetizado	80
poliisopreno	20
negro de carbón (tipo N339)	50
aceite nafténico	10
cera	2
antioxidante	1
ZnO	2,5
ácido esteárico	2
aceleradores	1,3
azufre	1,5
Total	170,3

Los valores de viscosidad Mooney (ML_{1+4}) para las composiciones cargadas se determinaron a 130°C usando un viscosímetro Mooney Alpha Technologies™ (husillo grande), usando un tiempo de calentamiento de 1 min y un tiempo de experimento de 4 min.

- 5 Los compuestos se curaron durante ~15 min a 171°C. Las propiedades mecánicas de tracción de los vulcanizados se determinaron usando el procedimiento estándar descrito en el método ASTM-D412, mientras que los datos del efecto Payne ($\Delta G'$, es decir, la diferencia entre G' al 0,1% de deformación y al 20% de deformación) y de histéresis ($\tan \delta$) se obtuvieron de experimentos dinámicos de barrido de deformación realizados a 50°C y 1 Hz.

Los resultados del ensayo de los compuestos y vulcanizados se proporcionan a continuación en la tabla 7.

10

Tabla 7: Propiedades del compuesto y vulcanizado

	Polímero (ej. nº)	ML_{1+4} a 130°C	T_b a 23°C (MPa)	E_b a 23°C (%)	$\Delta G'$ (MPa)	$\tan \delta$ a 3% de deformación
14	10	49,6	13,2	368	2,46	0,132
15	11	65,7	13,9	340	2,12	0,118
16	12	59,3	13,4	354	1,91	0,111
17	13	53,0	13,6	362	1,71	0,116

Los datos de la tabla 7 muestran, entre otros, que los vulcanizados que usan cis-1,4-polibutadienos funcionalizados (radicales pirimidina y 1,3,5-triazina en los ejemplos 16 y 17, respectivamente) presentan reducciones significativas en la $\tan \delta$ a 50°C (indicativo de reducciones en la histéresis) y menor $\Delta G'$ (indicativo de interacción potenciada entre el polímero y las partículas de negro de carbón) comparado con vulcanizados que usan polímeros de control de cis-1,4-polibutadieno sin modificar (ejemplos 14 y 15).

15

Ejemplo 18: Síntesis de cis-1,4-polibutadienos (sin modificar)

En un reactor equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1,403 kg de hexano y 3,083 kg de una disolución de 1,3-butadieno en hexano al 20,6% (en peso).

20

Se preparó un catalizador preformado mezclando 7,35 ml de metilaluminio 4,32 M en tolueno, 1,66 g de la disolución de butadieno anterior, 0,59 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 6,67 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano, y 1,27 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante ~15 min antes de cargarlo al reactor.

25

La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 65°C y ~53 min después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en tambor.

Ejemplo 19: Síntesis del segundo cis-1,4-polibutadieno (sin modificar)

Se repitió esencialmente el procedimiento del ejemplo 18 resumiéndose las cantidades de reaccionantes y componentes del catalizador usados en la siguiente tabla

Tabla 8

	Cantidades
Monómero y disolvente	
hexano	1,651 kg
1,3-butadieno al 22,4% (en peso) en hexano	2,835 kg
Ingredientes del catalizador	
metilaluminoxano 4,32 M en tolueno	6,10 ml
1,3-butadieno al 22,4% (en peso) en hexano	1,27 g
versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano	0,49 ml
hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano	5,53 ml
cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano	1,05 ml

Aproximadamente 72 min después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante se coaguló y se secó en tambor de forma similar al del ejemplo 18.

Las propiedades de los polímeros de control de los ejemplos 18 y 19 se resumen en la siguiente tabla 10.

5 Ejemplos 20 y 21: cis-1,4-polibutadienos modificados

Se repitió esencialmente el procedimiento de los ejemplos 18-19. Se añadieron al reactor 1,593 kg de hexano y 2,873 kg de una disolución de 1,3-butadieno al 22,1% (en peso) en hexano.

Se preparó un catalizador preformado y se envejeció como se expone en el ejemplo 18, con la excepción de que el componente de butadieno era 1,55 g de una disolución al 22,1% (en peso) en hexano.

10 La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 65°C y ~60 min después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente.

Se transfirieron porciones del cemento polimérico a dos botellas purgadas con N₂ y se hicieron reaccionar con diferentes compuestos de funcionalización. Los detalles se exponen en la siguiente tabla.

Tabla 9

	Cantidad de cemento polimérico	Cómo está funcionalizado
Ejemplo 20	427 g	1,79 ml de dimetilhidrazona del benzaldehído 1,00 M en hexano
Ejemplo 21	417 g	1,75 ml de N-benciliden-(4-metil-1-piperazinil)amina 1,00 M en tolueno

15 Se voltearon todas las botellas durante ~30 min en un baño de agua mantenido a 65°C. Se coaguló el contenido de cada botella con 3 litros de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en tambor.

Las propiedades de los polímeros preparados en los ejemplos 18-21 se exponen en forma de tabla a continuación. Los valores de viscosidad Mooney de la goma (ML₁₊₄) se determinaron con un viscosímetro Mooney Monsanto™ (husillo grande) usando un tiempo de calentamiento de 1 min y un tiempo de experimento de 4 min; los pesos moleculares se determinaron por GPC usando patrones de poliestireno; y los contenidos de enlaces 1,2, cis 1,4 y trans 1,4 se determinaron a partir de análisis espectroscópicos de IR.

20

Tabla 10: Propiedades de los polímeros de los ejemplos 18-21

	18	19	20	21
Mn (kg/mol)	116,9	130,7	121,2	105,5
M _w /M _n	1,86	1,99	1,81	1,95
ML ₁₊₄ de goma a 100°C	29,4	44,2	33,9	29,9
contenido de enlaces cis 1,4 (%)	94,5	95,0	94,7	94,7
contenido de enlaces trans 1,4 (%)	5,0	4,5	4,8	4,7
contenido de enlaces 1,2 (%)	0,5	0,5	0,5	0,6

Ejemplos 22-25: Preparación y ensayo de vulcanizados

Usando la formulación expuesta a continuación, se prepararon los compuestos cargados a partir de los polibutadienos de los ejemplos 18-21.

Tabla 11: Composición de compuestos cargados

Ingrediente	Cantidad (phr)
cis-1,4-polibutadieno sintetizado	80
poliisopreno	20
negro de carbón (tipo N339)	50
aceite nafténico	10
cera	2
antioxidante	1
ZnO	2,5
ácido esteárico	2
aceleradores	1,3
azufre	1,5
Total	170,3

- 5 Los valores de viscosidad Mooney (ML_{1+4}) se determinaron a 130°C con un viscosímetro Mooney Alpha Technologies™ (husillo grande) usando un tiempo de calentamiento de 1 min y un tiempo de experimento de 4 min.

- 10 Todos los compuestos se curaron durante ~15 min a 171°C. Las propiedades mecánicas de tracción de los vulcanizados se determinaron usando el procedimiento estándar descrito en el método ASTM-D412. Los datos del efecto Payne ($\Delta G'$) y de histéresis ($\tan \delta$) se obtuvieron de experimentos de barrido de deformación dinámicos realizados a 50°C y 1 Hz, con barrido de deformación de 0,1% a 20%; se considera que $\Delta G'$ es la diferencia entre G' al 0,1% de deformación y al 20% de deformación. Las propiedades físicas de estos vulcanizados se resumen a continuación en la tabla 12, donde T_b es la resistencia a la tracción en la rotura, y E_b es el porcentaje de alargamiento en la rotura, respectivamente.

Tabla 12: Propiedades físicas de los compuestos y vulcanizados

	Polímero (ej. nº)	Compuesto ML_{1+4} a 130°C	300% módulo a 23°C (MPa)	T_b a 23°C (MPa)	E_b a 23°C (%)	$\Delta G'$ (MPa)	$\tan \delta$ a 50°C, 3% de deformación
22	18	51,3	9,44	12,8	372	2,43	0,129
23	19	64,6	10,09	13,2	360	2,30	0,119
24	20	61,1	9,90	13,5	372	1,89	0,111
25	21	60,8	10,35	15,2	389	1,76	0,102

- 15 Los datos de la tabla 12 indican, entre otros, que los vulcanizados hechos con cis-1,4-polibutadienos funcionalizados con hidrazona (ejemplos 24-25) proporcionan, comparados con los hechos con cis-1,4-polibutadienos sin modificar (ejemplos 22-23), reducciones de la $\tan \delta$ a 50°C (indicativo de histéresis reducida) y $\Delta G'$ (indicativo de reducciones en el efecto Payne debido a la interacción potenciada entre el polímero y la carga de negro de carbón).

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para proporcionar un polímero que tiene grupo funcional terminal que comprende un grupo amino y al menos otro grupo que contiene heteroátomo, comprendiendo dicho método hacer reaccionar un polímero con extremo activo con un compuesto que comprende uno o más anillos aromáticos de 5 ó 6 miembros, comprendiendo al menos uno de dichos uno o más anillos aromáticos en su estructura de anillo al menos dos heteroátomos seleccionados de O, P, S y N, y comprendiendo además al menos un segmento $>C=N-$, en el que dicho polímero con extremo activo reacciona con el átomo de carbono de un segmento $>C=N-$, proporcionando así dicho polímero que tiene grupo funcional terminal.
- 5 2.- El método de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto comprende al menos dos átomos de N.
- 10 3.- El método de la reivindicación 2, en donde dicho compuesto comprende al menos dos segmentos $>C=N-$, estando opcionalmente dichos al menos dos segmentos $>C=N-$ en el mismo anillo aromático de 5 ó 6 miembros.
- 4.- El método de la reivindicación 3, que además comprende hacer reaccionar un segundo polímero con extremo activo con dicho compuesto.
- 15 5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho polímero comprende unidades méricas de polieno.
- 6.- Una macromolécula que comprende al menos una cadena de polímero, que comprende unidades méricas insaturadas y grupo funcional terminal, comprendiendo dicho grupo funcional terminal al menos un anillo de 5 ó 6 miembros que comprende, en su estructura de anillo, un grupo amina secundaria y al menos un heteroátomo adicional seleccionado de O, P, S y N.
- 20 7.- La macromolécula de la reivindicación 6, que comprende al menos dos cadenas de polímero.
- 8.- La macromolécula de la reivindicación 6, en donde dicho grupo funcional terminal comprende al menos dos átomos de N, estando opcionalmente dichos al menos dos átomos de N en el mismo anillo de 5 ó 6 miembros de dicha estructura de anillo.
- 25 9.- La macromolécula de la reivindicación 6, en donde dicho grupo funcional terminal comprende tres o más átomos de N, estando opcionalmente al menos uno de dichos tres o más átomos de N en un anillo de 5 ó 6 miembros, y estando opcionalmente al menos dos de dichos tres o más átomos de N en otro anillo de 5 ó 6 miembros.
- 10.- Una composición que comprende la macromolécula de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, y al menos un tipo de carga en partículas, vulcanizándose opcionalmente dicha composición.