(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 438 746**

(51) Int. CI.:

B60C 1/00	(2006.01)
C08L 7/02	(2006.01)
C08C 19/44	(2006.01)
C08L 19/00	(2006.01)
C08F 4/16	(2006.01)
C08F 4/48	(2006.01)
C08F 36/04	(2006.01)
C08K 3/00	(2006.01)
C08L 7/00	(2006.01)
C08L 15/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2010 E 10757336 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2475534**

(54) Título: **Composiciones y métodos para producir iniciadores de polimerización poliaminofuncionalizados y los correspondientes polímeros**

(30) Prioridad:

10.09.2009 US 241082 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.01.2014

(73) Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP

(72) Inventor/es:

SUZUKI, EIJU y
HOGAN, TERRENCE E.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Composiciones y métodos para producir iniciadores de polimerización poliaminofuncionalizados y los correspondientes polímeros

Antecedentes

1. Campo

Una o más realizaciones de la invención se refieren a iniciadores de polimerización poliaminofuncionalizados y polímeros producidos a partir de ahí.

2. Descripción de la técnica relacionada.

En estos últimos años, ha habido una creciente necesidad de reducir el consumo de combustible de los automóviles, impulsada en parte por el aumento de interés en cuestiones medioambientales. Una manera de hacer frente a dicha demanda ha sido reducir la resistencia a la rodadura de los neumáticos. Se han probado diversos métodos para reducir la resistencia a la rodadura de los neumáticos, incluyendo el uso de una variedad de aditivos del caucho. También, se sabe que la realización de composiciones de caucho sobre una superficie de carretera húmeda se puede mejorar en gran parte usando una carga inorgánica, tal como sílice o similares, junto con una carga de negro de carbón. De acuerdo con esto, se han desarrollado aditivos y polímeros con interacción aumentada con dichas cargas para uso en la fabricación de neumáticos. Sin embargo, aún se requieren mejoras.

Sumario

Una realización de la invención se refiere a un iniciador de la polimerización que comprende al menos dos grupos amina primaria protegidos, donde el iniciador de la polimerización comprende además al menos un metal seleccionado de metales alcalinos o alcalino-térreos y donde el metal no está situado en ninguno de los grupos amina primaria protegidos.

Otra realización de la invención se refiere a una composición que comprende un polímero que comprende al menos un resto de un iniciador de la polimerización, donde el iniciador de la polimerización comprende al menos dos grupos amina primaria protegidos.

Otra realización más de la invención se refiere a un método para preparar un polímero. El método de esta realización comprende combinar al menos un tipo de monómero con al menos un iniciador de la polimerización para formar de ese modo el polímero. El iniciador de la polimerización comprende al menos dos grupos amina primaria protegidos y el polímero comprende al menos un resto del iniciador de la polimerización.

Descripción detallada

Según una o más realizaciones de la presente invención, se proporciona un iniciador de la polimerización que comprende al menos dos grupos amina primaria protegidos y al menos un metal. Los iniciadores de la polimerización se pueden emplear en producir un polímero, que pueda contener al menos un resto del iniciador de la polimerización. Adicionalmente, dichos polímeros se pueden emplear como al menos una porción de un componente de caucho usado para formar una composición de caucho adecuada para uso en una variedad de aplicaciones, tales como, por ejemplo, fabricación de neumáticos.

Como se mencionó anteriormente, el iniciador de la polimerización puede comprender al menos dos grupos amina primaria protegidos. Como se usa en la presente memoria, el término "grupo amina primaria" indicará un grupo amino que tiene dos átomos de hidrógeno (es decir, R-NH_2). También, como se usa en la presente memoria, el término "grupo amina primaria protegido" indicará un grupo amina primaria que tiene uno o los dos de sus átomos de hidrógeno sustituidos con un grupo protector. El término "grupo protector," como se usa en la presente memoria, indicará un resto que inhibe la reacción de la amina primaria en las condiciones de la polimerización, pero es movible mediante un procedimiento de desprotección. En una o más realizaciones, el grupo protector puede ser adecuado para evitar la reacción de un grupo amina primaria protegido en las condiciones de polimerización aniónica viva.

En una o más realizaciones, el iniciador de la polimerización puede comprender al menos un grupo protector por grupo amina primaria protegido. En otras realizaciones, cada grupo amina primaria protegido en el iniciador de la polimerización puede comprender dos grupos protectores. Los grupos protectores adecuados pueden comprender un grupo sililo o un grupo silileno, sustituido o no sustituido. En una o más realizaciones, al menos una porción de los grupos sililo o silileno empleados puede ser grupos sililo o silileno. Adicionalmente, sustancialmente todos los grupos sililo o silileno pueden ser grupos sililo o silileno sustituidos. Dichos grupos sililo o silileno sustituidos pueden comprender uno o más grupos alquilo o arilo. Como se usa en la presente memoria, el término "alquilo" indicará un grupo univalente formado por eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo y puede incluir heteroátomos. Como se usa en la presente memoria, el término "arilo" indicará un grupo univalente formado por eliminación de un átomo de hidrógeno de un carbono del anillo en un areno (es decir, un hidrocarburo aromático mono- o policíclico) y puede incluir heteroátomos. Los grupos alquilo o arilo adecuados para uso en grupos sililo o

silileno sustituidos incluyen cualquier grupo alquilo o arilo C_1 a C_{20} sustituido o no sustituido. Adicionalmente, los grupos alquilo adecuados para uso pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. Ejemplos de sustituyentes alquilo adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo octilo, decilo, dodecilo, ciclopentilo y ciclohexilo. También, el grupo arilo puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo inferior en su anillo aromático, e incluye, por ejemplo, grupos fenilo, tolilo, xililo y naftilo. Ejemplos específicos de grupos sililo sustituidos adecuados para uso incluyen, pero no se limitan a, grupos trimetilsililo, trietilsililo, metildietilsililo, dimetiletilsililo y terc-butildimetilsililo. Ejemplos específicos de grupos silileno sustituidos incluyen, pero no se limitan a, grupos dimetilsilileno, metiletilsilileno y dietilsilileno.

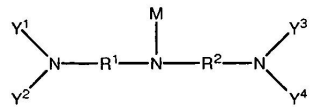
En una o más realizaciones, los grupos protectores adecuados para uso pueden estar unidos directamente o indirectamente entre sí para formar una estructura cíclica. Por ejemplo, dos átomos del sililo unidos directamente a la amina primaria protegida pueden estar unidos entre sí mediante un grupo alquileno o arileno de enlace. Como se usa en la presente memoria, el término "alquileno" indicará un grupo divalente formado por eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, las valencias libres del cual no están ocupadas en un doble enlace y pueden incluir heteroátomos. Como se usa en la presente memoria, el término "arileno" indicará un grupo divalente formado por eliminación de dos átomos de hidrógeno de un carbono del anillo en un areno (es decir, un hidrocarburo aromático mono- o policíclico) y puede incluir heteroátomos. Los grupos alquileno y arileno de enlace adecuados para uso incluyen cualquier grupo alquileno o arileno C_1 a C_{20} sustituido o no sustituido. Adicionalmente, los grupos alquileno adecuados para uso pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. En una o más realizaciones, los grupos de enlace pueden comprender un grupo alquileno C_1 a C_{12} de cadena lineal. En aún otras realizaciones, el grupo de enlace puede ser seleccionado del grupo que consiste en: 1, 2- etileno, 1, 3-n-propileno y 1, 4-n-butileno.

Como se mencionó anteriormente, el iniciador de la polimerización comprende al menos un metal. En diversas realizaciones, el metal del iniciador de la polimerización no está situado en ninguno de los grupos amina primaria protegidos ya mencionados. En una o más realizaciones, el metal puede estar situado en una posición en el iniciador de la polimerización que será el sitio de la polimerización inicial cuando se emplee el iniciador de la polimerización en una reacción de polimerización, tal como las que se discuten a continuación. Adicionalmente, el metal puede estar situado sobre un átomo de carbono, un átomo de silicio, un átomo de estaño o un átomo de nitrógeno. En una o más realizaciones, el metal puede estar situado en lugar del átomo de hidrógeno en un grupo amina secundaria en el iniciador de la polimerización. Como se usa en la presente memoria, el término grupo amina secundaria indicará un grupo amino que tiene sólo un átomo de hidrógeno (es decir, R_2-NH).

El metal del iniciador de la polimerización puede ser seleccionado de metales con una valencia en el intervalo de desde 1 a 4 o en el intervalo de desde 1 a 2. Adicionalmente, el metal del iniciador puede comprender un metal alcalino o un metal alcalino-térreo. Ejemplos de metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio. En una o más realizaciones, el metal del iniciador de la polimerización comprende litio.

En una o más realizaciones, el iniciador de la polimerización puede tener la siguiente estructura:

fórmula (I)



donde Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 pueden ser independientemente grupos protectores, tales como los discutidos anteriormente. En una o más realizaciones, cada uno de Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 puede ser un grupo sililo sustituido. Adicionalmente, cada uno de Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 puede ser un grupo sililo trialquilsustituido, tal como los descritos anteriormente como adecuados para uso como grupos protectores.

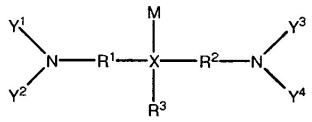
R^1 y R^2 de fórmula (I) pueden ser independientemente cualquier grupo alquileno o arileno sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 0 a 20 y pueden incluir heteroátomos. Adicionalmente, los grupos alquileno adecuados para uso como R^1 y R^2 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. Se debería observar que cuando R^1 y/o R^2 tienen un número de carbonos "0", entonces dicho grupo alquileno o arileno no está presente en realidad; así, los correspondientes átomos de nitrógeno adyacentes estarían directamente unidos entre sí. En una o más realizaciones, R^1 y R^2 pueden ser independientemente grupos alquileno C_1 a C_{12} de cadena lineal. Adicionalmente, R^1 y R^2 pueden ser independientemente grupos alquileno C_3 a C_9 de cadena lineal, saturados, no sustituidos. Ejemplos de grupos alquileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, nonametileno, decametileno y dodecametileno. Se debería observar que sin tener en cuenta la composición y la configuración de los grupos R^1 y R^2, los átomos de nitrógeno adyacentes mostrados en la fórmula (I) pueden estar unidos a cualquier átomo de carbono terminal o no terminal presente en los grupos R^1 y R^2. En una o más realizaciones, los átomos de nitrógeno adyacentes pueden estar unidos a átomos de carbono terminales correspondientes de los grupos R^1 y R^2. Adicionalmente, en diversas realizaciones, R^1 y R^2 pueden comprender

grupos alquileno o arileno con estructuras similares.

M en la fórmula (I) anterior puede ser cualquier metal descrito anteriormente como adecuado para uso en el iniciador de la polimerización. Por ejemplo, M puede ser un metal alcalino o un metal alcalino-térreo. En una o más realizaciones, M puede ser litio. Adicionalmente, en la fórmula (I), anterior, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, R^1 y/o R^2 pueden estar unidos entre sí directamente o indirectamente para formar una o más estructuras cíclicas.

En una o más realizaciones, el iniciador de la polimerización puede tener la siguiente estructura:

fórmula (II)



donde Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 pueden ser independientemente grupos protectores, tales como los discutidos anteriormente. En una o más realizaciones, cada uno de Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 puede ser un grupo sililo sustituido. Adicionalmente, cada uno de Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 puede ser un grupo sililo trialquilsustituido, tal como los descritos anteriormente como adecuados para uso como grupos protectores.

R^1 y R^2 de fórmula (II) pueden ser independientemente cualquier grupo alquileno o arileno sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 0 a 20 y pueden incluir heteroátomos. Adicionalmente, los grupos alquileno adecuados para uso como R^1 y R^2 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. Se debería observar que cuando R^1 y/o R^2 tienen un número de carbonos "0", entonces dicho grupo alquileno o arileno no está presente en realidad; así, los correspondientes átomos de nitrógeno y X adyacentes estarían directamente unidos entre sí. En una o más realizaciones, R^1 y R^2 pueden ser independientemente grupos alquileno C_1 a C_{12} de cadena lineal. Adicionalmente, R^1 y R^2 pueden ser independientemente grupos alquileno C_3 a C_9 de cadena lineal, no sustituidos, saturados. Ejemplos de grupos alquileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, nonametileno, decametileno y dodecametileno. Se debería observar que sin tener en cuenta la composición y configuración de los grupos R^1 y R^2, los átomos de nitrógeno y X adyacentes mostrados en la fórmula (II) pueden estar unidos a cualquier átomo de carbono terminal o no terminal presente en los grupos R^1 y R^2. En una o más realizaciones, los átomos de nitrógeno y X adyacentes pueden estar unidos a átomos de carbono terminales correspondientes de los grupos R^1 y R^2. Adicionalmente, en diversas realizaciones, R^1 y R^2 pueden comprender grupos alquileno o arileno con estructuras similares.

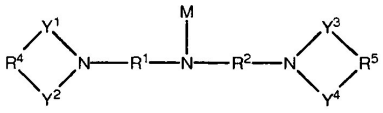
R^3 de fórmula (II) puede ser un átomo de hidrógeno o cualquier grupo alquilo o arilo sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 1 a 20. Adicionalmente, los grupos alquilo adecuados para uso como R^3 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. Grupos alquilo adecuados para uso como R^3 incluyen, pero no se limitan a, grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, vinilo, propenilo, alilo, hexenilo, octenilo, ciclopentenilo y ciclohexenilo.

Además, en diversas realizaciones, R^3 puede estar sustituido además con uno o más grupos amina primaria protegidos, tales como los discutidos anteriormente. En dichas realizaciones, el sustituyente R^3 puede tener una fórmula de:- R^3-NY_2, donde R^3 puede ser cualquier grupo alquileno o arileno sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 1 a 20, tal como los que se describieron anteriormente como adecuados para uso como cualquiera de R^1 o R^2 en la fórmula (II) y cada grupo Y puede ser independientemente cualquier grupo protector, tal como los que se describieron anteriormente como adecuados para uso como cualquiera de Y^1, Y^2, Y^3 o Y^4 en la fórmula (II).

M en la fórmula (II) anterior puede ser cualquier metal descrito anteriormente como adecuado para uso en el iniciador de la polimerización. Por ejemplo, M puede ser un metal alcalino o un metal alcalino-térreo. En una o más realizaciones, M puede ser litio. X en la fórmula (II) anterior puede ser cualquier átomo con una valencia de al menos 4. En una o más realizaciones, X puede ser seleccionado del grupo que consiste en carbono, silicio y estaño. Adicionalmente, en la fórmula (II), anterior, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, R^1, R^2 y/o R^3 pueden estar directamente o indirectamente unidos entre sí para formar una o más estructuras cíclicas.

En una o más realizaciones, el iniciador de la polimerización puede tener la siguiente estructura:

fórmula (III)



donde Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 pueden ser independientemente grupos silileno sustituidos o no sustituidos. En una o más realizaciones Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 pueden ser grupos silileno dialquilsustituidos. Sustituyentes alquilo adecuados para Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 incluyen cualquier grupo alquilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal, ramificado o cíclico C_1 a C_{20}, C_1 a C_{12} o C_1 a C_4. En una o más realizaciones, los sustituyentes alquilo para Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 pueden ser seleccionados independientemente de grupos alquilo saturados, no sustituidos, de cadena lineal C_1 a C_4. En una o más realizaciones, cada uno de Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 puede ser a dimetilsilileno.

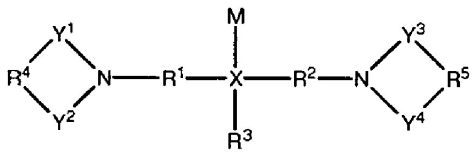
R^1 y R^2 de fórmula (III) pueden ser independientemente cualquier grupo alquileno o arileno sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 0 a 20 y pueden incluir heteroátomos. Adicionalmente, los grupos alquileno adecuados para uso como R^1 y R^2 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. Se debería observar que cuando R^1 y/o R^2 tienen un número de carbonos "0", entonces dicho grupo alquileno o arileno no está presente en realidad; así, los correspondientes átomos de nitrógeno adyacentes estarían directamente unidos entre sí. En una o más realizaciones, R^1 y R^2 pueden ser independientemente grupos alquileno C_1 a C_{12} de cadena lineal. Adicionalmente, R^1 y R^2 pueden ser independientemente grupos alquileno C_3 a C_9 de cadena lineal, no sustituidos, saturados. Ejemplos de grupos alquileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, nonametileno, decametileno y dodecametileno. Se debería observar que sin tener en cuenta la composición y configuración de los grupos R^1 y R^2, los átomos de nitrógeno adyacentes mostrados en la fórmula (III) pueden estar unidos a cualquier átomo de carbono terminal o no terminal presente en los grupos R^1 y R^2. En una o más realizaciones, los átomos de nitrógeno adyacentes pueden estar unidos a átomos de carbono terminales correspondientes de los grupos R^1 y R^2. Adicionalmente, en diversas realizaciones, R^1 y R^2 pueden comprender grupos alquileno o arileno con estructuras similares.

R^4 y R^5 de fórmula (III) pueden ser independientemente cualquier grupo alquileno o arileno sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 1 a 20 y pueden incluir heteroátomos. Adicionalmente, los grupos alquileno adecuados para uso como R^4 y R^5 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. En una o más realizaciones, R^4 y R^5 pueden ser independientemente grupos alquileno C_1 a C_{12} de cadena lineal. En una o más realizaciones, R^4 y R^5 pueden ser seleccionados independientemente del grupo que consiste en: 1, 2-etileno, 1, 3-n-propileno y 1, 4-n-butileno. Se debería observar que sin tener en cuenta la composición y configuración de los grupos R^4 y R^5, los grupos Y adyacentes mostrados en la fórmula (III) pueden estar unidos a cualquier átomo de carbono terminal o no terminal presente en los grupos R^4 y R^5. En una o más realizaciones, los grupos Y adyacentes pueden estar unidos a átomos de carbono terminales correspondientes de los grupos R^4 y R^5. Adicionalmente, en diversas realizaciones, R^4 y R^5 pueden comprender grupos alquileno o arileno con estructuras similares.

M en la fórmula (III) anterior puede ser cualquier metal descrito anteriormente como adecuado para uso en el iniciador de la polimerización. Por ejemplo, M puede ser un metal alcalino o un metal alcalino-térreo. En una o más realizaciones, M puede ser litio.

En una o más realizaciones, el iniciador de la polimerización puede tener la siguiente estructura:

fórmula (IV)



donde Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 pueden ser independientemente grupos silileno sustituidos o no sustituidos. En una o más realizaciones, Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 pueden ser grupos silileno dialquilsustituidos. Sustituyentes alquilo adecuados para Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 incluyen cualquier grupo alquilo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, lineal o ramificado C_1 a C_{20}, C_1 a C_{12} o C_1 a C_4. En una o más realizaciones, los sustituyentes alquilo para Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 pueden ser seleccionados independientemente de grupos alquilo saturados, no sustituidos, de cadena lineal C_1 a C_4. En una o más realizaciones, cada uno de Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 puede ser un dimetilsilileno.

R^1 y R^2 de fórmula (IV) pueden ser independientemente cualquier grupo alquileno o arileno sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 0 a 20 y pueden incluir heteroátomos. Adicionalmente, los grupos alquileno

adecuados para uso como R^1 y R^2 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. Se debería observar que cuando R^1 y/o R^2 tienen un número de carbonos "0", entonces dicho grupo alquileno o arileno no está presente en realidad; así, los correspondientes átomos de nitrógeno y X adyacentes estarían directamente unidos entre sí. En una o más realizaciones, R^1 y R^2 pueden ser independientemente grupos alquileno C_1 a C_{12} de cadena lineal. Adicionalmente, R^1 y R^2 pueden ser independientemente grupos alquileno C_3 a C_9 de cadena lineal, no sustituidos, saturados. Ejemplos de grupos alquileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, nonametileno, decametileno y dodecametileno. Se debería observar que sin tener en cuenta la composición y configuración de los grupos R^1 y R^2, los átomos de nitrógeno y X adyacentes mostrados en la fórmula (IV) pueden estar unidos a cualquier átomo de carbono terminal o no terminal presente en los grupos R^1 y R^2. En una o más realizaciones, los átomos de nitrógeno y X adyacentes pueden estar unidos a átomos de carbono terminales correspondientes de los grupos R^1 y R^2. Adicionalmente, en diversas realizaciones, R^1 y R^2 pueden comprender grupos alquileno o arileno con estructuras similares.

R^3 de fórmula (IV) puede ser un átomo de hidrógeno o cualquier grupo alquilo o arilo sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 1 a 20. Adicionalmente, los grupos alquilo adecuados para uso como R^3 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. Grupos alquilo adecuados para uso como R^3 incluyen, pero no se limitan a, grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo octilo, decilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, vinilo, propenilo, alilo, hexenilo, octenilo, ciclopentenilo y ciclohexenilo.

Además, en diversas realizaciones, R^3 puede estar sustituido además con uno o más grupos amina primaria protegidos, tales como los discutidos anteriormente. En dichas realizaciones, el sustituyente R^3 puede tener una fórmula de: $-R^3-NY_2$, donde R^3 puede ser cualquier grupo alquileno o arileno sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 1 a 20, tal como los descritos anteriormente como adecuados para uso como cualquiera de R^1 o R^2 en la fórmula (IV) y cada grupo Y puede ser independientemente cualquier grupo protector, tal como los descritos anteriormente como adecuados para uso como cualquiera de Y^1, Y^2, Y^3 o Y^4 en la fórmula (IV).

R^4 y R^5 de fórmula (IV) pueden ser independientemente cualquier grupo alquileno o arileno sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 1 a 20 y pueden incluir heteroátomos. Adicionalmente, los grupos alquileno adecuados para uso como R^4 y R^5 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. En una o más realizaciones, R^4 y R^5 pueden ser independientemente grupos alquileno C_1 a C_{12} de cadena lineal. En una o más realizaciones, R^4 y R^5 pueden ser independientemente seleccionados del grupo que consiste en: 1, 2-etileno, 1, 3-n-propileno y 1, 4-n-butileno. Se debería observar que sin tener en cuenta la composición y configuración de los grupos R^4 y R^5, los grupos Y adyacentes mostrados en la fórmula (IV) pueden estar unidos a cualquier átomo de carbono terminal o no terminal presente en los grupos R^4 y R^5. En una o más realizaciones, los grupos Y adyacentes pueden estar unidos a átomos de carbono terminales correspondientes de los grupos R^4 y R^5. Adicionalmente, en diversas realizaciones, R^4 y R^5 pueden comprender grupos alquileno o arileno con estructuras similares.

M en la fórmula (IV) anterior puede ser cualquier metal descrito anteriormente como adecuado para uso en el iniciador de la polimerización. Por ejemplo, M puede ser un metal alcalino o un metal alcalino-térreo. En una o más realizaciones, M puede ser litio. Adicionalmente, X en la fórmula (IV) anterior puede ser cualquier átomo con una valencia de al menos 4. En una o más realizaciones, X puede ser seleccionado del grupo que consiste en carbono, silicio y estaño.

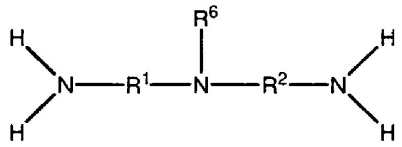
Ejemplos específicos de iniciadores de la polimerización que son adecuados para uso en una o más realizaciones incluyen, pero no se limitan a, bis(hexametilen)triamin-litio sililado, N-(3-aminopropil)-1, 3-propanodiamin-litio sililado, bis(tetrametilen)triamin-litio sililado, bis(pentametilen)triamin-litio sililado, bis(heptametilen)triamin-litio sililado, bis(octametilen)triamin-litio sililado, bis(nonametilen)triamin-litio sililado, 1, 8-diamino-4-azaoctano-litio sililado, 1, 9-diamino-4-azanonan-litio sililado, 1, 10-diamino-4-azadecan-litio sililado, 1, 10-diamino-5-azadecan-litio sililado, 1, 11-diamino-4-azaundecan-litio sililado, 1, 11-diamino-5-azaundecan-litio sililado, 1, 12-diamino-4-azadodecan-litio sililado, 1, 12-diamino-5-azadodecan-litio sililado, 1, 12-diamino-6-azadodecan-litio sililado, 1, 13-diamino-4-azatridecan-litio sililado, 1, 13-diamino-5-azatridecan-litio sililado, 1, 13-diamino-6-azatridecan-litio sililado, 4,4'-diamino-difenilamin-litio sililado, 4, 4'-di(aminometil)-difenilamin-litio sililado, 4, 4'-di(aminoetil)-difenilamin-litio sililado y 4, 4'-diamino-diciclohexilamin-litio sililado. En una o más realizaciones, el iniciador de la polimerización comprende bis(hexametilen)triamin-litio sililado.

El iniciador de la polimerización ya descrito se puede preparar por cualquier método conocido o descubierto en el futuro en la técnica. En una o más realizaciones, el iniciador de la polimerización ya descrito se puede preparar combinando inicialmente un precursor de iniciador de la polimerización con un agente de sililación para formar un precursor de iniciador de la polimerización sililado. En una o más realizaciones, el precursor de iniciador de la polimerización sililado resultante puede comprender al menos dos grupos amina primaria protegidos. Después, el precursor de iniciador de la polimerización sililado se puede combinar con un donador de metal para formar el iniciador de la polimerización ya descrito.

En una o más realizaciones, el precursor de iniciador de la polimerización ya mencionado puede comprender un

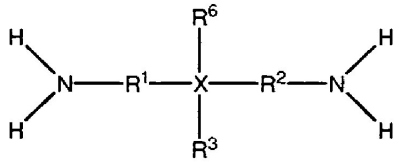
compuesto con al menos dos grupos amina primaria. Adicionalmente, el precursor de iniciador de la polimerización también puede comprender al menos un grupo amina secundaria o terciaria. En diversas realizaciones, el precursor de iniciador de la polimerización puede tener al menos una de las siguientes estructuras:

fórmula (V)



o

fórmula (VI)



donde R^1, R^2, R^3 y X pueden ser cada uno lo mismo como se describió anteriormente con referencia a las fórmulas (I) a (IV), dos o más de los cuales pueden estar directamente o indirectamente unidos juntos para formar una o más estructuras cíclicas. R^6 en las fórmulas (V) y (VI) puede ser un átomo de hidrógeno o cualquier grupo alquilo o arilo sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 1 a 20. Adicionalmente, los grupos alquilo adecuados para uso como R^6 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. Grupos alquilo adecuados para uso como R^6 incluyen, pero no se limitan a, grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo octilo, decilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, vinilo, propenilo, alilo, hexenilo, octenilo, ciclopentenilo y ciclohexenilo. En una o más realizaciones, R^6 puede ser un átomo de hidrógeno.

Ejemplos específicos de precursores de iniciadores de la polimerización que son adecuados para uso en una o más realizaciones incluyen, pero no se limitan a, bis(hexametilen)triamina, N-(3-aminopropil)-1, 3-propanodiamina, bis-(tetrametilen)triamina, bis-(pentametilen)triamina, bis(heptametilen)triamina, bis-(octametilen)triamina, bis-(nonametilen)triamina, 1, 8-diamino-4-azaoctano, 1, 9-diamino-4-azanonano, 1, 10-diamino-4-azadecano, 1, 10-diamino-5-azadecano, 1, 11-diamino-4-azaundecano, 1, 11-diamino- 5- azaundecano, 1, 12-diamino-4-azadodecano, 1, 12-diamino-5-azadodecano, 1, 12-diamino-6-azadodecano, 1, 13-diamino-4-azatridecano, 1, 13-diamino-5-azatridecano, 1, 13-diamino-6-azatridecano, 4, 4'-diamino-difenilamina, 4, 4'-di(aminometil)-difenilamina, 4, 4'-di(aminoetil)-difenilamina y 4, 4'-diamino-diciclohexilamina. En una o más realizaciones, el precursor de iniciador de la polimerización comprende bis(hexametilen)triamina.

El agente de sililación mencionado anteriormente puede ser cualquier compuesto que contenga silil- capaz de reaccionar con el precursor de iniciador de la polimerización descrito anteriormente en vez de uno o más grupos sililo sustituidos o no sustituidos en el precursor de iniciador de la polimerización. En una o más realizaciones, el agente de sililación puede ser capaz de reaccionar con el precursor de iniciador de la polimerización para poner uno o más grupos sililo sustituidos o no sustituidos en los grupos amina primaria del precursor de iniciador de la polimerización. En diversas realizaciones, el agente de sililación puede tener la siguiente estructura:

fórmula (VII) Y^5- A^1

o

fórmula (VIII) A^1- Y^5- R^7- Y^6- A^2

donde Y^5 e Y^6 pueden ser cada uno lo mismo como se describió anteriormente con referencia a cualquiera de Y^1, Y^2, Y^3 o Y^4 de las fórmulas (I) a (IV). En una o más realizaciones, Y^5 de fórmula (VII) puede ser un grupo sililo alquilsustituido y cada uno de Y^5 e Y^6 de las fórmulas (VIII) puede ser un grupo silileno alquilsustituido. Cada uno de A^1 y A^2 puede ser independientemente un átomo de halógeno, un grupo tioalquilo con un número de carbonos de desde 1 a 20, un grupo ciano o un grupo trifluorometilsulfonilo. En una o más realizaciones, A^1 y A^2 pueden ser átomos de halógeno, tales como cloro. R^7 de fórmula (VIII) puede ser cualquier grupo alquileno o arileno sustituido o no sustituido con un número de carbonos de desde 1 a 20 y puede incluir heteroátomos. Adicionalmente, los grupos alquileno adecuados para uso como R^7 pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden ser saturados o insaturados. En una o más realizaciones, R^7 puede ser un grupo alquileno C_1 a C_{12} de cadena lineal. Ejemplos de grupos alquileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno,

pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, nonametileno, decametileno y dodecametileno.

Ejemplos específicos de agentes de sililación que son adecuados para uso en una o más realizaciones incluyen, pero no se limitan a, clorotrimetilsilano, clorotrietilsilano, clorometildietilsilano, clorodimetiletilsilano, clorotriisopropilsilano, clorodimetilisopropilsilano, cloruro de dietilisopropilsililo, cloruro de terc-butildimetilsililo, 1, 2-bis(clorodimetilsilil)etano, clorotrifenilsilano, cloruro de terc-butildifenilsililo, 1, 3-bis(clorodimetilsilil)propano, 1, 4-bis (clorodimetilsilil)butano y 1, 2-bis(clorodimetilsilil)benceno. En una o más realizaciones, el agente de sililación comprende 1, 2-bis(clorodimetilsilil)etano, 1, 3-bis(clorodimetilsilil)propano, 1, 4-bis(clorodimetilsilil)butano, 1, 2-bis(clorodimetilsilil)benceno o mezclas de los mismos.

Como se mencionó anteriormente, se puede combinar un donador de metal con el precursor de iniciador de la polimerización sililado. El metal donador puede ser un compuesto de metal alcalino orgánico o un compuesto de metal alcalino-térreo orgánico. En una o más realizaciones, el donador de metal puede ser un compuesto organolítico. Los compuestos organolíticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-octil-litio, n-decil-litio, fenil-litio, 2-naftil-litio, 2-butil-fenil-litio, 4-fenil-butil-litio, ciclohexil-litio y ciclopentil-litio. En una o más realizaciones, el donador de metal puede ser seleccionado del grupo que consiste en: etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-octil-litio, n-decil-litio y mezclas de los mismos. En diversas realizaciones, el donador de metal comprende n-butil-litio.

En una o más realizaciones, el iniciador de la polimerización ya descrito se puede preparar combinando primero el precursor de iniciador de la polimerización ya descrito con el agente de sililación descrito anteriormente para formar un precursor de iniciador de la polimerización sililado. En una o más realizaciones, se puede emplear al menos 0,5, al menos 0,7 o al menos 1,0 mol de grupos sililo en el agente de sililación por 1 mol de protón de amina primaria activo (es decir, átomo de hidrógeno) incluido en el precursor de iniciador de la polimerización en esta etapa inicial. También, esta etapa inicial se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de al menos una porción del donador de metal. En una o más realizaciones, se puede emplear al menos 0,5, al menos 0,7 o al menos 1,0 mol del donador de metal por 1 mol del precursor de iniciador de la polimerización.

En la segunda etapa, el precursor de iniciador de la polimerización sililado se puede combinar con el donador de metal ya mencionado para formar el iniciador de la polimerización ya descrito. Adicionalmente, cuando el donador de metal se emplea en la etapa inicial, el donador de metal usado en la segunda etapa puede ser el mismo que, o diferente de, los usados en la etapa inicial. En una o más realizaciones, se pueden usar al menos 0,5, al menos 0,7 o al menos 1,0 mol del donador de metal por 1 mol del precursor de iniciador de la polimerización sililado.

Tanto la etapa inicial como la segunda etapa del procedimiento ya descrito se puede llevar a cabo en presencia de diversos disolventes y/o reactivos. Ejemplos de dichos disolventes y/o reactivos adecuados para uso en el procedimiento descrito anteriormente incluyen, pero no se limitan a, hexano, diclorometano, ciclohexano, benceno, tolueno y dietil éter. Adicionalmente, el iniciador de la polimerización se puede preparar en presencia de una o más bases de Lewis. Dichas bases de Lewis incluyen, pero no se limitan a, compuestos éter, tales como tetrahidrofurano o 2, 2-di(tetrahidrofuril)propano y compuestos de trialquilamina, tales como trietilamina o N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina. La preparación del iniciador de la polimerización se puede llevar a cabo en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno, argón o similares, a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente -20 a aproximadamente 80°C. En una o más realizaciones, la preparación del iniciador se puede llevar a cabo a temperatura ambiente.

Como se mencionó anteriormente, el iniciador de la polimerización ya descrito se puede emplear para producir un polímero que comprende al menos un resto de monómero procedente del iniciador de la polimerización. Como se usa en la presente memoria, el término "resto" indicará la porción restante de una molécula que se ha incorporado a una estructura molecular mayor, tal como, por ejemplo, por polimerización o reticulación.

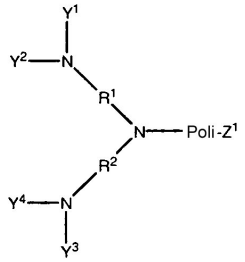
Los polímeros considerados pueden ser cualquier polímero que comprenda al menos un resto de monómero procedente del iniciador de la polimerización ya descrito. En una o más realizaciones, el resto del iniciador de la polimerización puede estar situado en el monómero terminal de partida del polímero. Adicionalmente, el resto del monómero terminal de partida puede comprender al menos dos grupos amina primaria colgantes protegidos o no protegidos. En una o más realizaciones, el monómero terminal de partida del polímero comprende al menos dos grupos amina primaria no protegidos. Adicionalmente, el polímero puede comprender uno o más enlaces C-C insaturados.

En una o más realizaciones, el polímero puede comprender una pluralidad de restos procedentes de un monómero de dieno conjugado. Como tal, en una o más realizaciones, el polímero puede ser un homopolímero de un monómero de dieno conjugado. Ejemplos de monómeros de dieno conjugado adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1, 3-butadieno, isopreno, 1, 3-pentadieno, 2, 3-dimetilbutadieno, 2- fenil-1, 3-butadieno y 1, 3-hexadieno. En una o más realizaciones, el monómero de dieno conjugado comprende 1, 3- butadieno y/o isopreno. Además, el polímero puede comprender una pluralidad de restos procedentes de un monómero vinílico aromático. Como tal, el polímero puede ser un copolímero de monómeros de dieno conjugado y monómeros vinílicos aromáticos. Ejemplos de monómeros vinílicos aromáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, estireno, α-metilestireno, 1-vinilnaftaleno, 3-viniltolueno, etilvinilbenceno, divinilbenceno, 4-ciclohexilestireno, 2, 4, 6,-trimetilestireno, 2-vinilpiridina y 4-

vinilpiridina. En una o más realizaciones, el monómero vinílico aromático comprende estireno. Adicionalmente, en una o más realizaciones, el polímero comprende un copolímero de estireno - butadieno.

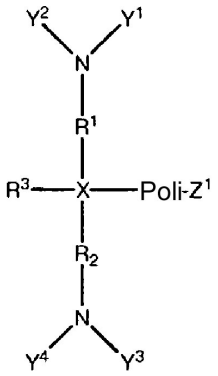
El polímero preparado empleando el iniciador de la polimerización ya descrito puede tener al menos una de las siguientes estructuras:

fórmula (IX)



o

fórmula (X)



donde R^1, R^2, R^3, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 y X pueden ser lo mismo como se describió anteriormente con referencia a R^1, R^2, R^3, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 y X de las fórmulas (I) a (IV). Adicionalmente, cualquiera de R^1, R^2, R^3, Y^1, Y^2, Y^3 y/o Y^4 pueden estar directamente o indirectamente unidos entre sí para formar una o más estructuras cíclicas.

En las estructuras de las fórmulas (IX) y (X), Poli puede ser un polímero que comprende una pluralidad de restos procedentes de un monómero de dieno conjugado y/o un monómero vinílico aromático. En una o más realizaciones, Poli puede ser un homopolímero de un monómero de dieno conjugado. En otras realizaciones, Poli puede ser un copolímero de un monómero de dieno conjugado y un monómero vinílico aromático. Los monómeros de dienos conjugados y vinílicos aromáticos adecuados incluyen los descritos anteriormente (por ej., 1, 3-butadieno, isopreno, estireno, etc.). En diversas realizaciones, Poli comprende un copolímero de estireno y butadieno. En las estructuras de las fórmulas (IX) y (X), Z^1 puede comprender un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, tal como los descritos anteriormente como adecuados para uso en el iniciador de la polimerización o un resto de un finalizador y/o modificador de la polimerización, tal como los descritos a continuación.

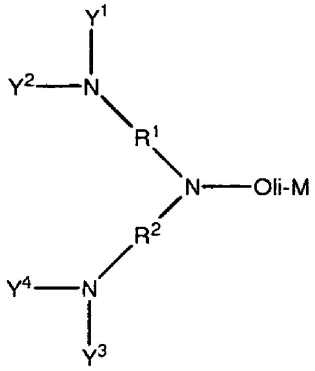
El polímero preparado empleando el iniciador de la polimerización ya descrito puede tener una viscosidad Mooney (ML_{1+4}, 100°C) en el intervalo de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 100 MU (por sus siglas en inglés) o en el intervalo de desde 10 a 80 MU. Adicionalmente, el polímero puede tener un peso molecular medio numérico (Mn) en el intervalo de desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 500.000 g/mol o en el intervalo de desde 25.000 a 250.000 g/mol.

El polímero descrito anteriormente se puede preparar empleando cualquier método de polimerización conocido o en el futuro descubierto en la técnica. Por ejemplo, se considera un primer método de polimerización donde se prepara inicialmente el iniciador de la polimerización ya descrito y se combina después con uno o más tipos de monómeros, tales como los descritos anteriormente. En realizaciones alternativas, se puede emplear un segundo método de polimerización donde se añade una pequeña porción de uno o más tipos de monómeros al iniciador de la polimerización preparado previamente formando de ese modo un oligómero, que se puede añadir después a la porción restante del monómero. En otras realizaciones más, se puede emplear un tercer método donde el iniciador de la polimerización se forma *in situ* mientras está presente con uno o más tipos de monómeros en un sistema de polimerización. Sin tener en cuenta qué método se emplea, la cantidad del iniciador de la polimerización usado

puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 mmoles por 100 g de monómero.

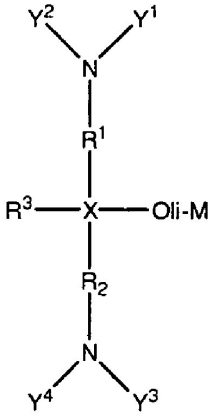
En el segundo método de polimerización mencionado anteriormente, el iniciador de la polimerización preparado como se mencionó previamente se puede añadir a una disolución que comprende uno o más tipos de monómeros para formar un polímero de bajo peso molecular (es decir, un oligómero) representado por cualquiera de las siguientes estructuras:

fórmula (XI)



o

fórmula (XII)



donde R^1, R^2, R^3, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4 y X pueden ser cada uno lo mismo como se describió anteriormente con referencia a las estructuras de las fórmulas (IX) y (X), M puede ser lo mismo que se describió anteriormente con referencia a las estructuras de las fórmulas (I) a (IV) y Oli representa un oligómero que tiene en el intervalo de desde aproximadamente 3 a aproximadamente 300 unidades de resto repetidas. Adicionalmente, cualquiera de R^1, R^2, R^3, Y^1, Y^2, Y^3 y/o Y^4 pueden estar directamente o indirectamente unidos entre sí para formar una o más estructuras cíclicas. El oligómero resultante se puede añadir entonces a una disolución incluyendo uno o más tipos de monómeros, como se discutió anteriormente, para obtener un polímero.

En el tercer método de polimerización mencionado anteriormente, el compuesto sililado formado en la etapa inicial en la preparación del iniciador de la polimerización (es decir, el precursor de iniciador de la polimerización sililado, discutido anteriormente) se puede añadir a una disolución que contiene uno o más tipos de monómeros junto con el donador de metal descrito anteriormente para obtener un polímero. El donador de metal y el precursor de iniciador de la polimerización sililado pueden ser sustancialmente como se describió anteriormente con referencia a métodos de preparación considerados para el iniciador de la polimerización.

El polímero, como se describió anteriormente, se puede producir por cualquiera de polimerización en disolución, polimerización en fase vapor o polimerización en masa. En una o más realizaciones, el polímero se puede preparar por polimerización en disolución. Adicionalmente, en una o más realizaciones, el polímero se puede preparar mediante polimerización aniónica viva. Cuando se produce el polímero por polimerización en disolución, el monómero se puede polimerizar, por ejemplo, en un disolvente hidrocarbonado que sea sustancialmente inactivo para la reacción de polimerización. Ejemplos de disolventes hidrocarbonados adecuados para uso incluyen, pero no se limitan a, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, ciclohexano, propeno, 1-buteno, isobuteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y mezclas de los mismos. En una o más realizaciones, se puede emplear hexano como un disolvente

durante la polimerización.

La producción del polímero descrito anteriormente también se puede llevar a cabo en presencia de un aleatorizador. El aleatorizador puede controlar la microestructura del polímero resultante y puede afectar al contenido en vinilo (es decir, restos de dieno conjugado en la configuración de adición 1, 2 ó 3, 4) del polímero resultante. El aleatorizador se puede añadir en cualquier fase arbitraria de la polimerización. Ejemplos de aleatorizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, dimetoxibenceno, tetrahidrofurano, dimetoxietano, dietilenglicol dibutil éter, dietilenglicol dimetil éter, ditetrahidrofurilpropano, trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N, N, N', N'- tetrametiletilendiamina, 1, 2-dipiperidinetano, terc-amilato de potasio, terc-butóxido de potasio, terc-amilato de sodio y mezclas de los mismos. La cantidad de aleatorizador empleada puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 moles por 1 mol del iniciador de la polimerización empleado.

Cuando el polímero descrito anteriormente se produce por polimerización en disolución, la concentración de monómero en la disolución puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso o en el intervalo de desde 10 a 30 por ciento en peso, basado en el peso total del sistema de polimerización. Por otra parte, cuando un monómero de dieno conjugado y un monómero vinílico aromático son empleados los dos durante la polimerización, el contenido en el compuesto vinílico aromático en la mezcla monomérica puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 3 a aproximadamente 50 por ciento en peso o en el intervalo de desde 4 a 45 por ciento en peso. También, el sistema de polimerización puede ser un sistema discontinuo o un sistema continuo.

Durante la producción del polímero descrito anteriormente, la temperatura de polimerización puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 0 a aproximadamente 150°C o en el intervalo de desde 20 a 130°C. También, la polimerización se puede llevar a cabo bajo una presión de generación, pero también se puede realizar bajo una presión que sea simplemente suficiente para mantener el monómero usado en sustancialmente una fase líquida. Cuando la reacción de polimerización se realiza bajo una presión mayor que la presión de generación, el sistema de reacción se puede presurizar con un gas inerte. Además, los materiales de partida usados en la polimerización, tales como monómero, iniciador de la polimerización y disolvente, se pueden emplear después de que se eliminen las sustancias que obstruyen la reacción, tales como agua, oxígeno, dióxido de carbono y compuestos protónicos.

Cuando se emplea una técnica de polimerización viva, se puede obtener un polímero vivo con un grupo funcional procedente del iniciador de la polimerización situado en su resto monomérico terminal de partida y una terminación activa de manera polimerizable en el extremo terminal opuesto (es decir, un polímero donde Z^1 de las fórmulas (IX) o (X) es un metal alcalino o un metal alcalino-térreo). En una o más realizaciones, la terminación activa de manera polimerizable se puede desactivar simplemente mediante un finalizador en un punto deseado de detención. Por ejemplo, se puede añadir un finalizador de la polimerización al sistema de polimerización. Ejemplos de finalizadores de la polimerización adecuados incluyen, pero no se limitan a, agua u otros compuestos que contienen un protón activo, tales como compuestos alcohólicos. Cuando se emplean dichos finalizadores de la polimerización, el resto monomérico terminal del final resultante puede ser un átomo de hidrógeno. Alternativamente, la terminación activa de manera polimerizable se puede modificar con un agente modificador para obtener un polímero con un resto monomérico terminal del final modificado con uno o más grupos funcionales deseados. Por ejemplo, se puede usar un compuesto reactivo de carbaniones como un agente modificador que contiene uno o más grupos funcionales deseados. En dicho caso, se puede obtener un polímero donde Z^1 de las fórmulas (IX) o (X) es un resto producido haciendo reaccionar la terminación activa de manera polimerizable del polímero con un compuesto reactivo de carbaniones.

El compuesto reactivo de carbaniones puede ser un compuesto incluyendo al menos uno de C=B (donde B representa un átomo de O, S o C) o un grupo epoxi como un sitio de reacción de carbaniones, junto con un grupo funcional que contiene nitrógeno, un compuesto que contiene silicio y/o un compuesto que contiene estaño. Ejemplos específicos de compuestos reactivos de carbaniones con al menos uno de C=B o un grupo epoxi y un grupo funcional que contiene nitrógeno incluyen, pero no se limitan a, 4-dimetilaminobenzofenona, 4-dietilaminobenzofenona, 4, 4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4, 4'-bis(dietilamino)benzofenona, 4-dimetilaminobenzaldehído, 4-dietilaminobenzaldehído, 1, 1-bis(4-dimetilaminofenil)etileno, 1, 1-bis(4-dietilaminofenil)etileno, 1, 1-dimetoxitrimetilamina, 4-dimetilaminobencilidenoanilina, N, N-dimetilformamida, N, N-dietilformamida, N, N-dimetilacetoamida, N, N-dietilacetoamida, 4-piridilamida, óxido de 4-piridil-etileno, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, diciclohexilcarbodiimida, ε-caprolactama, N-metil-ε-caprolactama, 1, 3-dimetil-2-imidazolidinona, N-metilpirrolidona, isocianato de fenilo, tioisocianato de fenilo, diisocianato y fenilmetano. En una o más realizaciones, el agente modificador puede ser seleccionado del grupo que consiste en: 4, 4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-vinilpiidina, 1, 3-dimetil-2-imidazolidinona y mezclas de los mismos.

Como se mencionó anteriormente, el agente modificador (es decir, el compuesto reactivo de carbaniones) puede comprender alternativamente un compuesto que contiene silicio y/o un compuesto que contiene estaño. En una o más realizaciones, dichos agentes modificadores pueden tener la fórmula:

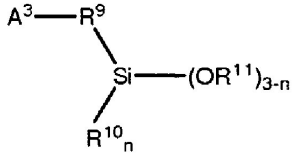
fórmula (XIII) $R^8{}_aZ^2X^2{}_b$

donde R^8 es seleccionado del grupo que consiste en: un grupo alquilo con un número de carbonos de desde 1 a 20,

un grupo cicloalquilo con un número de carbonos de desde 3 a 20, un grupo arilo con un número de carbonos de desde 6 a 20 y un grupo aralquilo con un número de carbonos de desde 7 a 20; donde Z^2 puede ser un átomo de estaño o silicio; donde X^2 puede ser un átomo de cloro o bromo y donde a es un número entero de desde 0 a 3 y b es un número entero de desde 1 a 4, con la condición de que a + b = 4. Ejemplos de agentes modificadores adecuados con la estructura de fórmula (XIII) incluyen, pero no se limitan a, tetracloruro de estaño, R^8SnCl_3, R^8SnCl_2 y $R^8{}_3SnCl$. En una o más realizaciones, el agente modificador comprende tetracloruro de estaño.

En una o más realizaciones, el agente modificador puede comprender un compuesto que contiene silicio con la siguiente estructura de alcoxisilano:

fórmula (XIV)



donde A^3 puede ser un grupo monovalente con al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en: (tio)epoxi, (tio)isocianato, (tio)cetona, (tio)aldehído, imina, amida, triéster del ácido isocianúrico, éster alquílico del ácido (tio)carboxílico, una sal de metal de ácido (tio)carboxílico, anhídrido carboxílico, un haluro de ácido carboxílico, éster dialquílico de ácido carbónico, amina terciaria cíclica, amina terciaria no cíclica, nitrilo, piridina, sulfuro, polisulfuro, una sal de metal alcalino de amina, una sal de amina de metal alcalino-térreo, grupos silazano y disilazano; R^9 puede ser un enlace sencillo o un grupo alquileno inactivo divalente; R^{10} y R^{11} pueden ser independientemente grupos alquilo con números de carbono de desde 1 a 20 o grupos arilo que tienen números de carbono de desde 6 a 18; n puede ser un número entero de desde 0 a 2; cuando n es mayor que 1, los grupos OR^{11} pueden ser lo mismo o diferentes entre sí y no está incluido un protón activo y sal de onio en la molécula.

En el grupo funcional A^3 de la fórmula (XIV), la imina puede incluir cetimina, aldimina y amidina; el éster de ácido (tio)carboxílico puede incluir un éster de un ácido carboxílico insaturado, tal como acrilato o metacrilato; la amina terciaria no cíclica incluye aminas aromáticas N,N-disustituidas, tales como anilina N,N-disustituida y la amina terciaria cíclica puede incluir (tio)éter como una parte del anillo. Como el metal de una sal de metal de ácido (tio)carboxílico, se pueden emplear metales alcalinos, metales alcalino-térreos, Al, Sn o Zn. Además, el grupo funcional en A^3 puede ser una sal de metal alcalino de una amina, una sal de metal alcalino-térreo de una amina, silazano o disilazano.

Como el grupo alquileno inerte divalente, R^9 puede comprender un grupo alquileno con un número de carbonos de desde 1 a 20. El grupo alquileno puede ser lineal, ramificado o cíclico y puede ser saturado o insaturado. En una o más realizaciones, el grupo alquileno de R^9 puede ser una cadena lineal. Ejemplos de grupos alquileno adecuados para uso como R^9 incluyen, pero no se limitan a, grupos metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, octametileno, decametileno y dodecametileno.

R^{10} y R^{11} de fórmula (XIV) pueden comprender independientemente grupos alquilo con número de carbono de desde 1 a 20, grupos alquenilo con números de carbono de desde 2 a 20, grupos arilo con números de carbono de desde 6 a 18 y/o grupos aralquilo con números de carbono de desde 7 a 18. Los grupos alquilo y grupos alquenilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos e incluyen, por ejemplo, grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, vinilo, propenilo, alilo, hexenilo, octenilo, ciclopentenilo y ciclohexenilo. También, los grupos arilo, si hay, pueden tener un sustituyente en el anillo aromático, tal como grupo alquilo inferior e incluyen, por ejemplo, grupos fenilo, tolilo, xililo y naftilo. Además, los grupos aralquilo, si hay, pueden tener un sustituyente en el anillo aromático, tal como un grupo alquilo inferior e incluye, por ejemplo, grupos bencilo, fenetilo y naftilmetilo.

En el compuesto de alcoxisilano de fórmula (XIV), ejemplos de compuestos de alcoxisilano con un grupo (tio)epoxi incluyen, pero no se limitan a, 2-glicidoxietiltrimetoxisilano, 2-glicidoxietiltrietoxisilano, (2-glicidoxietil)metildimetoxisilano, 3-alicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrietoxisilano, (3-glicidoxipropil)metildimetoxisilano, 2-(3, 4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3, 4-epoxiciclohexil)etiltrietoxisilano, 2-(3, 4-epoxiciclohexil)etil(metil)dimetoxisilano y compuestos obtenidos reemplazando el grupo epoxi en estos compuestos con un grupo tioepoxi. En una o más realizaciones, el agente modificador mencionado anteriormente puede comprender 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y/o 3-glicidoxipropiltrietoxisilano.

Ejemplos de grupo imina - que contienen compuestos de alcoxisilano con la estructura de fórmula (XIV) incluyen, pero no se limitan a, N-(1, 3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(1-metiletiliden)-3(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-etiliden-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(4-N, N-dimetilaminobencilideno)-3-(tnetoxisilil)-1-propanoamina, N-(ciclohexiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, así como tuimetoxisilil-compuestos, metildimetoxisilil-compuestos, etildietoxisilil-compuestos, metildimetoxisilil-compuestos y etildimetoxisilil-compuestos que corresponden a estos trietoxisilil-compuestos. En una o más

realizaciones, el agente modificador mencionado anteriormente puede comprender N-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina y/o N-(1, 3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina.

Ejemplos de grupo imina (amidina) - que contienen compuestos de alcoxisilano con la estructura de fórmula (XIV) incluyen, pero no se limitan a, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4, 5-dihidroimidazol, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-4, 5-dihidroimidazol, N-(3-trietoxisililpropil)-4, 5-dihidroimidazol, N-(3-isopropoxisililpropil)-4, 5-dihidroimidazol y N-(3-metildietoxisililpropil)-4, 5-dihidroimidazol. En una o más realizaciones, el agente modificador mencionado anteriormente puede comprender N-(3-trietoxisililpropil)-4, 5-dihidroimidazol.

Ejemplos de grupo éster de ácido carboxílico - que contienen compuestos de alcoxisilano con la estructura de fórmula (XIV) incluyen, pero no se limitan a, 3-metacriloiloxipropiltrietoxisilano, 3-metacriloiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloiloxipropilmetildietoxisilano y 3-metacriloiloxipropiltriisopropoxisilano. En una o más realizaciones, el agente modificador mencionado anteriormente puede comprender 3-metacriloiloxipropiltrimetoxisilano.

Ejemplos de grupo isocianato - que contienen compuestos de alcoxisilano con la estructura de fórmula (XIV) incluyen, pero no se limitan a, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrietoxisilano, 3-isocianatopropilmetildietoxisilano y 3-isocianatopropiltriisopropoxisilano. En una o más realizaciones, el agente modificador mencionado anteriormente puede comprender 3-isocianatopropiltrietoxisilano.

Ejemplos de grupo anhídrido carboxílico - que contienen compuestos de alcoxisilano con la estructura de fórmula (XIV) incluyen, pero no se limitan a, anhídrido de ácido 3-trietoxisililpropilsuccínico, anhídrido de ácido 3-trimetoxisililpropilsuccínico y anhídrido de ácido 3-metildietoxisililpropilsuccínico. En una o más realizaciones, el agente modificador mencionado anteriormente puede comprender anhídrido de ácido 3-trietoxisililpropilsuccínico.

Ejemplos de compuestos de alcoxisilano con un grupo amina terciaria cíclica y la estructura de fórmula (XIV) incluyen, pero no se limitan a, 3-(1-hexametilenimino)propil(trietoxi)silano, 3-(1-hexametilenimino)propil(trimetoxi)silano, (1-hexametilenimino)metil(trimetoxi)silano, (1-hexametilenimino)metil(trietoxi)silano, 2-(1-hexametilenimino)etil(trietoxi)silano, 2-(1-hexametilenimino)etil(trimetoxi)silano, 3-(1-pirrolidinil)propil(trietoxi)silano, 3-(1-pirrolidinil)propil(trimetoxi)silano, 3-(1-heptametilenimino)propil(trietoxi)silano, 3-(1-dodecametilenimino)propil(trietoxi)silano, 3-(1-hexametilenimino)propil(dietoxi)metilsilano, 3-(1-hexametilenimino)propil(dietoxi)etilsilano y 3-[10-(trietoxisilil)decil]4-oxazolina. En una o más realizaciones, el agente modificador mencionado anteriormente puede comprender 3-(1-hexametilenimino)propil(trietoxi)silano y/o (1-hexametilenimino)metil(trimetoxi)silano.

Ejemplos de grupos amina terciaria no cíclica - que contienen compuestos de alcoxisilano con la estructura de fórmula (XIV) incluyen, pero no se limitan a, 3-dimetilaminopropil(trietoxi)silano, 3-dimetilaminopropil(trimetoxi)silano, 3-dietilaminopropil(trietoxi)silano, 3-dietilaminopropil(trimetoxi)silano, 2-dimetilaminoetil(tri-etoxi)silano, 2-dimetilaminoetil(trimetoxi)silano, 3-dimetilaminopropil(dietoxi)metilsilano y 3-dibutilaminopropil(trietoxi)silano. En una o más realizaciones, el agente modificador mencionado anteriormente puede comprender 3-dietilaminopropil(trietoxi)silano y/o 3-dimetilaminopropil(trietoxi)silano.

Ejemplos de grupo disilazano - que contienen compuestos de alcoxisilano con la estructura de fórmula (XIV) incluyen, pero no se limitan a, N, N-bis(trimetilsilil)-3-aminopropil(trietioxi)silano, N, N-bis(trimetilsilil)-3-aminopropil(trimetoxi)silano, N, N-bis(trimetilsilil)-3-aminopropil(dietoxi)metilsilano y N, N-bis(trimetilsilil)-3-aminopropil(dimetoxi)metilsilano.

Otros compuestos adecuados de alcoxisilano con la estructura de fórmula (XIV) incluyen, pero no se limitan a, 2-(trimetoxisililetil)piridina, 2-(trietoxisililetil)piridina y 2-cianoetiltrietoxisilano. Adicionalmente, se puede usar cualquiera de los ejemplos anteriores de compuestos de alcoxisilano de fórmula (XIV) solo o en combinaciones de dos o más. También, se puede usar un condensado parcial del compuesto de alcoxisilano.

En una o más realizaciones, el agente modificador puede comprender un compuesto que contiene silicio que tiene la siguiente estructura:

fórmula (XV) $R^{12}{}_p$- Si- $(OR^{13})_{4-p}$

donde R^{12} y R^{13} pueden ser lo mismo que se mencionó anteriormente para R^{10} y R^{11} de fórmula (XIV), respectivamente; p es un número entero de desde 0 a 2 y cuando está presente más de un grupo OR^{13}, dichos grupos pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Ejemplos de compuestos de alcoxisilano adecuados con la estructura de fórmula (XV) incluyen, pero no se limitan a, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetraisopropoxisilano, tetra-n-butoxisilano, tetraisobutoxisilano, tetra-sec-butoxisilano, tetra-terc-butoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltripropoxisilano, metiltriisopropoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, propiltrietoxisilano, butiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, dimetildimetoxisilano, metilfenildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, divinildimetoxisilano y divinildietoxisilano. En una o más realizaciones, el agente modificador mencionado anteriormente puede comprender tetraetoxisilano.

Los compuestos de alcoxisilano de fórmula (XV) se pueden usar solos o en una combinación de dos o más. También, se puede usar un condensado parcial del compuesto de alcoxisilano.

En una o más realizaciones, la reacción de modificación de la terminación activa de manera polimerizable con el agente modificador descrito anteriormente se puede llevar a cabo por una reacción en disolución. Dicha disolución también puede incluir un monómero usado durante la polimerización. Disolventes adecuados incluyen los descritos anteriormente con referencia a disolventes adecuados para uso durante la polimerización. También, el sistema de reacción de la reacción de modificación no está limitado en particular y puede ser un sistema discontinuo o un sistema continuo.

En diversas realizaciones, el polímero modificado resultante se puede modificar además en un grupo amina primaria activo del resto monomérico terminal de partida con al menos un compuesto de isocianato seleccionado de compuestos con un grupo isocianato y condensados de los mismos. Una reacción de modificación del resto monomérico terminal de partida con un compuesto de isocianato se puede llevar a cabo mediante una reacción en disolución y el monómero usado en la polimerización también puede estar incluido en dicha disolución. Por otra parte, en una realización más, no se incorpora ningún compuesto con un protón activo a la disolución de la reacción distinto del polímero con el grupo amina primaria activo. También, como la terminación activa de manera polimerizable es inerte al grupo isocianato, Z^1 de las fórmulas (IX) o (X) puede ser un resto producido reaccionando con el compuesto reactivo de carbaniones, tal como un finalizador de la polimerización o un agente modificador discutido anteriormente. Además, el sistema de reacción de la reacción de modificación en el resto monomérico terminal de partida no está limitado en particular y puede ser un sistema discontinuo o un sistema continuo.

Como se mencionó anteriormente, los polímeros preparados empleando el iniciador de la polimerización ya descrito pueden comprender un resto procedente del iniciador de la polimerización. Así, el polímero resultante puede comprender inicialmente un resto del iniciador de la polimerización que retenga los grupos amina primaria protegidos descritos anteriormente. De acuerdo con esto, en una o más realizaciones, el polímero resultante puede experimentar uno o más procedimientos de desprotección para proporcionar un polímero con uno o más grupos amina primaria no protegidos. Se puede emplear cualquier procedimiento de desprotección conocido o descubierto en el futuro en la técnica que elimine al menos una porción de los grupos protectores descritos anteriormente y proporcione un polímero con al menos uno o al menos dos grupos amina primaria no protegidos. Por ejemplo, el tratamiento del polímero con fluoruro de tetra-n-butilamonio se puede emplear para la desprotección de los grupos amina primaria protegidos. En diversas realizaciones, se puede emplear un método que emplee arrastre de vapor (por ej., durante desolventización del polímero), tratamiento con un medio ácido (por ej., adición de HCl acuoso, HCl en alcohol o una mezcla de ambos), coagulación con un alcohol o hidrogenación. Se debería observar, sin embargo, que se puede desear la retención de la insaturación en los polímeros resultantes; de acuerdo con esto, no se emplea hidrogenación en algunas realizaciones. Así, en una o más realizaciones, el polímero resultante puede experimentar desprotección mediante arrastre de vapor, tratamiento con un medio ácido o coagulación con un alcohol. Por lo tanto, en una o más realizaciones, se proporciona un polímero con al menos dos grupos amina primaria no protegidos y una pluralidad de dobles enlaces C-C.

Cuando se emplea tratamiento con un medio ácido como un procedimiento de desprotección, se puede emplear cualquier medio ácido conocido o descubierto en el futuro. Ejemplos de medios ácidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácidos carboxílicos de cadena corta, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico; ácidos grasos con una longitud de la cadena carbonada de al menos 6, tales como ácido esteárico, ácido palmítico y ácido oleico; ácidos grasos superiores, tales como ácidos grasos C_6 a C_{50} y ácidos halogenados, tales como ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico. En una o más realizaciones, el polímero inicial puede experimentar desprotección mediante contacto con ácido esteárico.

Como se mencionó anteriormente, los polímeros preparados empleando el iniciador de la polimerización ya descrito se pueden incluir como al menos una porción del componente de caucho en composiciones de caucho. Adicionalmente, los polímeros modificados preparados empleando el iniciador de la polimerización ya descrito y modificado después de eso también se pueden incluir como al menos una porción del componente de caucho en composiciones de caucho. En cualquier caso, el contenido del polímero y/o polímero modificado en el componente de caucho puede estar en una cantidad de al menos 5 por ciento en peso, al menos 10 por ciento en peso, al menos 20 por ciento en peso, al menos 25 por ciento en peso o al menos 50 por ciento en peso basado en el peso total del componente de caucho en la composición de caucho. En las composiciones de caucho según ciertas realizaciones de la invención (por sus siglas en inglés), el caucho natural ("NR"), copolímeros de estireno y butadieno no modificados u otros copolímeros de estireno y butadieno modificados ("SBR"), caucho de polibutadieno ("BR"), caucho de poliisopreno ("IR"), caucho de butilo ("IIR") y copolímero de etileno y propileno también se pueden usar como una porción del componente de caucho además del polímero descrito anteriormente y/o polímero modificado. En una o más realizaciones, el componente de caucho de la composición de caucho comprende adicionalmente caucho natural. Además, estos tipos de caucho se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más.

La composición de caucho también puede contener azufre como un agente de vulcanización (es decir, un agente de reticulación). Así, en una o más realizaciones, la composición de caucho puede ser reticulable con azufre. La reticulación de la composición de caucho con azufre puede proporcionar la composición con resistencia adecuada para uso en artículos de caucho, tales como, por ejemplo, neumáticos y cinturones.

En una o más realizaciones, la composición de caucho también puede contener negro de carbón y/o una carga inorgánica. El negro de carbón y/o la carga inorgánica se pueden mezclar en una cantidad total en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 100 partes en peso por 100 partes del componente de caucho (partes por cien de caucho o "pcc") como una carga. Como el negro de carbón se pueden emplear, los tipos FEF, SRF, HAF, ISAF y SAF. En una o más realizaciones, el negro de carbón comprende los tipos HAF, ISAF y/o SAF.

La carga inorgánica mencionada anteriormente puede comprender sílice y/o un compuesto inorgánico representado por la siguiente fórmula:

fórmula (XVI) $wM^2xSiO_yzH_2O$

donde M^2 puede ser un metal seleccionado del grupo que consiste en: aluminio, magnesio, titanio, calcio y circonio, un óxido o hidróxido de dicho metal, un hidrato del mismo o al menos un carbonato de estos metales y cada uno de w, x, y y z es un número entero de desde 1 a 5, un número entero de desde 0 a 10, un número entero de desde 2 a 5 y un número entero de desde 0 a 10, respectivamente. Cuando x y z son 0 en la fórmula (XVI), el compuesto inorgánico puede ser al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: aluminio, magnesio, titanio, calcio y circonio o un óxido de metal o hidróxido de metal del mismo.

Ejemplos de compuestos inorgánicos con la estructura de fórmula (XVI) incluyen: alúmina (Al_2O_3), tal como γ-alúmina o α-alúmina; alúmina monohidratada ($Al_2O_3.H_2O$), tal como boehmita o diáspora; hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$], tal como gibbsita o bayerita; carbonato de aluminio [$Al_2(CO_3)_3$]; hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$]; óxido de magnesio (MgO); carbonato de magnesio ($MgCO_3$); talco ($3MgO.4SiO_2.H_2O$); atapulgita ($5MgO.8SiO_2.9H_2O$); blanco de titanio (TiO_2); negro de titanio (TiO_{2n-1}); óxido de calcio (CaO); hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$]; óxido de aluminio y magnesio ($MgO.Al_2O_3$); arcilla ($Al_2O_3.2SiO_2$); caolín ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$); pirofilita ($Al_2O_3.4SiO_2.H_2O$); bentonita ($Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$); silicatos de aluminio (por ej., Al_2SiO_5 y $Al_4.3SiO_4.5H_2O$); silicatos de magnesio (por ej., Mg_2SiO_4 y $MgSiO_3$); silicato de calcio (Ca_2SiO_4); silicato de aluminio y calcio ($Al_2O_3.CaO.2SiO_2$); silicato de magnesio y calcio ($CaMgSiO_4$); carbonato de calcio ($CaCO_3$); óxido de circonio (ZrO_2); hidróxido de circonio [$ZrO(OH)_2.nH_2O$]; carbonato de circonio [$Zr(CO_3)_2$] y aluminosilicatos cristalinos incluyendo un hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo que corrigen, cargas electrónicas, tales como diversas zeolitas.

En una o más realizaciones, la carga inorgánica puede comprender sílice, incluyendo sílice húmeda o sílice seca. En diversas realizaciones, la carga inorgánica comprende sílice húmeda. La cantidad de sílice mezclada en la composición de caucho mencionada anteriormente puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 10 a 100 pcc.

Además, en una o más realizaciones, la composición de caucho puede comprender un ácido graso como un ingrediente de mezcla. Dichos ácidos grasos pueden ser un ácido graso con al menos 6 átomos de carbono, un ácido graso C_6 a C_{22} o un ácido graso superior, tal como un ácido graso C_{23} a C_{50}. En una o más realizaciones, el ácido graso empleado comprende ácido esteárico. Como se mencionó anteriormente, el polímero preparado inicialmente empleando el iniciador de la polimerización ya descrito puede comprender grupos amina primaria protegidos que pueden experimentar un procedimiento de desprotección, donde dicho procedimiento de desprotección puede comprender tratamiento con un medio ácido. En una o más realizaciones, el polímero descrito anteriormente puede experimentar desprotección mediante contacto con un ácido graso empleado durante la formación de una composición de caucho. Por ejemplo, el ácido esteárico empleado como un componente en la composición de caucho puede actuar desprotegiendo al menos una porción de los grupos amina protegidos presentes en el componente polimérico de la composición de caucho. En una o más realizaciones, el ácido graso puede actuar proporcionando un polímero preparado usando el iniciador de la polimerización ya descrito con al menos dos grupos amina primaria no protegidos.

Además del componente de caucho anterior, agente de reticulación y carga, la composición de caucho se puede mezclar con otros aditivos empleados en la industria del caucho. Por ejemplo, se puede emplear uno o más antioxidantes, agentes de ablandamiento, agentes de acoplamiento de silano, acelerantes de la vulcanización y/o activadores de los acelerantes en la composición de caucho. La composición de caucho se puede producir mezclando el componente de caucho, incluyendo al menos el polímero opcionalmente modificado preparado con el iniciador de la polimerización ya descrito, con diversos aditivos y después moliéndolos, calentándolos y extruyéndolos.

En una o más realizaciones, la composición de caucho resultante puede tener una viscosidad Mooney (ML_1+_4, 100°C) en el intervalo de desde aproximadamente 20 a aproximadamente 150 MU o en el intervalo de desde 40 a 100 MU. La composición de caucho se puede usar en artículos de caucho tales como neumáticos, cinturones y similares. En una o más realizaciones, la composición de caucho se emplea en diversos miembros de caucho en un neumático, tales como una banda de rodadura de neumático.

Esta invención se puede ilustrar además por los siguientes ejemplos de diversas realizaciones de la misma, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen simplemente para fines de ilustración y no se desea que limiten el alcance de la invención a menos que se indique específicamente de otro modo.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Síntesis de iniciador de BHMT-Li sililado.

A una disolución de bis(hexametilen)triamina ("BHMT") (8,8 g, 40,8 mmoles) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA; Producto Nº 421960) y trietilamina (23,3 ml, 167,3 mmoles) en diclorometano (100 ml) se añadió una disolución de 1, 2-bis(clorodimetilsilil)etano (18,0 g, 83,7 mmoles) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA; Producto Nº 267880) en diclorometano (100 ml) gota a gota durante un periodo de 30 minutos. Se agitó después la mezcla resultante vigorosamente a temperatura ambiente durante 18 horas. Después se eliminó el disolvente a presión reducida a aproximadamente 1,3 kPa (10 mm de Hg) durante un periodo de 3 horas. Se añadió hexano (50 ml) después al residuo y se filtró por un filtro de vidrio. A continuación, se secó el líquido filtrado a vacío para proporcionar BHMT sililada como un aceite amarillo pálido. Este producto se usó sin más purificación.

Después de eso, se cargaron los siguientes ingredientes en un frasco purgado con nitrógeno, seco, con una capacidad de 200 ml, que estaba provisto de un cierre de corona: BHMT sililada como se preparó anteriormente (0,78 g, 1,56 mmoles), hexano anhidro (10,0 ml) y n-butil-litio (2,2 mmoles, 1,38 ml de disolución 1,6 M en hexano). Esta disolución se preparó justo antes de uso en polimerización, descrito a continuación y se estimó que era aproximadamente 0,19 M en BHMT- Li sililado.

Ejemplo 2 - Síntesis de iniciador de APPD-Li sililado

A una disolución de N-(3-aminopropil)-1, 3-propanodiamina ("APPD") (9,3 g, 70,7 mmoles) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA; Producto Nº I1006) y trietilamina (40,4 ml, 290,0 mmoles) en diclorometano (200 ml) se añadió una disolución de 1, 2-bis(clorodimetilsilil)etano (31,2 g, 145,0 mmoles) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA; Producto Nº 267880) en diclorometano (200 ml) gota a gota durante un periodo de 30 minutos. Se agitó después la mezcla resultante vigorosamente a temperatura ambiente durante 18 horas. Después se eliminó el disolvente a presión reducida de aproximadamente 1,3 kPa (10 mm de Hg) durante un periodo de 3 horas. Se añadió hexano (50 ml) después al residuo y se filtró por un filtro de vidrio. A continuación, se secó el líquido filtrado a vacío para proporcionar APPD sililada como un aceite amarillo pálido. Este producto se usó sin más purificación.

Después de eso, se cargaron los siguientes ingredientes en un frasco purgado con nitrógeno, seco, con una capacidad de 200 ml, que estaba provisto de un cierre de corona: APPD sililada como se preparó anteriormente (0,65 g, 1,56 mmoles), hexano anhidro (3,0 ml) y n-butil-litio (3,0 mmol, 1,87 ml de disolución 1,6 M en hexano). Esta disolución se preparó justo antes de uso en polimerización, descrito a continuación y se estimó que era aproximadamente 0,61 M en APPD- Li sililado.

Ejemplo 3 - Síntesis de iniciador de nPPDA-Li sililado.

A una disolución de N-propil-1, 3-diaminopropano ("nPPDA") (40 ml, 0,29 moles) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA; Producto Nº 308153) y trietilamina (88,8 ml, 0,64 moles) en diclorometano (250 ml) se añadió una disolución de 1, 2-bis(clorodimetilsilil)etano (68,6 g, 0,32 mmoles) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA; Producto Nº 267880) en diclorometano (250 ml) gota a gota durante un periodo de 30 minutos. Se agitó la mezcla resultante vigorosamente a temperatura ambiente durante 18 horas. Después se eliminó el disolvente a presión reducida de aproximadamente 1,3 kPa (10 mm de Hg) durante un periodo de 3 horas. Se añadió hexano (100 ml) después al residuo y se filtró por un filtro de vidrio. Se secó el líquido filtrado a vacío para proporcionar nPPDA sililado como un aceite amarillo pálido. Este producto se usó sin más purificación.

Después, se cargaron los siguientes ingredientes en un frasco purgado con nitrógeno, seco, con una capacidad de 200 ml, que estaba provisto de un cierre de corona: nPPDA sililado como se preparó anterior (0,40 g, 1,56 mmoles), hexano anhidro (4,0 ml) y n-butil-litio (2,7 mmol, 1,70 ml de disolución 1,6 M en hexano). Esta disolución se preparó justo antes de uso en polimerización, descrito a continuación y se estimó que era aproximadamente 0,48 M en nPPDA- Li sililado.

Ejemplo 4 - Polimerización de Polímero BHMT-SBR

Se preparó una muestra de caucho de estireno y butadieno ("SBR") empleando el iniciador de BHMT- Li sililado preparado en el Ejemplo 1 según el siguiente procedimiento. Un frasco purgado con nitrógeno, seco, con una capacidad de 750 ml, que estaba provisto de un cierre de corona, se cargó con 56 g de 1, 3-butadieno, 14 g de estireno y 230 g de hexano anhidro. Después se inyectaron 4,0 ml de la disolución de BHMT- Li sililada preparada en el Ejemplo 1 y 0,15 ml de una disolución 1,6 M de 2,2-bis(tetrahidrofuril)propano en hexano por el cierre del frasco. Se puso el frasco en un baño de agua rotatorio a 50°C y se dejó polimerizar durante un periodo de 90 minutos. Se enfrió rápidamente el cemento de polímero resultante con 2 ml de 2- propanol que contenía 16,7 por ciento en peso de di-terc-butil-p-cresol. Se secó el cemento sobre un secador de tambor para proporcionar la muestra de polímero de caucho de BHMT- estireno- butadieno ("BHMT- SBR"). Algunas de las propiedades físicas del polímero BHMT- SBR resultante (ID del Polímero "A") se resumen en la Tabla 1, a continuación.

Ejemplo 5 - Polimerización de Polímero APPD-SBR

Se preparó una muestra de SBR empleando el iniciador de APPD-Li sililado preparado en el Ejemplo 2 empleando el mismo procedimiento seguido en el Ejemplo 4, excepto que se usó 1,0 ml de disolución de APPD-Li sililado

preparada en el Ejemplo 2 en vez de la disolución de BHMT-Li sililado. Algunas de las propiedades físicas del polímero APPD-SBR resultante (ID del Polímero "B") se resumen en la Tabla 1, a continuación.

Ejemplo 6 - Polimerización de Polímero nPPDA-SBR

Se preparó una muestra de SBR empleando el iniciador de nPPDA-Li sililado preparado en el Ejemplo 3 empleando el mismo procedimiento seguido en el Ejemplo 4, excepto que se usaron 1,6 ml de disolución de nPPDA-Li sililado preparada en el Ejemplo 3 en vez de la disolución de BHMT-Li sililado. Algunas de las propiedades físicas del polímero nPPDA-SBR resultante (ID del Polímero "C") se resumen en la Tabla 1, a continuación.

Ejemplo 7 - Polimerización de Polímero BHMT-SBR-DMI

Se llenó un reactor de tipo autoclave de 18,9 l, agitado, purgado con nitrógeno, con 317 g de estireno anhidro, 1, 270 g de 1, 3-butadieno y 7,384 g de hexano anhidro. Se calentó la mezcla y se mantuvo a 50°C, después se cargó BHMT sililada como se preparó en el Ejemplo 1 (7,94 g, 15,9 mmoles), 2, 2-bis(tetrahidrofuril)propano (3,27 ml, disolución 1,6 M en hexano) y n-butil-litio (9,92 ml, disolución 1,6 M en hexano) por un puerto de inyección del reactor en el orden dado. Se dejó continuar la polimerización durante 60 minutos. Después de eso, se recogió una muestra de cemento de 380 g por un puerto de aguja en el fondo del reactor y se puso en un frasco purgado con nitrógeno, seco, con una capacidad de 750 ml, que estaba provisto de un cierre de corona.

A continuación, se cargó 1, 3-dimetil-2-imidazolidinona ("DMI") (0,065 ml, 0,60 mmoles) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA; Producto Nº 40727) en el frasco que contenía la muestra de cemento. Se puso el frasco en un baño de agua rotatorio a 50ºC donde se dejó transcurrir la reacción de terminación durante 30 minutos. Se enfrió rápidamente el cemento polimérico resultante con 2 ml de 2-propanol que contenían 16,7 por ciento en peso de di-terc-butil-p-cresol. Se secó el cemento resultante sobre un secador de tambor para proporcionar una muestra de polímero seco. Algunas de las propiedades físicas del polímero resultante (ID del Polímero "D") se resumen en la Tabla 1, a continuación.

Ejemplo 8 - Polimerización de Polímero SBR Comparativo.

Se llenó un reactor de tipo autoclave de 18,9 l, agitado, purgado con nitrógeno, con 317 g de estireno anhidro, 1, 270 g de 1, 3-butadieno y 7,384 g de hexano anhidro. Se calentó la mezcla y se mantuvo a 50°C, después se cargó 2, 2-bis(tetrahidrofuril)propano (2,98 ml, disolución 1,6 M en hexano) y n-butil-litio (9,02 ml, disolución 1,6 M en hexano) por un puerto de inyección del reactor en el orden dado. Después se dejó continuar la polimerización durante 60 minutos, se dejó gotear el contenido completo del reactor en 2-propanol que contenía aproximadamente 1 por ciento en peso de di-terc-butil-p-cresol. Se secó después el cemento coagulado sobre un secador de tambor para proporcionar una muestra de polímero seco. Algunas de las propiedades físicas del polímero resultante (ID del Polímero “E”) se resumen en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1 – Propiedades Físicas de los Polímeros A-E

Ejemplo	ID del Polímero	Mn (kg/mol)	PDI (Mp/Mn)	Viscosidad Mooney (MU)
4	A	137,1	1,10	26,8
5	B	134,7	1,15	29,1
6	C	78,1	1,30	10,0
7	D	124,7	1,10	27,1
8	E	121,6	1,05	14,1

Ejemplos 9-12 - Polímeros mezclados con carga de negro de carbón.

Una porción de las muestras poliméricas A, B, C y E, como se prepararon en los Ejemplos 4, 5, 6 y 8, se mezclaron en un mezclador de escala Brabender de 65 g, usando una formulación según la receta mostrada en la Tabla 2, a continuación. Se realizaron mediciones de viscosidad Mooney de las formulaciones de caucho resultantes según ASTM D-1646-89. Se curaron las formulaciones de caucho después a 171°C durante 15 minutos. Se midió la viscoelasticidad de las formulaciones de caucho curado sobre deformación de 0,25~14,5% a 10 Hz y 60°C. El ID del Polímero de los polímeros usados y las propiedades resultantes se resumen en la Tabla 3, a continuación.

Tabla 2 – Formulación de Caucho con Carga de Negro de Carbón

Ingrediente	Partes por cien partes de caucho (PCC)
Muestra de Polímero	100
Negro de Carbón (tipo HAF)[A]	50
Aceite para Facilitar la Elaboración[B]	10
Ácido Esteárico	2
Cera[C]	2
Anti-Oxidante[D]	0,95
Óxido de Cinc	2,5
Acelerante –DifenilGuanidina ("DPG")[E]	0,3
Acelerante – Disulfuro de Dibenzotiazilo ("MBTS")[F]	0,5
Acelerante – N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida ("TBBS")[G]	0,5
Azufre	1,5

[A] Continex N339 (Disponible en Continental Carbon Co., Houston, TX, USA)
[B] Hyprene BO300 (Disponible en Ergon Refining, Inc., Jackson, MS, USA)
[C] Cera microcristalina
[D] Stantoflex 13 (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)
[E] Perkacit DPG (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)
[F] Perkacit MBTS (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)
[G] Santocure TBBS (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)

Tabla 3 – Propiedades de Formulaciones de Caucho con Carga de Negro de Carbón

Ejemplo	ID del Polímero	Viscosidad Mooney (MU)	Tan δ a 3%
9	A	78,0	0,090
10	B	54,6	0,106
11	C	36,1	0,127
12	E	38,9	0,220

Como se puede ver de los resultados enumerados en la Tabla 3, los Polímeros C y E tienen cada uno viscosidades Mooney indeseablemente inferiores, junto con valores de tan δ mayores. Dichas características son el resultado de tener menos grupos amina primaria o ninguno en el resto de monómero terminal de partida formado a partir del respectivo iniciador de la polimerización empleado.

Ejemplos 13-17 - Polímeros mezclados con caucho natural y carga de negro de carbón.

Una porción de las muestras poliméricas A-E, como se prepararon en los Ejemplos 4-8, se mezclaron en un mezclador de escala Brabender de 65 g, usando una formulación según la receta mostrada en la Tabla 4, a continuación. Se realizaron mediciones de viscosidad Mooney de las formulaciones de caucho resultantes según ASTM D-1646-89. Se curaron las formulaciones de caucho después a 160°C durante 15 minutos. Se midió la viscoelasticidad de las formulaciones de caucho curado sobre deformación de 0,25~25% a 15 Hz y 50°C. El ID del Polímero de los polímeros usados y las propiedades resultantes se resumen en la Tabla 5, a continuación.

Tabla 4 – Formulaciones de Caucho con Caucho Natural y Carga de Negro de Carbón

Ingrediente	Partes por cien partes de caucho (PCC)
Muestra de Polímero	50
Caucho Natural	50
Negro de Carbón (tipo HAF)[A]	50

Ingrediente	Partes por cien partes de caucho (PCC)
Aceite para Facilitar la Elaboración[B]	10
Ácido Esteárico	2
Cera[C]	2
Anti-Oxidante[D]	1
Óxido de cinc	2,5
Acelerante -Difenilguanidina ("DPG")[E]	0,3
Acelerante - Disulfuro de dibenzotiazilo ("MBTS")[F]	0,5
Acelerante - N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida ("TBBS")[G]	0,5
Azufre	1,5

[A] Continex N339 (Disponible en Continental Carbon Co., Houston, TX, USA)
[B] Hyprene BO300 (Disponible en Ergon Refining, Inc., Jackson, MS, USA)
[C] Cera microcristalina
[D] Stantoflex 13 (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)
[E] Perkacit DPG (Disponible en Flexsys, St. Louis. MO, USA)
[F] Perkacit MBTS (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)
[G] Santocure TBBS (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)

Tabla 5 - Propiedades de Formulaciones de Caucho con Caucho Natural y Carga de Negro de Carbón

Ejemplo	ID del Polímero	Viscosidad Mooney (MU)	Tan δ a 3%
13	A	61,8	0,136
14	B	53,7	0,148
15	C	45,0	0,166
16	D	64,4	0,105
17	E	39,3	0,219

Como se puede ver de los resultados enumerados en la Tabla 5, los Polímeros C y E de nuevo tienen cada uno viscosidades Mooney indeseablemente inferiores, junto con valores de tan δ mayores. Dichas características son el resultado de tener menos grupos amina primaria o ninguno en el resto de monómero terminal de partida formado a partir del respectivo iniciador de la polimerización empleado. Por el contrario, el Polímero D presenta mejoras en los valores tanto de viscosidad Mooney como de tan δ en los Polímeros A y B. Esto se puede atribuir al hecho de que el Polímero D se modificó con 1, 3-dimetil- 2-imidazolidinona.

Ejemplos 18 y 19 - Polímeros mezclados con caucho natural y carga de sílice

Una porción de las muestras poliméricas A y E, como se prepararon en los Ejemplos 4 y 8, se mezclaron en un mezclador de escala Brabender de 65 g, usando una formulación según la receta mostrada en la Tabla 6, a continuación. Se realizaron mediciones de viscosidad Mooney de las formulaciones de caucho resultantes según ASTM D-1646-89. Se curaron las formulaciones de caucho después a 160°C durante 15 minutos. Se midió la viscoelasticidad de las formulaciones de caucho curado sobre deformación de 0,25~25% a 15 Hz y 50°C. El ID del Polímero de los polímeros usados y las propiedades resultantes se resumen en la Tabla 7, a continuación.

Tabla 6 - Formulaciones de caucho con caucho natural y carga de sílice

Ingrediente	Partes por cien partes de caucho (PCC)
Muestra de Polímero	50
Caucho Natural	50
Sílice (tipo AQ)[A]	55

Ingrediente	Partes por cien partes de caucho (PCC)
Aceite para Facilitar la Elaboración[B]	10
Agente de Acoplamiento[C]	5
Ácido esteárico	2
Cera[D]	2
Anti-Oxidante[E]	1
Óxido de cinc	2,5
Acelerante -Difenilguanidina ("DPG")[F]	1,4
Acelerante -Disulfuro de dibenzotiazilo ("MBTS")[G]	2
Acelerante - N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida ("TBBS")[H]	0,7
Azufre	1,5

[A] Hi-Sil 190G (Disponible en PPG Industries, Inc., Pittsburg, PA, USA)
[B] Hyprene BO300 (Disponible en Ergon Refining, Inc., Jackson, MS, USA)
[C] Silquest A-1589 (Disponible en Momentive Performance Materials, Inc., Albany , NY, USA)
[D] Cera microcristalina
[E] Stantoflex 13 (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)
[F] Perkacit DPG (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)
[G] Perkacit MBTS (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)
[H] Santocure TBBS (Disponible en Flexsys, St. Louis, MO, USA)

Tabla 7 - Propiedades de Formulaciones de Caucho con Caucho Natural y Carga de Sílice

Ejemplo	ID del Polímero	Viscosidad Mooney (MU)	Tan δ a 10%
18	A	65,1	0,128
19	E	29,4	0,173

Como se puede ver de los resultados enumerados en la Tabla 7, el Polímero E de nuevo presenta una viscosidad Mooney indeseablemente inferior, junto con un valor de tan δ mayor. Dichas características son el resultado de no tener grupos amina primaria situados en el resto de monómero terminal de partida formado a partir del iniciador de la polimerización empleado.

Definiciones seleccionadas

Se debería entender que la siguiente no se desea que sea una lista exclusiva de términos definidos. Se pueden proporcionar otras definiciones en la descripción anterior acompañando al uso de un término definido en el contexto.

Como se usa en la presente memoria, los términos "un," "uno," y "el" significan uno o más.

Como se usa en la presente memoria, el término "y/o," cuando se usa en una lista de dos o más puntos, significa que se puede emplear uno cualquiera de los puntos enumerados por sí mismo o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los puntos enumerados. Por ejemplo, si se describe una composición como que contiene los componentes A, B y/o C, la composición puede contener A sólo; B sólo; C sólo; A y B en combinación; A y C en combinación; B y C en combinación o A, B y C en combinación.

Como se usa en la presente memoria, los términos "que comprende," "comprende" y "comprenden" son términos de transición abiertos para transición de un objeto referido antes del término a uno o más elementos referidos después del término, donde el elemento o los elementos enumerados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que completan el objeto.

Como se usa en la presente memoria, los términos "que contiene," "contiene" y "contienen" tienen el mismo significado abierto que "que comprende," "comprende" y "comprenden" proporcionados anteriormente.

Como se usa en la presente memoria, los términos "que tiene," "tiene" y "tienen " tienen el mismo significado abierto que "que comprende," "comprende" y "comprenden" proporcionados anteriormente.

Como se usa en la presente memoria, los términos, "que incluye," "incluye" e "incluyen" tienen el mismo significado abierto que "que comprende," "comprende" y "comprenden" proporcionados anteriormente.

REIVINDICACIONES

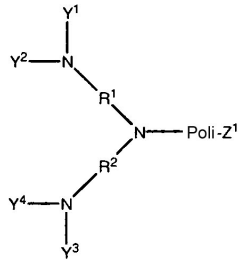
1. Un iniciador de la polimerización que comprende: al menos dos grupos amina primaria protegidos y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos o alcalino-térreos, en el que al menos dicho metal no está situado en ninguno de dichos grupos amina primaria protegidos.

2. Una composición que comprende: un polímero que comprende al menos un resto de un iniciador de la polimerización, en la que dicho iniciador de la polimerización comprende al menos dos grupos amina primaria protegidos.

3. La composición según la reivindicación 2, en la que dicho polímero comprende un homopolímero de un compuesto diénico conjugado o un copolímero de un compuesto diénico conjugado y un compuesto vinílico aromático.

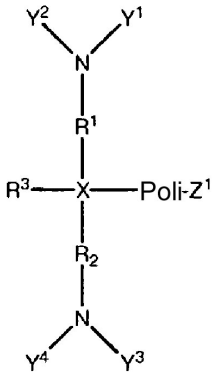
4. La composición según la reivindicación 2, en la que dicho polímero tiene una estructura de:

fórmula (IX)



o

fórmula (X)



en las que Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 son independientemente grupos sililo sustituidos o átomos de hidrógeno en los que R^1 y R^2 son independientemente cualquier grupo alquileno o arileno con un número de carbonos de desde 0 a 20 y pueden incluir heteroátomos; en las que R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con un número de carbonos de desde 1 a 20 y puede incluir heteroátomos, en las que Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, R^1, R^2 y/o R^3 pueden estar directamente o indirectamente unidos entre sí para formar una o más estructuras cíclicas; en las que Z^1 es un metal alcalino, un metal alcalino-térreo o un resto de un finalizador de la polimerización; en las que X es un átomo de carbono o un átomo de estaño, en las que Poli es un homopolímero de un compuesto diénico conjugado o un copolímero de un compuesto diénico conjugado y un compuesto vinílico aromático.

5. La composición según la reivindicación 4, en la que dicho polímero presenta la estructura de fórmula (IX), en la que cada uno de Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 es un átomo de hidrógeno, en la que cada uno de R^1 y R^2 es un grupo alquileno C_3 a C_9 de cadena lineal, en la que R^1 y R^2 comprenden estructuras similares, en la que Z^1 es un resto de un finalizador de la polimerización, en la que dicho finalizador de la polimerización comprende un compuesto reactivo de carbaniones.

6. La composición según la reivindicación 2, en la que dicho polímero presenta una viscosidad Mooney (ML_{1+4}, 100°C) en el intervalo de desde 5 a 100 MU, en la que dicho polímero presenta un peso molecular medio numérico (("Mn") en el intervalo de desde 5.000 a 500.000 g/mol.

7. La composición según la reivindicación 3, en la que dicha composición comprende al menos un componente adicional de caucho seleccionado del grupo que consiste en: caucho natural, poliisopreno, polibutadieno y caucho de copolímero estireno-butadieno.

8. La composición según la reivindicación 3, en la que dicha composición comprende además negro de carbón y/o una carga inorgánica en una cantidad en el intervalo de desde 10 a 100 pcc.

9. Un método para preparar la composición de las reivindicaciones 2 y 3, comprendiendo dicho método: combinar al menos un tipo de monómero con al menos un iniciador de la polimerización para formar de ese modo dicho polímero, en el que dicho iniciador de la polimerización comprende al menos dos grupos amina primaria protegidos, en el que dicho polímero comprende al menos un resto de dicho iniciador de la polimerización.

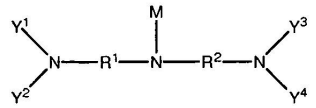
10. El método según la reivindicación 9, en el que dicho iniciador de la polimerización se combina inicialmente con una porción polimérica de dicho monómero para formar de ese modo un oligómero, en el que dicho oligómero se combina después con una segunda porción de dicho monómero para formar de ese modo dicho polímero.

11. El método, según la reivindicación 9, en el que dicho iniciador de la polimerización se forma *in situ* con dicho monómero combinando al menos un metal alcalino o metal alcalino-térreo con un precursor de iniciador de la polimerización para formar de ese modo dicho iniciador de la polimerización.

12. El método según la reivindicación 9, en el que dicho iniciador de la polimerización está presente en una cantidad en el intervalo de desde 0,2 a 20 mmoles por 100 g de dicho monómero.

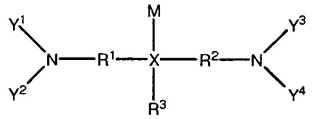
13. El iniciador de la polimerización según la reivindicación 1 o el método según la reivindicación 9, en el que dicho iniciador de la polimerización presenta una estructura de:

fórmula (I)



o

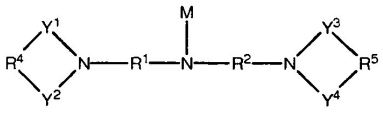
fórmula (II)



en las que Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 son independientemente grupos sililo o silileno sustituidos; en las que R^1 y R^2 son independientemente cualquier grupo alquileno o arileno con un número de carbonos de desde 0 a 20 y pueden incluir heteroátomos; en las que R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con un número de carbonos de desde 1 a 20 y pueden incluir heteroátomos; en las que Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, R^1, R^2 y/o R^3 pueden estar directamente o indirectamente unidos entre sí para formar una o más estructuras cíclicas; en las que M es un metal alcalino o un metal alcalino-térreo; en las que X es un átomo de carbono, un átomo de silicio o un átomo de estaño, opcionalmente en las que M es litio.

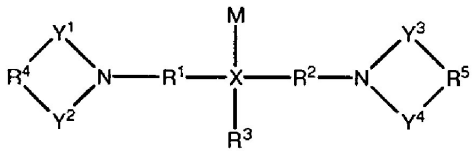
14. El iniciador de la polimerización según la reivindicación 13, en la que dicho iniciador de la polimerización presenta una estructura de:

fórmula (III)



o

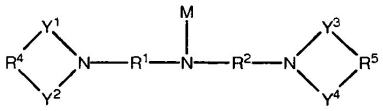
fórmula (IV)



en las que cada uno de Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 es un grupo silileno dialquilsustituido, en las que cada uno de R^4 y R^5 es un grupo alquileno o arileno con un número de carbonos de desde 1 a 20 y pueden incluir heteroátomos.

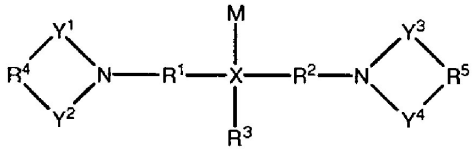
15. La composición según la reivindicación 2 o el método según la reivindicación 13, en la que dicho iniciador de la polimerización presenta una estructura de:

fórmula (III)



o

fórmula (IV)



en las que cada uno de Y^1, Y^2, Y^3 e Y^4 es un dimetilsilileno, en las que cada uno de R^4 y R^5 es un grupo alquileno o arileno con un número de carbonos de desde 1 a 20 y pueden incluir heteroátomos, en las que cada uno de R^1 y R^2 es un grupo alquileno C_3 a C_9 de cadena lineal, en las que R^1 y R^2 comprenden estructuras similares.