

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 070**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2010 E 10733884 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2382240**

54 Título: **Polímeros funcionalizados con compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido**

30 Prioridad:

23.01.2009 US 146871 P

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

05.06.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUO, STEVEN;
SUZUKI, EIJU y
BRUMBAUGH, DENNIS R.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 465 070 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros funcionalizados con compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido

Campo de la invención

5 Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a polímeros funcionalizados y métodos para su fabricación.

Antecedentes de la invención

10 En la técnica de fabricación de neumáticos, es deseable emplear vulcanizados de caucho que demuestran histéresis reducida, es decir, menos pérdida de energía mecánica por calor. Por ejemplo, vulcanizados de caucho que muestran histéresis reducida se emplean ventajosamente en componentes de neumático, tal como flancos y bandas de rodadura, para dar neumáticos que tienen baja resistencia de rodadura deseable. La histéresis de un vulcanizado de caucho se atribuye a menudo a los extremos de cadena de polímero libres en la red de caucho reticulado, además de la disociación de aglomerados del relleno.

15 Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la histéresis de vulcanizados de caucho. El grupo funcional del polímero funcionalizado puede reducir el número de extremos de cadena de polímero libres por medio de interacción con partículas de relleno. Además, el grupo funcional puede reducir la aglomeración de relleno. Sin embargo, si un grupo funcional particular impartido a un polímero puede reducir la histéresis es a menudo impredecible.

20 Los polímeros funcionalizados pueden prepararse por tratamiento de post-polimerización de polímeros reactivos con ciertos agentes de funcionalización. Sin embargo, si un polímero reactivo puede funcionalizarse por tratamiento con un agente de funcionalización particular puede ser impredecible. Por ejemplo, agentes de funcionalización que funcionan para un tipo de polímero no necesariamente funcionan para otro tipo de polímero y viceversa.

25 Se conocen sistemas catalíticos basados en lantánido por ser útiles para polimerizar monómeros de dieno conjugados para formar polidienos que tienen un alto contenido de unión cis-1,4. Los cis-1,4-polidienos resultantes pueden presentar características pseudo-vivas en que, al completar la polimerización, algo de las cadenas de polímero poseen extremos reactivos que pueden reaccionar con ciertos agentes de funcionalización para dar cis-1,4-polidienos funcionalizados.

30 Los cis-1,4-polidienos producidos con sistemas catalíticos basados en lantánido tienen típicamente un esqueleto lineal, que se cree que proporciona mejores propiedades tensoras, mayor resistencia a la abrasión, menor histéresis y mejor resistencia a la fatiga en comparación con los cis-1,4-polidienos preparados con otros sistemas catalíticos tales como sistemas catalíticos basados en titanio, cobalto y níquel. Por lo tanto, los cis-1,4-polidienos hechos con catalizadores basados en lantánidos son particularmente adecuados para usar en componentes de neumático tal como flancos y bandas de rodadura. Sin embargo, una desventaja de los cis-1,4-polidienos preparados con catalizadores basados en lantánido es que los polímeros muestran alta fluencia en frío debido a su estructura de esqueleto lineal. La alta fluencia en frío provoca problemas durante el almacenaje y transporte de los polímeros y también dificulta el uso de equipo de alimentación automático en los dispositivos de mezcla del compuesto de caucho.

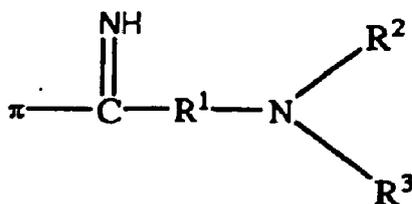
El documento WO 2008 156788 describe polímeros funcionalizados formados por reacción con un compuesto de halosilano que contiene un grupo amino.

40 Porque los polímeros funcionalizados son ventajosos, especialmente en la fabricación de neumáticos, existe una necesidad de desarrollar nuevos polímeros funcionalizados que dan histéresis reducida y fluencia en frío reducida.

Compendio de la invención

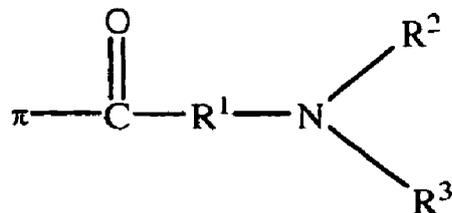
45 Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de polimerizar monómero con un catalizador de coordinación para formar un polímero reactivo y hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido.

Otras realizaciones de la presente invención proporcionan un polímero funcionalizado definido por la fórmula:



donde π es una cadena de cis-1,4-polidieno que tiene un contenido de unión cis-1,4- que es mayor que 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o R^2 y R^3 se unen para formar un grupo orgánico divalente.

Otras realizaciones de la presente invención proporcionan un polímero funcionalizado definido por la fórmula:



5 donde π es una cadena de cis-1,4-polidieno que tiene un contenido de unión cis-1,4- que es mayor que 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente o un átomo de hidrógeno, o R^2 y R^3 se unen para formar un grupo orgánico divalente.

10 Otras realizaciones de la presente invención proporcionan un polímero funcionalizado preparado por las etapas de polimerizar monómero de dieno conjugado con un catalizador de coordinación para formar un cis-1,4-polidieno reactivo que tiene un contenido en unión cis-1,4- que es mayor que 60% y hacer reaccionar el cis-1,4-polidieno reactivo con un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido.

Breve descripción de los dibujos

15 La Figura 1 es una representación gráfica de espesor de fluencia en frío (mm a los 8 min) frente a la viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100°C) para cis-1,4-polibutadieno funcionalizado preparado según una o más realizaciones de la presente invención en comparación con cis-1,4-polibutadieno no funcionalizado.

20 La Figura 2 es una representación gráfica de pérdida de histéresis ($\tan \delta$) frente a viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 130°C) para vulcanizados preparados a partir de cis-1,4-polibutadieno funcionalizado preparado según una o más realizaciones de la presente invención en comparación con vulcanizados preparados a partir de cis-1,4-polibutadieno no funcionalizado.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

25 Según una o más realizaciones de la presente invención, un polímero reactivo se prepara polimerizando monómero de dieno conjugado con un catalizador de coordinación, y este polímero reactivo puede entonces funcionalizarse por reacción con un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido. Los polímeros funcionalizados resultantes pueden usarse en la fabricación de componentes de neumático. En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados resultantes, que incluyen cis-1,4-polidienos, muestran resistencia a la fluencia en frío ventajosa y proporcionan componentes de neumático que muestran ventajosamente baja histéresis.

30 Ejemplos de monómeros de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. También pueden utilizarse mezclas de dos o más dienos conjugados en la copolimerización.

35 En una o más realizaciones, el polímero reactivo se prepara por polimerización de coordinación, en donde el monómero se polimeriza usando un sistema catalítico de coordinación. Las características mecanísticas clave de la polimerización de coordinación se han tratado en libros (por ejemplo, Kuran, W., Principles of Coordination Polymerization; John Wiley & Sons: Nueva York, 2001) y artículos revisados (por ejemplo, Mulhaupt, R., Macromolecular Chemistry and Physics 2003, volumen 204, páginas 289-327). Se cree que los catalizadores de coordinación inician la polimerización de monómero por un mecanismo que implica la coordinación o complejación de monómero a un centro metálico activo antes de la inserción del monómero en una cadena de polímero en crecimiento. Una característica ventajosa del catalizador de coordinación es su capacidad para proporcionar control estereoquímico de las polimerizaciones y producir así polímeros estereoregulares. Como se conoce en la técnica, hay numerosos métodos para crear catalizadores de coordinación, aunque todos los métodos generan eventualmente un intermedio activo que es capaz de coordinar con monómero e insertar el monómero en un enlace covalente entre un centro de metal activo y una cadena de polímero en crecimiento. La polimerización de coordinación de dienos conjugados se cree que evoluciona por medio de complejos π -alilo como intermediarios. Los catalizadores de coordinación pueden ser sistemas de uno, dos, tres o multi-componente. En una o más realizaciones, un catalizador de coordinación puede formarse combinando un compuesto de metal pesado (por ejemplo, un compuesto de metal de transición o un compuesto que contiene lantánido), un agente alquilante (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio), y opcionalmente otros componentes co-catalíticos (por ejemplo, un ácido de Lewis o una base de Lewis). En una o más realizaciones, el compuesto de metal pesado puede denominarse como un compuesto metálico coordinante.

Pueden usarse varios procedimientos para preparar catalizadores de coordinación. En una o más realizaciones, un catalizador de coordinación puede estar formado in situ añadiendo de forma separada los componentes del catalizador al monómero que se va a polimerizar o bien de un modo escalonado o de manera simultánea. En otras realizaciones, puede preformarse un catalizador de coordinación. Esto es, los componentes catalíticos se premezclan fuera del sistema de polimerización o bien en ausencia de cualquier monómero o en presencia de una pequeña cantidad de monómero. La composición catalítica preformada resultante se puede envejecer, si se desea, y después añadirse al monómero que se va a polimerizar.

Sistemas catalíticos de coordinación útiles incluyen sistemas catalíticos basados en lantánido. Estos sistemas catalíticos pueden producir ventajosamente cis-1,4-polidienos que, antes de apagarse, tienen extremos de cadena reactivos y pueden denominarse como polímeros pseudo-vivos. Mientras otros sistemas catalíticos de coordinación pueden emplearse también, se ha encontrado que los catalizadores basados en lantánidos son particularmente ventajosos, y por lo tanto, sin limitar el alcance de la presente invención, se tratarán en mayor detalle.

La práctica de la presente invención no está limitada necesariamente por la selección de ningún sistema catalítico basado en lantánido particular. En una o más realizaciones, los sistemas catalíticos empleados incluyen (a) un compuesto que contiene lantánido, (b) un agente alquilante y (c) una fuente de halógeno. En otras realizaciones, un compuesto que contiene un anión no coordinante o un precursor de anión no coordinante puede emplearse en vez de una fuente de halógeno. En estas u otras realizaciones, pueden emplearse otros compuestos organometálicos, bases de Lewis y/o modificadores de catalizador además de los ingredientes o componentes descritos anteriormente. Por ejemplo, en una realización, puede emplearse un compuesto que contiene níquel como un regulador del peso molecular como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 6.699.813.

Como se menciona anteriormente, los sistemas catalíticos empleados en la presente invención pueden incluir un compuesto que contiene lantánido. Compuestos que contienen lantánido útiles en la presente invención son aquellos compuestos que incluyen al menos un átomo de lantano, neodimio, cerio, praseodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y didimio. En una realización, estos compuestos pueden incluir neodimio, lantano, samario o didimio. Como se usa en esta memoria, el término "didimio" denotará una mezcla comercial de elementos de tierras raras obtenida a partir de arena de monacita. Además, los compuestos que contienen lantánido útiles en la presente invención pueden estar en forma de lantánido elemental.

El átomo de lantánido en los compuestos que contienen lantánido pueden estar en diversos estados de oxidación que incluyen, aunque no están limitados a, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. En una realización, puede emplearse un compuesto que contiene lantánido trivalente, donde el átomo de lantánido está en el estado de oxidación +3. Compuestos que contienen lantánido adecuados incluyen, aunque no están limitados a, carboxilatos de lantánido, organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido, organofosfinatos de lantánido, carbamatos de lantánido, ditiocarbamatos de lantánido, xantatos de lantánido, β -dicetonatos de lantánido, alcóxidos o arilóxidos de lantánido, haluros de lantánido, pseudo-haluros de lantánido, oxihaluros de lantánido y compuestos organolantánidos.

En una o más realizaciones, los compuestos que contienen lantánido pueden ser solubles en disolventes hidrocarbonados, tal como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. Los compuestos que contienen lantánido insolubles en hidrocarburo, sin embargo pueden ser útiles también en la presente invención, ya que pueden suspenderse en el medio de polimerización para formar las especies catalíticamente activas.

Para facilitar la ilustración, un análisis adicional de compuestos que contienen lantánido útiles se enfocará en compuestos de neodimio, aunque los expertos en la técnica serán capaces de seleccionar compuestos similares que se basan en otros metales lantánidos.

Carboxilatos de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, formiato de neodimio, acetato de neodimio, acrilato de neodimio, metacrilato de neodimio, valerato de neodimio, gluconato de neodimio, citrato de neodimio, fumarato de neodimio, lactato de neodimio, maleato de neodimio, oxalato de neodimio, 2-etilhexanoato de neodimio, neodecanoato de neodimio (también conocido como, versatato de neodimio), naftenato de neodimio, estearato de neodimio, oleato de neodimio, benzoato de neodimio y picolinato de neodimio.

Organofosfatos de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, dibutilfosfato de neodimio, dipentilfosfato de neodimio, dihexilfosfato de neodimio, diheptilfosfato de neodimio, dioctilfosfato de neodimio, bis(1-metilheptil)fosfato de neodimio, bis(2-etilhexil)fosfato de neodimio, didecilfosfato de neodimio, didodecilfosfato de neodimio, dioctadecilfosfato de neodimio, dioleilfosfato de neodimio, difenilfosfato de neodimio, bis(p-nonilfenil)fosfato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfato de neodimio, (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfato de neodimio y (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfato de neodimio.

Organofosfonatos de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, butilfosfonato de neodimio, pentilfosfonato de neodimio, hexilfosfonato de neodimio, heptilfosfonato de neodimio, octilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decilfosfonato de neodimio, dodecilfosfonato de neodimio, octadecilfosfonato de neodimio, oleilfosfonato de neodimio, fenilfosfonato de neodimio,

- (p-noniifenil)fosfonato de neodimio, butilbutilfosfonato de neodimio, pentilpentilfosfonato de neodimio, hexilhexilfosfonato de neodimio, heptilheptilfosfonato de neodimio, octiloctilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)(1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)(2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decildecilfosfonato de neodimio, dodecildodecilfosfonato de neodimio, octadeciloctadecilfosfonato de neodimio, oleiloleilfosfonato de neodimio, fenilfenilfosfonato de neodimio, (p-noniifenil)(p-noniifenil)fosfonato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)butilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)(1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)(p-noniifenil)fosfonato de neodimio y (p-noniifenil)(2-etilhexil)fosfonato de neodimio.
- Organofosfinatos de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, butilfosfinato de neodimio, pentilfosfinato de neodimio, hexilfosfinato de neodimio, heptilfosfinato de neodimio, octilfosfinato de neodimio, (1-metilheptil)fosfinato de neodimio, (2-etilhexil)fosfinato de neodimio, decilfosfinato de neodimio, dodecilfosfinato de neodimio, octadecilfosfinato de neodimio, oleilfosfinato de neodimio, fenilfosfinato de neodimio, (p-noniifenil)fosfinato de neodimio, dibutilfosfinato de neodimio, dipentilfosfinato de neodimio, dihexilfosfinato de neodimio, diheptilfosfinato de neodimio, dioctilfosfinato de neodimio, bis(1-metilheptil)fosfinato de neodimio, bis(2-etilhexil)fosfinato de neodimio; didecilfosfinato de neodimio, didodecilfosfinato de neodimio, dioctadecilfosfinato de neodimio, dioleilfosfinato de neodimio, difenilfosfinato de neodimio, bis(p-noniifenil)fosfinato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfinato de neodimio, (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfinato de neodimio y (2-etilhexil)(p-noniifenil)fosfinato de neodimio.
- Carbamatos de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, dimetilcarbamato de neodimio, dietilcarbamato de neodimio, diisopropilcarbamato de neodimio, dibutilcarbamato de neodimio y dibencilcarbamato de neodimio.
- Ditiocarbamatos de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, dimetilditiocarbamato de neodimio, dietilditiocarbamato de neodimio, diisopropilditiocarbamato de neodimio, dibutilditiocarbamato de neodimio y dibencilditiocarbamato de neodimio.
- Xantatos de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, metilxantato de neodimio, etilxantato de neodimio, isopropilxantato de neodimio, butilxantato de neodimio y bencilxantato de neodimio.
- β -Dicetonatos de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, acetilacetato de neodimio, trifluoroacetilacetato de neodimio, hexafluoroacetilacetato de neodimio, benzoiacetato de neodimio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de neodimio.
- Alcóxidos o arilóxidos de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, metóxido de neodimio, etóxido de neodimio, isopropóxido de neodimio, 2-etilhexóxido de neodimio, fenóxido de neodimio, nonilfenóxido de neodimio y naftóxido de neodimio.
- Haluros de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, fluoruro de neodimio, cloruro de neodimio, bromuro de neodimio y yoduro de neodimio. Pseudo-haluros de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, cianuro de neodimio, cianato de neodimio, tiocianato de neodimio, azida de neodimio y ferrocianuro de neodimio. Oxihaluros de neodimio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, oxifluoruro de neodimio, oxiclорuro de neodimio y oxibromuro de neodimio. Una base de Lewis, tal como tetrahidrofurano ("THF"), puede emplearse como un auxiliar para solubilizar esta clase de compuestos de neodimio en disolventes orgánicos inertes. Donde se emplean haluros de lantánido, oxihaluros de lantánido u otros compuestos que contienen lantánido que contienen un átomo de halógeno, el compuesto que contiene lantánido puede servir también como toda o parte de la fuente de halógeno en el sistema catalítico mencionado anteriormente.
- Como se usa en esta memoria, el término compuesto organolantánido se refiere a cualquier compuesto que contiene lantánido que contiene al menos un enlace lantánido-carbono. Estos compuestos son predominantemente, aunque no exclusivamente, aquellos que contienen ciclopentadienilo ("Cp"), ciclopentadienilo sustituido, alilo y ligandos alilo sustituidos. Compuestos organolantánidos adecuados incluyen, aunque no están limitados a, Cp_3Ln , Cp_2LnR , Cp_2LnCl , $CpLnCl_2$, $CpLn$ (ciclooctatetraeno), $(C_5Me_5)_2LnR$, LnR_3 , $Ln(alilo)_3$ y $Ln(alilo)_2Cl$, donde Ln representa un átomo lantánido, y R representa un grupo hidrocarbilo. En una o más realizaciones, los grupos hidrocarbilo útiles en la presente invención pueden contener heteroátomos tal como, por ejemplo, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo.
- Como se menciona anteriormente, los sistemas catalíticos empleados en la presente invención pueden incluir un agente alquilante. En una o más realizaciones, los agentes alquilantes, que también pueden denominarse como agentes hidrocarbílantes, incluyen compuestos organometálicos que pueden transferir uno o más grupos hidrocarbilo a otro metal. Típicamente, estos agentes incluyen compuestos organometálicos de metales electropositivos tales como metales de los Grupos 1, 2 y 3 (metales de los Grupos IA, IIA y IIIA). Agentes alquilantes útiles en la presente invención incluyen, aunque no están limitados a, compuestos de organoaluminio y organomagnesio. Como se usa en esta memoria, el término compuesto de organoaluminio se refiere a cualquier compuesto de aluminio que contiene al menos un enlace aluminio-carbono. En una o más realizaciones, pueden emplearse compuestos de organoaluminio que son solubles en un disolvente de hidrocarburo. Como se usa en esta memoria, el término

compuesto de organomagnesio se refiere a cualquier compuesto de magnesio que contiene al menos un enlace magnesio-carbono. En una o más realizaciones, pueden emplearse compuestos de organomagnesio que son solubles en un hidrocarburo. Como se describirá en más detalle posteriormente, varias especies de agentes alquilantes adecuadas pueden estar en forma de un haluro. Donde el agente alquilante incluye un átomo de halógeno, el agente alquilante puede también servir como toda o parte de la fuente de halógeno en el sistema catalítico anteriormente mencionado.

En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio que pueden utilizarse incluyen los representados por la fórmula general AlR_nX_{3-n} , donde cada R puede ser independientemente un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio por medio de un átomo de carbono, donde cada X puede ser independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y donde n puede ser un número entero en el intervalo de 1 a 3. En una o más realizaciones, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo, tal como, por ejemplo, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo, conteniendo cada grupo el intervalo de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos que incluyen, aunque no están limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo.

Los tipos de los compuestos de organoaluminio que están representados por la fórmula general AlR_nX_{3-n} incluyen, aunque no están limitados a, compuestos de trihidrocarbiloaluminio, hidruro de dihidrocarbiloaluminio, dihidruro de hidrocarbiloaluminio, carboxilato de dihidrocarbiloaluminio, bis(carboxilato) de hidrocarbiloaluminio, alcóxido de dihidrocarbiloaluminio, dialcóxido de hidrocarbiloaluminio, haluro de dihidrocarbiloaluminio, dihaluro de hidrocarbiloaluminio, arilóxido de dihidrocarbiloaluminio y diarilóxido de hidrocarbiloaluminio. En una realización, el agente alquilante puede comprender compuestos de trihidrocarbiloaluminio, hidruro de dihidrocarbiloaluminio y/o dihidruro de hidrocarbiloaluminio. En una realización, cuando el agente alquilante incluye un compuesto de hidruro de organoaluminio, la fuente de halógeno mencionado anteriormente puede proporcionarse mediante un haluro de estaño, como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 7.008.899.

Compuestos de trihidrocarbiloaluminio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-t-butilaluminio, tri-n-pentilaluminio, trineopentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, triciclohexilaluminio, tris(1-metilciclopentil)aluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, dietilfenilaluminio, dietil-p-tolilaluminio, dietilbencilaluminio, etildifenilaluminio, etildi-p-tolilaluminio y etildibencilaluminio.

Compuestos de hidruro de dihidrocarbiloaluminio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio e hidruro de bencil-n-octilaluminio.

Dihidruros de hidrocarbiloaluminio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio.

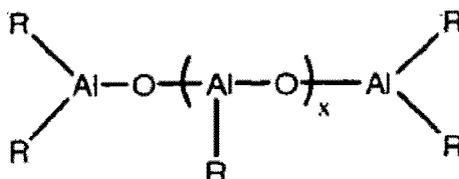
Compuestos de haluro de dihidrocarbiloaluminio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, cloruro de feniletaluminio, cloruro de fenil-n-propilaluminio, cloruro de fenilisopropilaluminio, cloruro de fenil-n-butilaluminio, cloruro de fenilisobutilaluminio, cloruro de fenil-n-octilaluminio, cloruro de p-toliletaluminio, cloruro de p-tolil-n-propilaluminio, cloruro de p-tolilisopropilaluminio, cloruro de p-tolil-n-butilaluminio, cloruro de p-tolilisobutilaluminio, cloruro de p-tolil-n-octilaluminio, cloruro de benciletaluminio, cloruro de bencil-n-propilaluminio, cloruro de bencilisopropilaluminio, cloruro de bencil-n-butilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio y cloruro de bencil-n-octilaluminio.

Compuestos de dihaluro de hidrocarbiloaluminio adecuados incluyen, aunque no están limitados a, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.

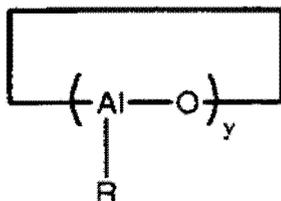
Otros compuestos de organoaluminio útiles como agentes alquilantes que pueden representarse por la fórmula general AlR_nX_{3-n} incluyen, aunque no están limitados a, hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio, 2-etilhexanoato de diisobutilaluminio, neodecanoato de dimetilaluminio, estearato de dietilaluminio, oleato de

diisobutilaluminio, bis(hexanoato) de metilaluminio, bis(octoato) de etilaluminio, bis(2-etilhexanoato) de isobutilaluminio, bis(neodecanoato) de metilaluminio, bis(estearato) de etilaluminio, bis(oleato) de isobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de isobutilaluminio, dietóxido de metilaluminio, dietóxido de etilaluminio, dietóxido de isobutilaluminio, difenóxido de metilaluminio, difenóxido de etilaluminio y difenóxido de isobutilaluminio.

Otra clase de compuestos de organoaluminio adecuados para usar como un agente alquilante en la presente invención es aluminoxanos. Los aluminoxanos pueden comprender aluminoxanos lineales oligoméricos, que pueden representarse por la fórmula general:



y aluminoxanos cíclicos oligoméricos que pueden representarse mediante la fórmula general:



donde x puede ser un número entero en el intervalo de 1 a aproximadamente 100, o aproximadamente 10 a aproximadamente 50; y puede ser un número entero en el intervalo de 2 a aproximadamente 100, o aproximadamente 3 a aproximadamente 20; y donde cada R puede ser independientemente un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio por medio de un átomo de carbono. En una realización, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo que incluye, aunque no está limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo, conteniendo cada grupo el intervalo de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener también heteroátomos que incluyen, aunque no están limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. Debe anotarse que el número de moles del aluminoxano, según se usa en esta solicitud, se refiere al número de moles de los átomos de aluminio en vez de al número de las moléculas de aluminoxano oligomérico. Esta convención se emplea comúnmente en la técnica de sistemas catalíticos que utilizan aluminoxanos.

Los aluminoxanos pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbilaruminio con agua. Esta reacción puede realizarse según métodos conocidos, tales como, por ejemplo, (1) un método en que el compuesto de trihidrocarbilaruminio se disuelve en un disolvente orgánico y después se pone en contacto con agua, (2) un método en que el compuesto de trihidrocarbilaruminio se hace reaccionar con agua de cristalización contenida, por ejemplo, en sales metálicas, o agua adsorbida en compuestos inorgánicos u orgánicos, o (3) un método en que el compuesto de trihidrocarbilaruminio se hace reaccionar con agua en presencia del monómero o la disolución de monómero que se va a polimerizar.

Compuestos de aluminoxano adecuados incluyen, aunque no están limitados a, metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, isopropilaluminoxano, butilaluminoxano, isobutilaluminoxano, n-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, n-hexilaluminoxano, n-octilaluminoxano, 2-etilhexilaluminoxano, ciclohexilaluminoxano, 1-metilciclopentilaluminoxano, fenilaluminoxano y 2,6-dimetilfenilaluminoxano. El metilaluminoxano modificado puede formarse sustituyendo aproximadamente 20 a 80 por ciento de los grupos metilo de metilaluminoxano con grupos hidrocarbilo C₂ a C₁₂, preferiblemente con grupos isobutilo, usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Los aluminoxanos pueden usarse solos o en combinación con otros compuestos de organoaluminio. En una realización, pueden emplearse en combinación metilaluminoxano y al menos otro compuesto de organoaluminio (por ejemplo, AlR_nX_{3-n}), tal como hidruro de diisobutilaluminio. La Publicación de EE.UU. núm. 2008/0182954 proporciona otros ejemplos donde aluminoxanos y compuestos de organoaluminio pueden emplearse en combinación.

Como se menciona anteriormente, agentes alquilantes útiles en la presente invención pueden comprender compuestos de organomagnesio. En una o más realizaciones, los compuestos de organomagnesio que pueden utilizarse incluyen los representados por la fórmula general MgR_2 , donde cada R puede ser independientemente un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de magnesio por medio de un átomo de carbono. En una o más realizaciones, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo que incluye, aunque no está limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquinilo, conteniendo cada grupo el intervalo de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener además heteroátomos que incluyen, aunque no están limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

Compuestos de organomagnesio adecuados que pueden representarse por la fórmula general MgR_2 incluyen, aunque no están limitados a, dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, diisopropilmagnesio, dibutilmagnesio, dihexilmagnesio, difenilmagnesio y dibencilmagnesio.

Otra clase de compuestos de organomagnesio que pueden utilizarse como un agente alquilante pueden representarse mediante la fórmula general $RMgX$, donde R puede ser un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de magnesio por medio de un átomo de carbono, y X puede ser un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. Donde el agente alquilante es un compuesto de organomagnesio que incluye un átomo de halógeno, el compuesto de organomagnesio puede servir tanto como el agente alquilante y al menos una parte de la fuente de halógeno en los sistemas catalíticos. En una o más realizaciones, R puede ser un grupo hidrocarbilo que incluye, aunque no está limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquinilo, conteniendo cada grupo el intervalo de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener también heteroátomos que incluyen, aunque no están limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. En una realización, X puede ser un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, conteniendo cada grupo el intervalo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

Tipos de compuestos de organomagnesio que pueden representarse mediante la fórmula general $RMgX$ incluyen, aunque no están limitados a, hidruro de hidrocarbilmagnesio, haluro de hidrocarbilmagnesio, carboxilato de hidrocarbilmagnesio, alcóxido de hidrocarbilmagnesio y arilóxido de hidrocarbilmagnesio.

Compuestos de organomagnesio adecuados que pueden representarse mediante la fórmula general $RMgX$ incluyen, aunque no están limitados a, hidruro de metilmagnesio, hidruro de etilmagnesio, hidruro de butilmagnesio, hidruro de hexilmagnesio, hidruro de fenilmagnesio, hidruro de bencilmagnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de hexilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de hexilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, bromuro de bencilmagnesio, hexanoato de metilmagnesio, hexanoato de etilmagnesio, hexanoato de butilmagnesio, hexanoato de hexilmagnesio, hexanoato de fenilmagnesio, hexanoato de bencilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de hexilmagnesio, etóxido de fenilmagnesio, etóxido de bencilmagnesio, fenóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de hexilmagnesio, fenóxido de fenilmagnesio y fenóxido de bencilmagnesio.

Como se menciona anteriormente, los sistemas catalíticos empleados en la presente invención pueden incluir una fuente de halógeno. Como se usa en esta memoria, el término fuente de halógeno se refiere a cualquier sustancia que incluye al menos un átomo de halógeno. En una o más realizaciones, al menos una parte de la fuente de halógeno puede proporcionarse o bien del compuesto que contiene lantánido descrito anteriormente y/o del agente alquilante descrito anteriormente, cuando esos compuestos contienen al menos un átomo de halógeno. En otras palabras, el compuesto que contiene lantánido puede servir tanto como el compuesto que contiene lantánido como al menos una parte de la fuente de halógeno. De forma similar, el agente alquilante puede servir como el agente alquilante y al menos una parte de la fuente de halógeno.

En otra realización, al menos una parte de la fuente de halógeno puede estar presente en los sistemas catalíticos en forma de un compuesto que contiene halógeno separado y distinto. Varios compuestos, o mezclas de los mismos, que contienen uno o más átomos de halógeno pueden emplearse como la fuente de halógeno. Ejemplos de átomos de halógeno incluyen pero no están limitados a, flúor, cloro, bromo y yodo. También puede utilizarse una combinación de dos o más átomos de halógeno. Los compuestos que contienen halógeno que son solubles en un disolvente hidrocarbonado son adecuados para usar en la presente invención. Los compuestos que contienen halógeno insolubles en hidrocarburo, in embargo, pueden suspenderse en un sistema de polimerización para formar las especies catalíticamente activas, y por lo tanto también son útiles.

Tipos útiles de compuestos que contienen halógeno que pueden emplearse incluyen, aunque no están limitados a, halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos y haluros organometálicos.

Halógenos elementales adecuados para usar en la presente invención incluyen, aunque no están limitados a, flúor, cloro, bromo y yodo. Algunos ejemplos específicos de halógenos mixtos adecuados incluyen monocloruro de yodo, monobromuro de yodo, tricloruro de yodo y pentafluoruro de yodo.

5 Los haluros de hidrógeno incluyen, aunque no están limitados a, fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno.

10 Los haluros orgánicos incluyen, aunque no están limitados a, cloruro de t-butilo, bromuro de t-butilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, bromo-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, bromuro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, bromuro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetiltriclorosilano, cloruro de benzoilo, bromuro de benzoilo, cloruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloroformiato de metilo y bromoformiato de metilo.

15 Los haluros inorgánicos incluyen, aunque no están limitados a, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxicloruro de fósforo, oxibromuro de fósforo, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, tetrafluoruro de silicio, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrayoduro de silicio, tricloruro de arsénico, tribromuro de arsénico, triyoduro de arsénico, tetracloruro de selenio, tetrabromuro de selenio, tetracloruro de telurio, tetrabromuro de telurio y tetrayoduro de telurio.

20 Los haluros metálicos incluyen, aunque no están limitados a, tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, triyoduro de aluminio, trifluoruro de aluminio, tricloruro de galio, tribromuro de galio, triyoduro de galio, trifluoruro de galio, tricloruro de indio, tribromuro de indio, triyoduro de indio, trifluoruro de indio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, dicloruro de zinc, dibromuro de zinc, diyoduro de zinc y difluoruro de zinc.

25 Los haluros organometálicos incluyen, aunque no están limitados a, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, difluoruro de metilaluminio, difluoruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de isobutilaluminio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, cloruro de trimetilestaño, bromuro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, bromuro de trietilestaño, dicloruro de di-t-butilestaño, dibromuro de di-t-butilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño y bromuro de tributilestaño.

35 En una o más realizaciones, los sistemas catalíticos descritos anteriormente pueden comprender un compuesto que contiene un anión no coordinante o un precursor de anión no coordinante. En una o más realizaciones, un compuesto que contiene un anión no coordinante, o un precursor de anión no coordinante puede emplearse en vez de la fuente de halógeno descrita anteriormente. Un anión no coordinante es un anión estéricamente voluminoso que no forma enlaces de coordinación con, por ejemplo, el centro activo de un sistema catalítico debido al impedimento estérico. Aniones no coordinantes útiles en la presente invención incluyen, aunque no están limitados a, aniones de tetraarilborato y aniones de tetraarilborato fluorado. Compuestos que contienen un anión no coordinante pueden contener también un contracatión, tal como un catión de carbonio, amonio o fosfonio.

40 Contracciones ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, cationes de triarilcarbonio y cationes de N,N-dialquilanilinio. Ejemplos de compuestos que contienen un anión no coordinante y un contracatión incluyen, aunque no están limitados a tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbonio y tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio.

45 Un precursor de anión no coordinante puede usarse también en esta realización. Un precursor de anión no coordinante es un compuesto que es capaz de formar un anión no coordinante en las condiciones de reacción. Precursores de anión no coordinante útiles incluyen, aunque no están limitados a, compuestos de triarilboro, BR_3 , donde R es un grupo arilo aceptor de electrones fuerte, tal como un grupo pentafluorofenilo o 3,5-bis(trifluorometil)fenilo.

50 La composición catalítica basada en lantánido usada en esta invención puede formarse combinando o mezclando los ingredientes catalíticos precedentes. Aunque se cree que una o más especies catalíticas activas resultan de la combinación de los ingredientes catalíticos basados en lantánido, el grado de interacción o reacción entre los diversos ingredientes o componentes catalíticos no se sabe con algún grado grande de certeza. Por lo tanto, el término "composición catalítica" se ha empleado para abarcar una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes que está provocado por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de los ingredientes, o una combinación de los anteriores.

La composición catalítica basada en lantánido anterior puede tener alta actividad catalítica para polimerizar dienos conjugados en cis-1,4-polidienos sobre un amplio intervalo de concentraciones de catalizador y relaciones de

ingrediente catalítico. Varios factores pueden influir en la concentración óptima de cualquiera de los ingredientes catalíticos. Por ejemplo, debido a que los ingredientes catalíticos pueden interactuar para formar una especie activa, la concentración óptima para cualquier ingrediente catalítico puede depender de las concentraciones de los otros ingredientes catalíticos.

- 5 En una o más realizaciones, la relación molar del agente alquilante al compuesto que contiene lantánido (agente alquilante/Ln) puede variarse de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1.000:1, en otras realizaciones de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 500:1 y en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 200:1.

- 10 En las realizaciones donde se emplean tanto un aluminóxano como al menos otro agente de organoaluminio como agentes alquilantes, la relación molar del aluminóxano al compuesto que contiene lantánido (aluminóxano/Ln) puede variarse de 5:1 a aproximadamente 1.000:1, en otras realizaciones de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 700:1 y en otras realizaciones de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 500:1; y la relación molar del al menos otro compuesto de organoaluminio al compuesto que contiene lantánido (Al/Ln) puede variarse de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, en otras realizaciones de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 150:1 y en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100:1.

- 15 La relación molar del compuesto que contiene halógeno al compuesto que contiene lantánido se describe mejor en términos de la relación de los moles de átomos de halógeno en la fuente de halógeno a los moles de átomos de lantánido en el compuesto que contiene lantánido (halógeno/Ln). En una o más realizaciones, la relación molar de halógeno/Ln puede variarse de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, en otras realizaciones de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 6:1.

- 20 En aún otra realización, la relación molar del anión no coordinante o precursor de anión no coordinante al compuesto que contiene lantánido (An/Ln) puede ser de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,75:1 a aproximadamente 10:1 y en otras realizaciones de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1.

La composición catalítica basada en lantánido puede formarse por varios métodos.

- 25 En una realización, la composición catalítica basada en lantánido puede formarse *in situ* añadiendo los ingredientes catalíticos a una disolución que contiene monómero y disolvente, o a monómero en masa, o bien en etapas o de forma simultánea. En una realización, el agente alquilante puede añadirse primero, seguido por el compuesto que contiene lantánido, y después seguido por la fuente de halógeno o mediante el compuesto que contiene un anión no coordinante o el precursor de anión no coordinante.

- 30 En otra realización, la composición catalítica basada en lantánido puede preformarse. Esto es, los ingredientes del catalizador se mezclan previamente fuera del sistema de polimerización bien en ausencia de cualquier monómero o en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura apropiada, que puede ser de aproximadamente -20°C a aproximadamente 80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado que puede usarse para preformar el catalizador puede oscilar de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 moles, en otras realizaciones de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 moles y en otras realizaciones de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 moles por mol del compuesto que contiene lantánido. La composición catalítica resultante puede envejecerse, si se desea, antes de añadirse al monómero que se va a polimerizar.

- 35 En aún otra realización, la composición catalítica basada en lantánido puede formarse usando un procedimiento de dos etapas. La primera etapa puede implicar combinar el agente alquilante con el compuesto que contiene lantánido o bien en ausencia de cualquier monómero o en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura apropiada, que puede ser de aproximadamente -20°C a aproximadamente 80°C. La cantidad de monómero empleado en la primera etapa puede ser similar a la descrita anteriormente para realizar el catalizador. En la segunda etapa, la mezcla formada en la primera etapa y la fuente de halógeno, anión no coordinante, o precursor de anión no coordinante puede cargarse en una forma en etapas o simultánea al monómero que se va a polimerizar.

- 40 En una o más realizaciones, puede emplearse un disolvente como un vehículo bien para disolver o suspender el catalizador para facilitar el reparto del catalizador al sistema de polimerización. En otras realizaciones, el monómero puede usarse como el vehículo. En aún otras realizaciones, el catalizador puede usarse en su estado puro sin ningún disolvente.

- 45 En una o más realizaciones, disolventes adecuados incluyen los compuestos orgánicos que no sufrirán polimerización o incorporación en cadenas de polímero que se propagan durante la polimerización de monómero en presencia del catalizador. En una o más realizaciones, estas especies orgánicas son líquidas a temperatura y presión ambiente. En una o más realizaciones, estos disolventes orgánicos son inertes al catalizador. Disolventes orgánicos ejemplares incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Ejemplos no

limitantes de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y alcoholes de petróleo. Y ejemplos no limitantes de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano. También pueden usarse mezclas de los hidrocarburos anteriores. Como se
5 conoce en la técnica, pueden emplearse deseablemente hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos por razones medioambientales. Los disolventes hidrocarbonados de bajo punto de ebullición típicamente se separan del polímero al terminar la polimerización.

Otros ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición de altos pesos moleculares, que incluyen aceites de hidrocarburo que se usan normalmente para polímeros de extensión con
10 aceite. Ejemplos de estos aceites incluyen aceites parafínicos, aceites aromáticos, aceites nafténicos, aceites vegetales distintos de aceites de ricino, y aceites de bajo PCA, que incluyen MES, TDAE, SRAE, aceites nafténicos pesados. Puesto que estos hidrocarburos no son volátiles, típicamente no requieren separación y quedan incorporados en el polímero.

La producción del polímero reactivo según esta invención puede conseguirse polimerizando un monómero de dieno conjugado en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador de coordinación. La introducción del catalizador, el monómero de dieno conjugado y cualquier disolvente, si se emplea, forman una mezcla de polimerización en la que se forma el polímero reactivo. La cantidad del catalizador a emplear puede depender de la interrelación de diversos factores tales como el tipo de catalizador empleado, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseada, el peso molecular deseado y
15 muchos otros factores. Por consiguiente, no puede presentarse una cantidad de catalizador específica de forma definitiva, excepto decir que cantidades catalíticamente eficaces del catalizador pueden usarse.

En una o más realizaciones, la cantidad del compuesto metálico coordinante (por ejemplo, un compuesto que contiene lantánido) usada puede variarse de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 2 mmoles, en otras realizaciones de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 1 mmol, y aún en otras realizaciones de
25 aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2 mmoles por 100 g de monómero.

En una o más realizaciones, la polimerización puede llevarse a cabo en un sistema de polimerización que incluye una cantidad sustancial de disolvente. En una realización, puede emplearse un sistema de polimerización en disolución en que el monómero a polimerizar y el polímero formado sean solubles en el disolvente. En otra realización, puede emplearse un sistema de polimerización por precipitación eligiendo un disolvente en que el polímero formado sea insoluble. En ambos casos, una cantidad de disolvente además de la cantidad de disolvente que puede usarse en preparar el catalizador se añade normalmente al sistema de polimerización. El disolvente adicional puede ser igual que o diferente del disolvente usado en preparar el catalizador. Disolventes ejemplares se han descrito anteriormente. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser más de 20% en peso, en otras realizaciones más de 50% en peso, y en aún otras realizaciones más de
30 80% en peso en base al peso total de la mezcla de polimerización.

En otras realizaciones, el sistema de polimerización empleado puede considerarse generalmente un sistema de polimerización en masa que esencialmente no incluye disolvente o incluye una cantidad mínima de disolvente. Los expertos en la técnica apreciarán el beneficio de los procedimientos de polimerización en masa (es decir, procedimientos donde el monómero actúa como el disolvente), y por lo tanto el sistema de polimerización incluye menos disolvente del que influirá adversamente en el beneficio buscado al efectuar la polimerización en masa. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser menos de aproximadamente 20% en peso, en otras realizaciones menos de aproximadamente 10% en peso, y en aún otras realizaciones menos de aproximadamente 5% en peso basado en el peso total de la mezcla de polimerización. En otra realización, la mezcla de polimerización no contiene disolventes distintos a los que son inherentes a las materias primas empleadas. En aún otra realización, la mezcla de polimerización está esencialmente desprovista de disolvente, lo que se refiere a la ausencia de aquella cantidad de disolvente que de otro modo tendría un impacto apreciable en el procedimiento de polimerización. Los sistemas de polimerización que están esencialmente desprovistos de disolvente pueden denominarse como que no incluyen esencialmente disolvente. En realizaciones particulares, la mezcla de polimerización está desprovista de disolvente.
40 45

La polimerización puede realizarse en cualquier recipiente de polimerización convencional conocido en la técnica. En una o más realizaciones, la polimerización en disolución puede realizarse en un reactor de tanque agitado convencional. En otras realizaciones, la polimerización en masa puede realizarse en un reactor de tanque agitado convencional, especialmente si la conversión de monómero es menor de aproximadamente 60%. En aún otras realizaciones, especialmente donde la conversión de monómero en un procedimiento de polimerización en masa es mayor de aproximadamente 60%, lo que típicamente da por resultado un cemento altamente viscoso, la polimerización en masa puede realizarse en un reactor alargado en el que el cemento viscoso bajo polimerización es accionado para moverse mediante un pistón, o esencialmente mediante un pistón. Por ejemplo, las extrusoras en las que el cemento se empuja mediante un agitador de un solo tornillo o doble tornillo con autolimpieza son adecuadas para este propósito. Ejemplos de procedimientos de polimerización en masa útiles se describen en la Patente de EE.UU. núm. 7.351.776.
50 55 60

En una o más realizaciones, todos los ingredientes usados para la polimerización pueden combinarse en un solo recipiente (por ejemplo, un reactor de tanque agitado convencional), y todas las etapas del procedimiento de polimerización pueden realizarse en este recipiente. En otras realizaciones, dos o más de los ingredientes pueden precombinarse en un recipiente y a continuación transferirse a otro recipiente donde puede realizarse la polimerización del monómero (o al menos una parte principal de la misma).

La polimerización puede llevarse a cabo como un procedimiento por cargas, un procedimiento continuo o un procedimiento semicontinuo. En el procedimiento semicontinuo, el monómero se carga intermitentemente según sea necesario para reemplazar el monómero ya polimerizado. En una o más realizaciones, las condiciones bajo las que se realiza la polimerización pueden controlarse para mantener la temperatura de la mezcla de polimerización en un intervalo de aproximadamente -10°C a aproximadamente 200°C , en otras realizaciones de aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C , y en otras realizaciones de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C . En una o más realizaciones, el calor de polimerización puede eliminarse mediante enfriamiento externo mediante una camisa de reactor controlada térmicamente, enfriamiento interno mediante evaporación y condensación del monómero a través del uso de un condensador de reflujo conectado al reactor o una combinación de los dos métodos. Además, las condiciones de polimerización pueden controlarse para realizar la polimerización bajo una presión de aproximadamente 0,1 atmósferas a aproximadamente 50 atmósferas, en otras realizaciones de aproximadamente 0,5 atmósferas a aproximadamente 20 atmósferas, y en otras realizaciones de aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 10 atmósferas. En una o más realizaciones, las presiones a las que puede llevarse a cabo la polimerización incluyen las que aseguren que la mayoría del monómero esté en fase líquida. En estas u otras realizaciones, la mezcla de polimerización puede mantenerse bajo condiciones anaerobias.

Algunas o todas las cadenas de polímero resultantes pueden poseer extremos reactivos antes de que se apague la mezcla de polimerización. Como se anota anteriormente, el polímero reactivo preparado con un catalizador de coordinación puede denominarse como un polímero pseudo-vivo. En una o más realizaciones, una mezcla de polimerización que incluye polímero reactivo puede denominarse como una mezcla de polimerización activa. El porcentaje de cadenas poliméricas que poseen un extremo reactivo depende de varios factores tales como el tipo de catalizador, el tipo de monómero, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la conversión de monómero y muchos otros factores. En una o más realizaciones, al menos aproximadamente el 20% de las cadenas poliméricas poseen un extremo reactivo, en otras realizaciones al menos aproximadamente el 50% de las cadenas poliméricas poseen un extremo reactivo, y en aún otras realizaciones al menos aproximadamente el 80% de las cadenas poliméricas poseen un extremo reactivo. En cualquier caso, el polímero reactivo puede hacerse reaccionar con un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido para formar el polímero funcionalizado de esta invención.

En una o más realizaciones, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen los compuestos que contienen uno o más grupos amino protegidos y uno o más grupos ciano. Para propósitos de esta memoria, y para ayudar a la explicación, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido pueden denominarse simplemente como los compuestos de nitrilo.

En una o más realizaciones, un grupo ciano, que puede denominarse también como un grupo nitrilo, puede definirse por la fórmula $\text{-C}\equiv\text{N}$.

En una o más realizaciones, los grupos amino protegidos incluyen aquellos grupos amino que se forman o derivan sustituyendo los dos átomos de hidrógeno del grupo amino parental (es decir -NH_2) con otros sustituyentes tales como grupos hidrocarbilo o sililo. Donde el grupo amino protegido incluye un grupo sililo y un grupo hidrocarbilo, el grupo puede denominarse como un grupo amino monosililado. Donde el grupo amino protegido incluye dos grupos sililo, el grupo puede denominarse como un grupo amino disililado. Donde el grupo amino protegido incluye dos grupos hidrocarbilo, el grupo puede denominarse como un grupo dihidrocarbilamino.

Tipos ejemplares de grupos amino protegidos incluyen, aunque no están limitados a, grupos bis(trihidrocarbilsilil)amino, bis(dihidrocarbilsilil)amino, 1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilo, (trihidrocarbilsilil)-(hidrocarbilsilil)amino, (dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino, 1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilo, dihidrocarbilsililamino y 1-aza-1-ciclohidrocarbilo.

Ejemplos específicos de grupos bis(trihidrocarbilsilil)amino incluyen, aunque no están limitados a, grupos bis(trimetilsilil)amino, bis(trietilsilil)amino, bis(trisopropilsilil)amino, bis(tri-n-propilsilil)amino, bis(triisobutilsilil)amino, bis(tri-t-butilsilil)amino y bis(trifenilsilil)amino.

Ejemplos específicos de grupos bis(dihidrocarbilsilil)amino incluyen, aunque no están limitados a, grupos bis(dimetilhidrosilil)amino, bis(dietilhidrosilil)amino, bis(diisopropilhidrosilil)amino, bis(di-n-propilhidrosilil)amino, bis(diisobutilhidrosilil)amino, bis(di-t-butilhidrosilil)amino y bis(difenilhidrosilil)amino.

Ejemplos específicos de grupos 1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilo incluyen, aunque no están limitados a, grupos 2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentilo, 2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentilo, 2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentilo, 2,2,6,6-tetrametil-1-aza-2,6-disila-1-ciclohexilo, 2,2,6,6-tetraetil-1-aza-2,6-disila-1-ciclohexilo y 2,2,6,6-tetrafenil-1-aza-2,6-disila-1-ciclohexilo.

Ejemplos específicos de grupos (trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilo)amino incluyen, aunque no están limitados a, grupos (trimetilsilil)(metil)amino, (trietilsilil)(metil)amino, (trifenilsilil)(metil)amino, (trimetilsilil)(etil)amino, (trietilsilil)(fenil)amino y (triisopropilsilil)(metil)amino.

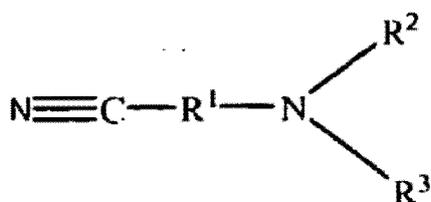
- 5 Ejemplos específicos de grupos (dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilo)amino incluyen, aunque no están limitados a, grupos (dimetilhidrosilil)(metil)amino, (dietilhidrosilil)(metil)amino, (diisopropilhidrosilil)(metil)amino, (di-n-propilhidrosilil)(etil)amino, (diisobutilhidrosilil)(fenil)amino, (di-t-butilhidrosilil)(fenil)amino y (difenilhidrosilil)(fenil)amino.

- 10 Ejemplos específicos de grupos 1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilo incluyen, aunque no están limitados a, grupos 2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentilo, 2,2-dietil-1-aza-2-sila-1-ciclopentilo, 2,2-difenil-1-aza-2-sila-1-ciclopentilo, 2,2-diisopropil-1-aza-2-sila-1-ciclohexilo, 2,2-dibutil-1-aza-2-sila-1-ciclohexilo y 2,2-difenil-1-aza-2-sila-1-ciclohexilo.

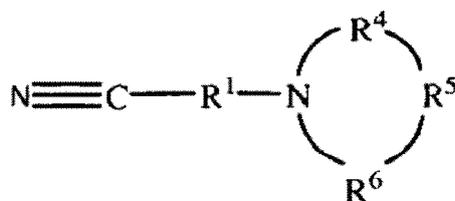
Ejemplos específicos de grupos dihidrocarbiloamino incluyen, aunque no están limitados a, grupos dimetilamino, dietilamino, di-n-propilamino, diisopropilamino, di-n-butilamino, diisobutilamino, diciclohexilamino, difenilamino, dibencilamino, (metil)(ciclohexil)amino, (etil)(ciclohexil)amino, (metil)(fenil)amino, (etil)(fenil)amino, (metil)(bencil)amino y (etil)(bencil)amino.

- 15 Ejemplos específicos de grupos 1-aza-1-ciclohidrocarbilo incluyen, aunque no están limitados a, grupos aziridino, azetidino, pirrolidino, piperidino, homopiperidino, morfolino, N-metilpiperazino y N-metilhomopiperazino.

En una o más realizaciones, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido pueden definirse por la fórmula I:



- 20 donde R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o R^2 y R^3 se unen para formar un grupo orgánico divalente. En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente formado uniendo R^2 y R^3 puede incluir uno o más grupos hidrolizables. En una o más realizaciones, donde R^2 y R^3 se unen para formar un grupo orgánico divalente, el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido puede representarse por la fórmula II:



- 25 donde R^1 y R^5 son cada uno independientemente un grupo orgánico divalente, y R^4 y R^6 son cada uno independientemente un enlace o un grupo hidrolizable.

- 30 En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos tales como, aunque no limitados a, grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo. Grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen grupos hidrocarbilo en los que uno o más átomos de hidrógeno se han reemplazado por un sustituyente tal como un grupo alquilo. En una o más realizaciones, estos grupos pueden incluir de uno, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos también pueden contener heteroátomos tales como, aunque no limitados a, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre, estaño y fósforo.

- 35 En una o más realizaciones, grupos hidrolizables incluyen los grupos o sustituyentes que son relativamente estables, y por lo tanto permanecen unidos químicamente al átomo de nitrógeno, en medios no acuosos o medios que están desprovistos o esencialmente desprovistos de agua. Sin embargo, una vez expuestos al agua, humedad o materiales que contienen agua o humedad, los grupos o sustituyentes hidrolizables se hidrolizan y se escinden por lo tanto del átomo de nitrógeno. Como resultado, los grupos hidrolizables se sustituyen por un átomo de hidrógeno.

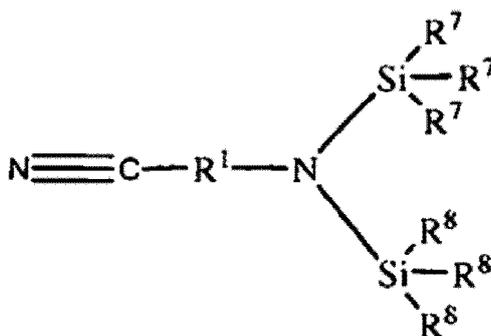
- 40 Grupos hidrolizables ejemplares incluyen grupos trihidrocarbilsililo y dihidrocarbilsililo. Ejemplos específicos de grupos trihidrocarbilsililo incluyen, grupos trimetilsililo, trietilsililo, tri-n-propilsililo, triisopropilsililo, tri-n-butilsililo, triisobutilsililo, tri-t-butilsililo, trifenilsililo y t-butildimetilsililo. Ejemplos específicos de grupos dihidrocarbilsililo

incluyen grupos dimetilhidrosililo, dietilhidrosililo, di-n-propilhidrosililo, diisopropilhidrosililo, di-n-butilhidrosililo, diisobutilhidrosililo, di-t-butilhidrosililo y difenilhidrosililo. Un catalizador puede usarse también para eliminar el grupo sililo del grupo amino protegido. Catalizadores adecuados incluyen fluoruro de tetrabutilamonio, ácidos fuertes tales como ácido clorhídrico, y ácidos de Lewis tal como tetracloruro de titanio.

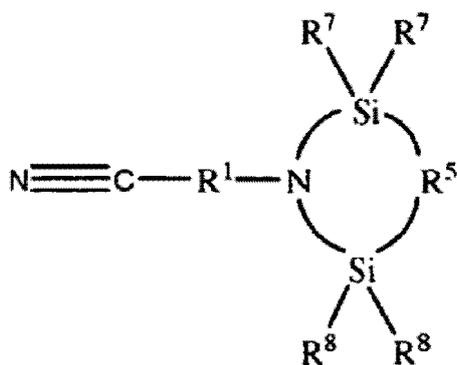
- 5 En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir grupos hidrocarbilenos o grupos hidrocarbilenos sustituidos tales como, aunque no limitados a, grupos alquilenos, cicloalquilenos, alquenilenos, cicloalquenilenos, alquinilenos, cicloalquinilenos o arilenos. Grupos hidrocarbilenos sustituidos incluyen grupos hidrocarbilenos en los que uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido por un sustituyente tal como un grupo alquilo. En una o más realizaciones, estos grupos pueden incluir de uno, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos también pueden contener uno o más heteroátomos tales como, aunque no limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo.

- 15 En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente R^1 es un grupo no heterocíclico. En otras realizaciones, el grupo orgánico divalente R^1 es un grupo heterocíclico. En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico (o bien lineal o ramificado) que puede o no incluir uno o más heteroátomos. En otras realizaciones, el grupo orgánico divalente R^1 es un grupo orgánico divalente cíclico que está desprovisto de heteroátomos. En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente R^1 puede contener uno o más grupos amino protegidos adicionales y/o uno o más grupos ciano adicionales.

- 20 En realizaciones particulares, R^2 y R^3 de fórmula I son cada uno independientemente un grupo sililo, y el compuesto nitrilo que contiene un grupo amino protegido puede estar representado por la fórmula III:



- 25 donde R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^7 y R^8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o al menos un R^7 y al menos un R^8 se une para formar un grupo orgánico divalente. En una o más realizaciones, donde un R^7 y un R^8 se unen para formar un grupo orgánico divalente, el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido puede representarse por la fórmula IV:



donde R^1 y R^5 son cada uno independientemente un grupo orgánico divalente, y R^7 y R^8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente.

- 30 Tipos ejemplares de compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos que pueden derivar de compuestos de nitrilo tal como compuestos de arenocarbonitrilo, compuestos de alcanocarbonitrilo, compuestos de alquenocarbonitrilo, compuestos de alquinocarbonitrilo, compuestos de cicloalcanocarbonitrilo, compuestos de cicloalquenocarbonitrilo, compuestos de cicloalquinocarbonitrilo y compuestos de nitrilo heterocíclico. Los expertos en la técnica aprecian que los compuestos de arenocarbonitrilo incluyen compuestos de areno donde uno o más átomos de hidrógeno en el compuesto de areno se han sustituido por grupos ciano, y los expertos en la técnica aprecian que las demás clases de compuestos de nitrilo pueden identificarse de forma similar.

35

Compuestos de arenocarbonitrilo ejemplares que contienen un grupo amino protegido incluyen los que derivan de compuestos de arenocarbonitrilo tal como benzonitrilo, 4-fenilbenzonitrilo, 4-metilbenzonitrilo, 5-indenocarbonitrilo, 2-naftalenocarbonitrilo, 2,3-naftalenodicarbonitrilo, 9-fenantrenocarbonitrilo, 9,10-fenantrenodicarbonitrilo, 9-antracencarbonitrilo y 1-azulenocarbonitrilo.

- 5 Compuestos de alcanocarbonitrilo ejemplares que contienen un grupo amino protegido incluyen los que derivan de compuestos de alcanocarbonitrilo tal como acetnitrilo, propionitrilo, butironitrilo, isobutironitrilo, valerionitrilo, isovaleronitrilo, pivalonitrilo, 1-hexanonitrilo y 1-heptanonitrilo.

- 10 Compuestos de alquenocarbonitrilo ejemplares que contienen un grupo amino protegido incluyen los que derivan de compuestos de alquenocarbonitrilo tal como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, crotononitrilo, 3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 5-hexenonitrilo, 2-metilenogluaronitrilo, 6-heptenonitrilo, fumaronitrilo, metilenomalononitrilo y bencilidenomalononitrilo.

Compuestos de alquinocarbonitrilo ejemplares que contienen un grupo amino protegido incluyen los que derivan de compuestos de alquinocarbonitrilo tal como 3-butinonitrilo, 2-pentinonitrilo, 3-pentinonitrilo, 4-pentinonitrilo y 5-hexinonitrilo.

- 15 Compuestos de cicloalcanocarbonitrilo ejemplares que contienen un grupo amino protegido incluyen los que derivan de compuestos de cicloalcanocarbonitrilo tal como ciclopropanocarbonitrilo, ciclobutanocarbonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo y cicloheptanocarbonitrilo.

- 20 Compuestos de cicloalquenocarbonitrilo ejemplares que contienen un grupo amino protegido incluyen los que derivan de compuestos de cicloalquenocarbonitrilo tal como 1-ciclopropenocarbonitrilo, 1-ciclobutenocarbonitrilo, 1-ciclopentenocarbonitrilo, 1-ciclohexenocarbonitrilo y 1-cicloheptenocarbonitrilo.

Compuestos de nitrilo heterocíclico ejemplares que contienen un grupo amino protegido incluyen los que derivan de compuestos de nitrilo heterocíclico tal como 2-piridinacarbonitrilo, 3-piridinacarbonitrilo, 4-piridinacarbonitrilo, 2-pirimidinacarbonitrilo, 4-pirimidinacarbonitrilo, 5-pirimidinacarbonitrilo, pirazinacarbonitrilo, 3-piridazinacarbonitrilo y 4-piridazinacarbonitrilo.

- 25 Tipos ejemplares de compuestos de arenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]arenocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]arenocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)arenocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]arenocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]arenocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)arenocarbonitrilo, (dihidrocarbilsilil)arenocarbonitrilo y (1-aza-1-ciclohidrocarbilsilil)arenocarbonitrilo.

- 30 Tipos ejemplares de compuestos de alcanocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]alcanocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]alcanocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)alcanocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alcanocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alcanocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)alcanocarbonitrilo, (dihidrocarbilsilil)alcanocarbonitrilo y (1-aza-1-ciclohidrocarbilsilil)alcanocarbonitrilo.

- 35 Tipos ejemplares de compuestos de alquenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]alquenocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]alquenocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)alquenocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alquenocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alquenocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)alquenocarbonitrilo, (dihidrocarbilsilil)alquenocarbonitrilo y (1-aza-1-ciclohidrocarbilsilil)alquenocarbonitrilo.

- 40 Tipos ejemplares de compuestos de alquinocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]alquinocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]alquinocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)alquinocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alquinocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alquinocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)alquinocarbonitrilo, (dihidrocarbilsilil)alquinocarbonitrilo y (1-aza-1-ciclohidrocarbilsilil)alquinocarbonitrilo.

- 45 Tipos ejemplares de compuestos de cicloalcanocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]cicloalcanocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]cicloalcanocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalcanocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalcanocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalcanocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalcanocarbonitrilo, (dihidrocarbilsilil)cicloalcanocarbonitrilo y (1-aza-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalcanocarbonitrilo.

- 50 Tipos ejemplares de compuestos de cicloalquenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]cicloalquenocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]cicloalquenocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalquenocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalquenocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalquenocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalquenocarbonitrilo, (dihidrocarbilsilil)cicloalquenocarbonitrilo y (1-aza-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalquenocarbonitrilo.

Tipos ejemplares de compuestos de cicloalquinocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]cicloalquinocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]cicloalquinocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalquinocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalquinocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalquinocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalquinocarbonitrilo, (dihidrocarbilsilil)amino]cicloalquinocarbonitrilo y (1-aza-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalquinocarbonitrilo.

Tipos ejemplares de compuestos de nitrilo heterocíclico que contienen un grupo amino protegido incluyen nitrilo [bis(trihidrocarbilsilil)amino]heterocíclico, nitrilo [bis(dihidrocarbilsilil)amino]heterocíclico, nitrilo (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)heterocíclico, nitrilo [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]heterocíclico, nitrilo [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]heterocíclico, nitrilo (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)heterocíclico, nitrilo (dihidrocarbilsilil)amino]heterocíclico y nitrilo (1-aza-1-ciclohidrocarbilsilil)heterocíclico.

Ejemplos específicos de compuestos de arenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen 2-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo, 4-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo, 2-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo, 4-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo, 2-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)benzonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)benzonitrilo, 4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)benzonitrilo, 2-[(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 3-[(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 4-[(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 2-[(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 3-[(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 4-[(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 2-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)benzonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)benzonitrilo, 4-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)benzonitrilo, 2-[(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 3-[(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 4-[(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 2-(dimetilamino)benzonitrilo, 3-(dimetilamino)benzonitrilo, 4-(dimetilamino)benzonitrilo, 4-(dietilamino)benzonitrilo, 4-(di-n-propilamino)benzonitrilo, 4-(diisopropilamino)benzonitrilo, 4-(di-n-butilamino)benzonitrilo, 4-(diisobutilamino)benzonitrilo, 4-(dicrohexilamino)benzonitrilo, 4-(difenilamino)benzonitrilo, 4-(dibencilamino)benzonitrilo, 4-[(metil)(ciclohexil)amino]benzonitrilo, 4-[(etil)(ciclohexil)amino]benzonitrilo, 4-[(metil)(fenil)amino]benzonitrilo, 4-[(etil)(fenil)amino]benzonitrilo, 4-[(metil)(bencil)amino]benzonitrilo, 4-[(etil)(bencil)amino]benzonitrilo, 2-(dimetilaminometil)benzonitrilo, 3-(dimetilaminometil)benzonitrilo, 4-(dimetilaminometil)benzonitrilo, 4-aziridinobenzonitrilo, 4-azetidinoobenzonitrilo, 4-pirrolidinobenzonitrilo, 4-piperidinobenzonitrilo, 4-homopiperidinobenzonitrilo, 4-morfolinoobenzonitrilo, 4-(N-metilpiperazino)benzonitrilo, 4-(N-metilhomopiperazino)benzonitrilo, 4-(aziridinometil)benzonitrilo, 4-(azetidino)benzonitrilo, 4-(pirrolidinometil)benzonitrilo, 4-(piperidinometil)benzonitrilo, 4-(homopiperidinometil)benzonitrilo, 4-(morfolinometil)benzonitrilo, 4-[(N-metilpiperazino)metil]benzonitrilo y 4-[(N-metilhomopiperazino)metil]benzonitrilo.

Ejemplos específicos de compuestos de alcanocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trimetilsilil)amino]acetronitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)amino]propionitrilo, 4-[bis(trimetilsilil)amino]butironitrilo, 5-[bis(trimetilsilil)amino]valeronitrilo, (2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)acetronitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)propionitrilo, 4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)butironitrilo, 5-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)valeronitrilo, [(trimetilsilil)(metil)amino]acetronitrilo, [(trimetilsilil)(etil)amino]acetronitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]propionitrilo, 4-[(trimetilsilil)(metil)amino]butironitrilo, 4-[(trimetilsilil)(etil)amino]butironitrilo, 5-[(trimetilsilil)(metil)amino]valeronitrilo, 5-[(trimetilsilil)(etil)amino]valeronitrilo, N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo, N-trimetilsililiminodiacetonitrilo, (2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)acetronitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)propionitrilo, 4-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)butironitrilo, 5-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)valeronitrilo, (dimetilamino)acetronitrilo, (dietilamino)acetronitrilo, (difenilamino)acetronitrilo, 3-(dimetilamino)propionitrilo, 3-(dietilamino)propionitrilo, 3-(di-n-propilamino)propionitrilo, 3-(diisopropilamino)propionitrilo, 3-(di-n-butilamino)propionitrilo, 3-(diisobutilamino)propionitrilo, 3-(dicrohexilamino)propionitrilo, 3-(difenilamino)propionitrilo, 3-[bis(cianoetil)amino]propionitrilo, 3-(dibencilamino)propionitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]propionitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]propionitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]propionitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]propionitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]propionitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]propionitrilo, 4-(dimetilamino)butironitrilo, 4-(dietilamino)butironitrilo, 4-(di-n-propilamino)butironitrilo, 4-(diisopropilamino)butironitrilo, 4-(di-n-butilamino)butironitrilo, 4-(diisobutilamino)butironitrilo, 4-(dicrohexilamino)butironitrilo, 4-(difenilamino)butironitrilo, 4-(dibencilamino)butironitrilo, 4-[(metil)(ciclohexil)amino]butironitrilo, 4-[(etil)(ciclohexil)amino]butironitrilo, 4-[(metil)(fenil)amino]butironitrilo, 4-[(etil)(fenil)amino]butironitrilo, 4-[(metil)(bencil)amino]butironitrilo, 4-[(etil)(bencil)amino]butironitrilo, 5-(dimetilamino)valeronitrilo, 5-(dietilamino)valeronitrilo, 5-(difenilamino)valeronitrilo, aziridinoacetronitrilo, azetidinoacetronitrilo, pirrolidinoacetronitrilo, piperidinoacetronitrilo, homopiperidinoacetronitrilo, morfolinoacetronitrilo, (N-metilpiperazino)acetronitrilo, (N-metilhomopiperazino)acetronitrilo, 3-aziridinopropionitrilo, 3-azetidinoacetronitrilo, 3-pirrolidinopropionitrilo, 3-piperidinopropionitrilo, 3-homopiperidinopropionitrilo, 3-morfolinopropionitrilo, 3-(N-metilpiperazino)propionitrilo, 3-(N-metilhomopiperazino)propionitrilo, 4-aziridinobutironitrilo, 4-azetidinoacetronitrilo, 4-pirrolidinobutironitrilo, 4-piperidinobutironitrilo, 4-homopiperidinobutironitrilo, 4-morfolinobutironitrilo, 4-(N-metilpiperazino)butironitrilo, 4-(N-metilhomopiperazino)butironitrilo, 5-aziridinoacetronitrilo, 5-azetidinoacetronitrilo, 5-pirrolidinoacetronitrilo, 5-piperidinoacetronitrilo, 5-homopiperidinoacetronitrilo, 5-morfolinoacetronitrilo, 5-(N-metilpiperazino)acetronitrilo y 5-(N-metilhomopiperazino)acetronitrilo.

Ejemplos específicos de compuestos de alquenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen 3-[bis(trimetilsilil)amino]crotononitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)crotononitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-4-pentenonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-5-hexenonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]-crotononitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]crotononitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)-amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)crotononitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-4-pentenonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-5-hexenonitrilo, 3-(dimetilamino)acrilonitrilo, 3-(dimetilamino)crotononitrilo, 3-(dietilamino)-crotononitrilo, 3-(di-n-propilamino)crotononitrilo, 3-(diisopropilamino)crotononitrilo, 3-(di-n-butilamino)crotononitrilo, 3-(diisobutilamino)crotononitrilo, 3-(dicrolohexilamino)crotononitrilo, 3-(difenilamino)crotononitrilo, 3-(dibencilamino)-crotononitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]crotononitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]crotononitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-crotononitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]crotononitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]crotononitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]-crotononitrilo, 3-(dimetilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(dietilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(di-n-propilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(diisopropilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(di-n-butilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(diisobutilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(dicrolohexilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(difenilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(dibencilamino)-4-pentenonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-(dimetilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(dietilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(di-n-propilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(diisopropilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(di-n-butilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(diisobutilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(dicrolohexilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(difenilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(dibencilamino)-5-hexenonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-aziridinocrotononitrilo, 3-azetidincrotononitrilo, 3-pirrolidinocrotononitrilo, 3-piperidinocrotononitrilo, 3-homopiperidinocrotononitrilo, 3-morfolinocrotononitrilo, 3-(N-metilpiperazino)crotononitrilo, 3-(N-metilhomopiperazino)crotononitrilo, 3-aziridino-4-pentenonitrilo, 3-azetidino-4-pentenonitrilo, 3-pirrolidino-4-pentenonitrilo, 3-piperidino-4-pentenonitrilo, 3-homopiperidino-4-pentenonitrilo, 3-morfolino-4-pentenonitrilo, 3-(N-metilpiperazino)-4-pentenonitrilo, 3-(N-metilhomopiperazino)-4-pentenonitrilo, 3-aziridino-5-hexenonitrilo, 3-azetidino-5-hexenonitrilo, 3-pirrolidino-5-hexenonitrilo, 3-piperidino-5-hexenonitrilo, 3-homopiperidino-5-hexenonitrilo, 3-morfolino-5-hexenonitrilo, 3-(N-metilpiperazino)-5-hexenonitrilo y 3-(N-metilhomopiperazino)-5-hexenonitrilo.

Compuestos de alquinocarbonitrilo específicos que contienen grupos amino protegidos incluyen 3-[bis(trimetilsilil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-4-pentinonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-5-hexinonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-4-pentinonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-5-hexinonitrilo, 3-(dimetilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(dietilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(di-n-propilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(diisopropilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(di-n-butilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(diisobutilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(dicrolohexilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(difenilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(dibencilamino)-4-pentinonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-(dimetilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(dietilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(di-n-propilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(diisopropilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(di-n-butilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(diisobutilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(dicrolohexilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(difenilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(dibencilamino)-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-aziridino-4-pentinonitrilo, 3-azetidino-4-pentinonitrilo, 3-pirrolidino-4-pentinonitrilo, 3-piperidino-4-pentinonitrilo, 3-homopiperidino-4-pentinonitrilo, 3-morfolino-4-pentinonitrilo, 3-(N-metilpiperazino)-4-pentinonitrilo, 3-(N-metilhomopiperazino)-4-pentinonitrilo, 3-aziridino-5-hexinonitrilo, 3-azetidino-5-hexinonitrilo, 3-pirrolidino-5-hexinonitrilo, 3-piperidino-5-hexinonitrilo, 3-homopiperidino-5-hexinonitrilo, 3-morfolino-5-hexinonitrilo, 3-(N-metilpiperazino)-5-hexinonitrilo y 3-(N-metilhomopiperazino)-5-hexinonitrilo.

Ejemplos específicos de compuestos de cicloalcanocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen 3-[bis(trimetilsilil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 4-[bis(trimetilsilil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)ciclopentanocarbonitrilo, 4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)ciclohexanocarbonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(metil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(etil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)ciclopentanocarbonitrilo, 4-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)ciclohexanocarbonitrilo, 3-(3-dimetilaminofenil)ciclopropano-1,1,2,2-tetracarbonitrilo, 3-(dimetilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(dietilamino)-ciclopentanocarbonitrilo, 3-(di-n-propilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(diisopropilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(di-n-butilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(diisobutilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(dicrolohexilamino)-ciclopentanocarbonitrilo, 3-(difenilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(dibencilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 4-(dimetilamino)ciclohexanocarbonitrilo,

4-(dietilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(di-n-propilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(diisopropilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(di-n-butilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(diisobutilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 3-(dicrolohexilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(difenilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(dibencilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(metil)(ciclohexil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(etil)(ciclohexil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(metil)(fenil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(etil)(fenil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(metil)(bencil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(etil)(bencil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-aziridinociclopentanocarbonitrilo, 3-azetidino-ciclopentanocarbonitrilo, 3-pirrolidinociclopentanocarbonitrilo, 3-piperidinociclopentanocarbonitrilo, 3-(N-metilpiperazino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(N-metilhomopiperazino)ciclopentanocarbonitrilo, 4-aziridinociclohexanocarbonitrilo, 4-azetidino-ciclohexanocarbonitrilo, 4-pirrolidinociclohexanocarbonitrilo, 4-piperidinociclohexanocarbonitrilo, 4-homopiperidinociclohexanocarbonitrilo, 4-morfolinociclohexanocarbonitrilo, 4-(N-metilpiperazino)ciclohexanocarbonitrilo y 4-(N-metilhomopiperazino)ciclohexanocarbonitrilo.

Ejemplos específicos de compuestos de cicloalquenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen 4-[bis(trimetilsilil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[bis(trimetilsilil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(metil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(etil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(etil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(metil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(dietilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(di-n-propilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(diisopropilamino)-ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(di-n-butilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(diisobutilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(dicrolohexilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(difenilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(dibencilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(ciclohexil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(ciclohexil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(fenil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(fenil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(bencil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(bencil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(dimetilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(dietilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(di-n-propilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(diisopropilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(di-n-butilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(diisobutilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(dicrolohexilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(difenilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(dibencilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(ciclohexil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(ciclohexil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(fenil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(fenil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(bencil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(bencil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-aziridinociclopenteno-1-carbonitrilo, 4-azetidino-ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-pirrolidinociclopenteno-1-carbonitrilo, 4-piperidinociclopenteno-1-carbonitrilo, 4-homopiperidinociclopenteno-1-carbonitrilo, 4-morfolinociclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(N-metilpiperazino)-ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(N-metilhomopiperazino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-aziridinociclohexeno-1-carbonitrilo, 4-azetidino-ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-pirrolidinociclohexeno-1-carbonitrilo, 4-piperidinociclohexeno-1-carbonitrilo, 4-homopiperidinociclohexeno-1-carbonitrilo, 4-morfolinociclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(N-metilpiperazino)-ciclohexeno-1-carbonitrilo y 4-(N-metilhomopiperazino)ciclohexeno-1-carbonitrilo.

Ejemplos específicos de compuestos de nitrilo heterocíclico que contienen un grupo amino protegido incluyen 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(trimetilsilil)(metil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(trimetilsilil)(etil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(trimetilsilil)(metil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(trimetilsilil)(etil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(dimetilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 3-(dietilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(di-n-propilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(diisopropilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(di-n-butilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(diisobutilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(dicrolohexilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(difenilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(dibencilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(metil)(ciclohexil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(etil)(ciclohexil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(metil)(fenil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(etil)(fenil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(metil)(bencil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(etil)(bencil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-(dimetilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(dietilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(di-n-propilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(diisopropilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(di-n-butilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(diisobutilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(dicrolohexilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(difenilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(dibencilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(metil)(ciclohexil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(etil)(ciclohexil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(metil)(fenil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(etil)(fenil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(metil)(bencil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(etil)(bencil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-aziridino-2-piridinacarbonitrilo, 5-azetidino-2-piridinacarbonitrilo, 5-pirrolidino-2-piridinacarbonitrilo, 5-piperidino-2-piridinacarbonitrilo, 5-homopiperidino-2-piridinacarbonitrilo, 5-morfolino-2-piridinacarbonitrilo, 5-(N-metilpiperazino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(N-metilhomopiperazino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-aziridino-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-azetidino-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-pirrolidino-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-piperidino-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-homopiperidino-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-morfolino-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(N-metilpiperazino)-2-pirimidinacarbonitrilo y 5-(N-metilhomopiperazino)-2-pirimidinacarbonitrilo.

En una o más realizaciones, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido puede sintetizarse alquilando o sililando un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino primario (es decir -NH₂) o un grupo amino secundario representado por la fórmula -NH(R), donde R es un grupo orgánico monovalente tal como un grupo hidrocarbilo o sililo. Los reactivos alquilantes ejemplares incluyen haluros de alquilo. Los reactivos sililantes ejemplares incluyen haluros de trialkilsililo, 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano y trifluorometanosulfonato de trialkilsililo. Una base tal como trietilamina puede usarse para neutralizar el ácido formado durante la reacción de alquilación o sililación.

La cantidad del compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido que puede añadirse a la mezcla de polimerización para dar el polímero funcionalizado de esta invención puede depender de varios factores que incluyen el tipo y cantidad de catalizador usado para sintetizar el polímero reactivo y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, donde el polímero reactivo se prepara empleando un catalizador basado en lantánido, la cantidad del compuesto de nitrilo empleado puede describirse con referencia al metal lantánido del compuesto que contiene lantánido. Por ejemplo, la relación molar del compuesto de nitrilo al metal lantánido puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 150:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 100:1.

En una o más realizaciones, además del compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido, un agente de co-funcionalización puede añadirse además a la mezcla de polimerización para dar un polímero funcionalizado con propiedades ajustadas. Una mezcla de dos o más agentes de co-funcionalización pueden emplearse también. El agente de co-funcionalización puede añadirse a la mezcla de polimerización antes de, junto con, o después de la introducción del compuesto de nitrilo. En una o más realizaciones, el agente de co-funcionalización se añade a la mezcla de polimerización al menos 5 minutos después, en otras realizaciones al menos 10 minutos después, y en otras realizaciones al menos 30 minutos después de la introducción del compuesto de nitrilo.

En una o más realizaciones, los agentes de co-funcionalización incluyen compuestos o reactivos que pueden reaccionar con un polímero reactivo producido mediante esta invención y proporcionar así el polímero con un grupo funcional que es distinto de una cadena en propagación que no se ha hecho reaccionar con el agente de co-funcionalización. El grupo funcional puede ser reactivo o interactivo con otras cadenas poliméricas (que se propagan y/o que no se propagan) o con otros constituyentes tales como rellenos de refuerzo (por ejemplo, negro de carbono) que pueden combinarse con el polímero. En una o más realizaciones, la reacción entre el agente de co-funcionalización y el polímero reactivo avanza por medio de una reacción de adición o sustitución.

Agentes de co-funcionalización útiles pueden incluir compuestos que proporcionan simplemente un grupo funcional en el extremo de una cadena polimérica sin unir entre sí dos o más cadenas poliméricas, además de compuestos que pueden acoplar o unir entre sí dos o más cadenas poliméricas por medio de una unión funcional para formar una sola macromolécula. El último tipo de agentes de co-funcionalización también pueden denominarse agentes de acoplamiento.

En una o más realizaciones, los agentes de co-funcionalización incluyen compuestos que añadirán o impartirán un heteroátomo a la cadena polimérica. En realizaciones particulares, los agentes de co-funcionalización incluyen los compuestos que impartirán un grupo funcional a la cadena polimérica para formar un polímero funcionalizado que reduce la pérdida por histéresis a 50°C de unos vulcanizados cargados con negro de carbono preparados a partir del polímero funcionalizado en comparación con vulcanizados cargados con negro de carbono similares preparados a partir de polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción en la pérdida por histéresis es al menos 5%, en otras realizaciones al menos 10% y en otras realizaciones al menos 15%.

En una o más realizaciones, agentes de co-funcionalización adecuados incluyen los compuestos que contienen grupos que pueden reaccionar con los polímeros reactivos producidos según esta invención. Agentes de co-funcionalización ejemplares incluyen cetonas, quinonas, aldehídos, amidas, ésteres, isocianatos, isotiocianatos, epóxidos, iminas, aminocetonas, aminotiocetonas y anhídridos de ácido. Ejemplos de estos compuestos se describen en las Patentes de EE.UU. núms. 4.906.706, 4.990.573, 5.064.910, 5.567.784, 5.844.050, 6838.526, 6977.281 y 6.992.147; Publicaciones de Patente de EE.UU. núms. 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 y 2004/0147694 A1; Solicitudes de Patente Japonesas núms. 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A. Otros ejemplos de agentes de co-funcionalización incluyen compuestos de amina como los descritos en la Serie de EE.UU. núm. 11/640.711, compuestos de hidrobencamida como los descritos en la Serie de EE.UU. núm. 11/710.713, nitrocompuestos como los descritos en la Serie de EE.UU. núm. 11/710.845 y compuestos de oxima protegidos como los descritos en la Serie de EE.UU. núm. 60/875.484.

En realizaciones particulares, los agentes de co-funcionalización empleados pueden ser haluros metálicos, haluros metaloides, alcoxisilanos, carboxilatos metálicos, carboxilatos hidrocarbilmetálicos, carboxilatos de éster hidrocarbilmetálico y alcóxidos metálicos.

Compuestos de haluro metálico ejemplares incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tetrayoduro de estaño, tricloruro de n-butilestaño, tricloruro de fenilestaño, dicloruro de di-n-butilestaño, dicloruro de difenilestaño,

cloruro de tri-n-butilestaño, cloruro de trifenilestaño, tetracloruro de germanio, tetrabromuro de germanio, tetrayoduro de germanio, tricloruro de n-butilgermanio, dicloruro de di-n-butilgermanio y cloruro de tri-n-butilgermanio.

5 Compuestos de haluro de metaloide ejemplares incluyen tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrayoduro de silicio, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, tricloruro de boro, tribromuro de boro, triyoduro de boro, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo y triyoduro de fósforo.

En una o más realizaciones, los alcoxisilanos pueden incluir al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo epoxi y un grupo isocianato.

10 Compuestos de alcoxisilano ejemplares que incluyen un grupo epoxi incluyen (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trifenoxisilano, (3-glicidiloxipropil)metildimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)metildietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)metildifenoxisilano, [2-(3,4-epoxiciclohexil)etil]trimetoxisilano y [2-(3,4-epoxiciclohexil)etil]trietoxisilano.

15 Compuestos de alcoxisilano ejemplares que incluyen un grupo isocianato incluyen (3-isocianatopropil)trimetoxisilano, (3-isocianatopropil)trietoxisilano, (3-isocianatopropil)trifenoxisilano, (3-isocianatopropil)metildimetoxisilano, (3-isocianatopropil)metildietoxisilano (3-isocianatopropil)metildifenoxisilano e (isocianatometil)metildimetoxisilano.

15 Compuestos de carboxilato metálico ejemplares incluyen tetraacetato de estaño, bis(2-etilhexanoato) de estaño y bis(neodecanoato) de estaño.

20 Compuestos de carboxilato hidrocarbilmetalico ejemplares incluyen 2-etilhexanoato de trifenilestaño, 2-etilhexanoato de tri-n-butilestaño, neodecanoato de tri-n-butilestaño, 2-etilhexanoato de triisobutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de difenilestaño, bis(2-etilhexanoato) de di-n-butilestaño, bis(neodecanoato) de di-n-butilestaño, tris(2-etilhexanoato) de fenilestaño y tris(2-etilhexanoato) de n-butilestaño.

Compuestos de carboxilato de éster hidrocarbilmetalico ejemplares incluyen bis(n-octilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(n-octilmaleato) de di-n-octilestaño, bis(n-octilmaleato) de difenilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de di-n-octilestaño y bis(2-etilhexilmaleato) de difenilestaño.

25 Compuestos de alcóxido metálico ejemplares incluyen dimetoxiestaño, dietoxiestaño, tetraetoxiestaño, tetra-n-propoxiestaño, tetraisopropoxiestaño, tetra-n-butoxiestaño, tetraisobutoxiestaño, tetra-t-butoxiestaño y tetrafenoxiestaño.

30 La cantidad del agente de co-funcionalización que puede añadirse a la mezcla de polimerización puede depender de varios factores que incluyen el tipo y cantidad de catalizador usado para sintetizar el polímero reactivo y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, donde el polímero reactivo se prepara empleando un catalizador basado en lantánido, la cantidad del agente de co-funcionalización empleado puede describirse con referencia al metal lantánido del compuesto que contiene lantánido. Por ejemplo, la relación molar del agente de co-funcionalización al metal lantánido puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 150:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 100:1.

35 La cantidad del agente de co-funcionalización empleado puede describirse también con referencia al compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido. En una o más realizaciones, la relación molar del agente de co-funcionalización al compuesto de nitrilo puede ser de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 1:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,8:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,6:1.

40 En una o más realizaciones, el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) puede introducirse a la mezcla de polimerización en una posición (por ejemplo, en un recipiente) donde se ha realizado la polimerización. En otras realizaciones, el compuesto de nitrilo puede introducirse a la mezcla de polimerización en una posición que es distinta de donde la polimerización ha tenido lugar. Por ejemplo, el compuesto de nitrilo puede introducirse a la mezcla de polimerización en recipientes corriente abajo que incluyen reactores o tanques corriente abajo, reactores o mezcladoras en línea, extrusoras o desvolatilizadores.

45 En una o más realizaciones, el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) puede hacerse reaccionar con el polímero reactivo después de alcanzarse una conversión de monómero deseada pero antes de que la mezcla de polimerización se apague mediante un agente de extinción. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo puede tener lugar en 30 minutos, en otras realizaciones en 5 minutos y en otras realizaciones en un minuto después de alcanzarse la temperatura de polimerización pico. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo puede darse una vez que se alcance la temperatura de polimerización pico. En otras realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo puede darse después de haberse almacenado el polímero reactivo. En una o más realizaciones, el almacenaje del polímero reactivo se da a temperatura ambiente o por debajo de temperatura ambiente en una atmósfera inerte. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo puede tener lugar a una temperatura de

aproximadamente 10°C a aproximadamente 150°C, y en otras realizaciones de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C. El tiempo necesario para completar la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo depende de varios factores tales como el tipo y cantidad del catalizador usado para preparar el polímero reactivo, el tipo y cantidad del compuesto de nitrilo, además de la temperatura a la que se realiza la reacción de funcionalización. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo puede realizarse durante aproximadamente 10 a 60 minutos.

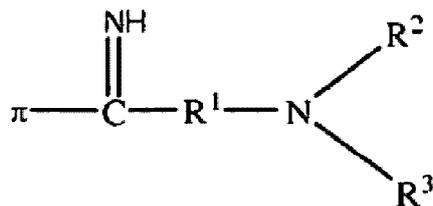
En una o más realizaciones, después de que la reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) se ha conseguido o completado, un agente de extinción puede añadirse a la mezcla de polimerización para protonar el producto de reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo, inactivar cualquier cadena polimérica reactiva residual y/o inactivar el catalizador o componentes catalíticos. El agente de extinción puede incluir un compuesto prótico, que incluye, aunque no está limitado a, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua o una mezcla de los mismos. Puede añadirse un antioxidante tal como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol junto con, antes o después de la adición del agente de extinción. La cantidad del antioxidante empleada puede estar en el intervalo de 0,2% a 1% en peso del producto polimérico. Adicionalmente, el producto polimérico puede estar extendido con aceite añadiendo un aceite al polímero, que puede estar en forma de un cemento polimérico o polímero disuelto o suspendido en monómero. La práctica de la presente invención no limita la cantidad de aceite que puede añadirse, y por lo tanto pueden añadirse cantidades convencionales (por ejemplo, 5-50 phr). Aceites o extensores útiles que pueden emplearse incluyen, aunque no están limitados a, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites nafténicos, aceites vegetales distintos de aceites de ricino, aceites de bajo PCA que incluyen MES, TDAE y SRAE, y aceites nafténicos pesados.

Una vez que la mezcla de polimerización se ha extinguido, los diversos constituyentes de la mezcla de polimerización pueden recuperarse. En una o más realizaciones, el monómero sin reaccionar puede recuperarse de la mezcla de polimerización. Por ejemplo, el monómero puede destilarse de la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la técnica. En una o más realizaciones, puede emplearse un desvolatilizador para eliminar el monómero de la mezcla de polimerización. Una vez que el monómero se ha retirado de la mezcla de polimerización, el monómero puede purificarse, almacenarse y/o reciclarse de nuevo al procedimiento de polimerización.

El producto polimérico puede recuperarse de la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la técnica. En una o más realizaciones, pueden usarse técnicas de desolventización y secado. Por ejemplo, el polímero puede recuperarse haciendo pasar la mezcla de polimerización a través de un aparato de tornillo calentado, tal como una extrusora de desolventización, en que las sustancias volátiles se eliminan mediante evaporación a temperaturas apropiadas (por ejemplo, de aproximadamente 100°C a aproximadamente 170°C) y bajo presión atmosférica o subatmosférica. Este tratamiento sirve para eliminar monómero sin reaccionar además de cualquier disolvente de bajo punto de ebullición. De forma alternativa, el polímero también puede recuperarse sometiendo la mezcla de polimerización a desolventización con vapor, seguido por secado de los grumos de polímero resultantes en un túnel de aire caliente. El polímero también puede recuperarse directamente secando la mezcla de polimerización en una secadora de tambor.

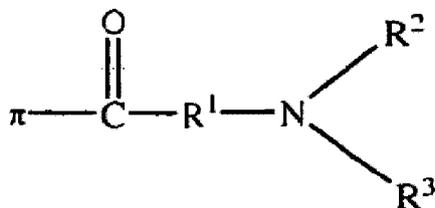
Mientras se cree que el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) reaccionan para producir un nuevo polímero funcionalizado, que puede protonarse o modificarse adicionalmente, la estructura química exacta del polímero funcionalizado producido en cada realización no se conoce con ningún grado grande de certeza, particularmente como la estructura se relaciona con el residuo impartido al extremo de la cadena polimérica por el compuesto de nitrilo y opcionalmente el agente de co-funcionalización. De hecho, se especula que la estructura del polímero funcionalizado puede depender de varios factores tales como las condiciones empleadas para preparar el polímero reactivo (por ejemplo, el tipo y la cantidad del catalizador) y las condiciones empleadas para hacer reaccionar el compuesto de nitrilo (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) con el polímero reactivo (por ejemplo, los tipos y cantidades del compuesto de nitrilo y el agente de co-funcionalización).

En una o más realizaciones, uno de los productos resultantes de la reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido, particularmente después de la reacción con un agente de extinción, puede ser un polímero funcionalizado definido por la fórmula:



donde π es una cadena de cis-1,4-polidieno que tiene un contenido de unión cis-1,4- que es mayor que 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o R^2 y R^3 se unen para formar un grupo orgánico divalente.

- 5 Se cree que los polímeros funcionalizados descritos por la fórmula anterior puede, por exposición a la humedad, convertirse a polímeros funcionalizados definidos por la fórmula:



donde π es una cadena de cis-1,4-polidieno que tiene un contenido de unión cis-1,4- que es mayor que 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente o un átomo de hidrógeno, o R^2 y R^3 se unen para formar un grupo orgánico divalente.

- 10 En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados preparados según esta invención pueden contener insaturación. En estas u otras realizaciones, los polímeros funcionalizados son vulcanizables. En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados pueden tener una temperatura de transición al cristal (T_g) que es menor que 0°C, en otras realizaciones menor que -20°C, y en otras realizaciones menor que -30°C. En una realización, estos polímeros pueden mostrar una única temperatura de transición al cristal. En realizaciones particulares, los polímeros pueden estar hidrogenados o parcialmente hidrogenados.

- 15 En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados de esta invención pueden ser cis-1,4-polidienos que tienen un contenido en unión cis-1,4- que es mayor que 60%, en otras realizaciones mayor que aproximadamente 75%, en otras realizaciones mayor que aproximadamente 90%, y en otras realizaciones mayor que aproximadamente 95%, donde los porcentajes están basados en el número de unidades méricas por dieno que adoptan la unión cis-1,4 frente al número total de unidades méricas por dieno. Además, estos polímeros pueden tener un contenido en uniones 1,2- que es menor que aproximadamente 7%, en otras realizaciones menor que 5%, en otras realizaciones menor que 2%, y en otras realizaciones menor que 1%, donde los porcentajes están basados en el número de unidades méricas por dieno que adoptan la unión 1,2- frente al número total de unidades méricas por dieno. El equilibrio de las unidades méricas por dieno puede adoptar la unión trans-1,4-. Los contenidos de unión cis-1,4-, 1,2- y trans-1,4- pueden determinarse por espectroscopia infrarroja. El peso molecular promedio en número (M_n) de estos polímeros puede ser de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 1.000.000, en otras realizaciones de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000, en otras realizaciones de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 150.000, y en otras realizaciones de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 120.000, como se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrado con estándares de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La distribución de peso molecular o polidispersión (M_w/M_n) de estos polímeros puede ser de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,0, y en otras realizaciones de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0.

- 30 Ventajasamente, los polímeros funcionalizados de esta invención pueden mostrar resistencia a la fluencia en frío mejorada y proporcionar composiciones de caucho que demuestran histéresis reducida. Los polímeros funcionalizados son particularmente útiles en la preparación de composiciones de caucho que pueden usarse para fabricar componentes de neumático. Las técnicas de composición de caucho y los aditivos empleados en esta memoria se describen generalmente en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, en *Rubber Technology* (2ª Ed. 1973).

- 40 Las composiciones de caucho pueden prepararse usando los polímeros funcionalizados solos o junto con otros elastómeros (es decir, polímeros que pueden vulcanizarse para formar composiciones que poseen propiedades de caucho o elastoméricas). Otros elastómeros que pueden usarse incluyen cauchos naturales y sintéticos. Los cauchos sintéticos derivan típicamente de la polimerización de monómeros de dieno conjugados, la copolimerización de monómeros de dieno conjugados con otros monómeros tales como monómeros aromáticos sustituidos con vinilo, o la copolimerización de etileno con una o más α -olefinas y opcionalmente uno o más monómeros de dieno.

- 45 Elastómeros ejemplares incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epíclorhidrina, y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras macromoleculares que incluyen estructuras lineales, ramificadas y en forma de estrella.

- 50 Las composiciones de caucho pueden incluir rellenos tales como rellenos inorgánicos y orgánicos. Ejemplos de rellenos orgánicos incluyen negro de carbono y almidón. Ejemplos de rellenos inorgánicos incluyen sílice, hidróxido

de aluminio, hidróxido de magnesio, mica, talco (silicato de magnesio hidratado) y arcillas (silicatos de aluminio hidratados). Los negros de carbono y sílices son los rellenos más comunes usados en la fabricación de neumáticos. En ciertas realizaciones, una mezcla de diferentes rellenos puede emplearse de forma ventajosa.

5 En una o más realizaciones, los negros de carbono incluyen negros de horno, negros de canal y negros de humo. Ejemplos más específicos de negros de carbono incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de semi-refuerzo, negros de canal de procesado medio, negros de canal de procesado duro, negros de canal conductores y negros de acetileno.

10 En realizaciones particulares, los negros de carbono pueden tener un área superficial (EMSA) de al menos 20 m²/g y en otras realizaciones de al menos 35 m²/g; los valores de área superficial pueden determinarse por la norma ASTM D-1765 usando la técnica del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los negros de carbono pueden estar en una forma peletizada o en una forma floculenta no peletizada. La forma preferida de negro de carbono puede depender del tipo de equipo de mezcla usado para mezclar el compuesto de caucho.

15 La cantidad de negro de carbono empleado en las composiciones de caucho puede ser de hasta aproximadamente 50 partes en peso por 100 partes en peso de caucho (phr), siendo típico de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 phr.

20 Algunos sílices disponibles comercialmente que pueden usarse incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pa.). Otros proveedores de sílice disponible comercialmente incluyen Grace Davison (Baltimore, Md.), Degussa Corp. (Parsippany, N.J.), Rhodia Silica Systems (Cranbury, N.J.) y J.M. Huber Corp. (Edison, N.J.).

25 En una o más realizaciones, las sílices pueden caracterizarse por sus áreas superficiales, que dan una medida de su carácter reforzador. El método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 y posteriores) es un método reconocido para determinar el área superficial. El área superficial BET de sílice es generalmente menor que 450 m²/g. Intervalos útiles de área superficial incluyen de aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m²/g, aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m²/g, y aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m²/g.

Los pH de las sílices son generalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 o ligeramente superior a 7, o en otras realizaciones de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8.

30 En una o más realizaciones, donde se emplea sílice como un relleno (solo o en combinación con otros rellenos), un agente de acoplamiento y/o agente protector puede añadirse a las composiciones de caucho durante la mezcla para mejorar la interacción de sílice con los elastómeros. Agentes de acoplamiento y agentes protectores útiles se describen en las Patentes de EE.UU. núms. 3.842.111, 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.674.932, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, 6.608.145, 6.667.362, 6.579.949, 6.590.017, 6.525.118, 6.342.552 y 6.683.135.

35 La cantidad de sílice empleado en las composiciones de caucho pueden ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 phr o en otras realizaciones de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad impartida por los sílices. Cuando el sílice se usa junto con negro de carbono, la cantidad de sílice puede disminuirse hasta tan bajo como 1 phr; como la cantidad de sílice se disminuye, pueden emplearse menos cantidades de agentes de acoplamiento y agentes protectores. Generalmente, las cantidades de agentes de acoplamiento y agentes protectores oscilan de aproximadamente 4% a aproximadamente 20% en base al peso de sílice usado.

45 Una multitud de agentes de curado de caucho (también denominados agentes de vulcanizado) pueden emplearse, incluyendo sistemas de curado basados en azufre o peróxido. Los agentes de curado se describen en Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 20, págs. 365-468, (3ª Ed. 1982), particularmente Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, págs. 390-402, y A.Y. Coran, Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, (2ª Ed. 1989). Los agentes de vulcanizado pueden usarse solos o en combinación.

50 Otros ingredientes que se emplean típicamente en la composición de caucho pueden añadirse además a las composiciones de caucho. Estos incluyen aceleradores, activadores de acelerador, aceites, plastificador, ceras, agentes inhibidores de prevulcanizado, auxiliares de procesado, óxido de zinc, resinas con mordiente, resinas de refuerzo, ácidos grasos tales como ácido esteárico, peptizantes, y antidegradantes tales como antioxidantes o antiozonantes. En realizaciones particulares, los aceites que se emplean incluyen los usados convencionalmente como aceites extensores, que se describen anteriormente.

55 Todos los ingredientes de las composiciones de caucho pueden mezclarse con equipo de mezcla estándar tal como mezcladoras Banbury o Brabender, extrusoras, amasadoras y molinos de dos rodillos. En una o más realizaciones, los ingredientes se mezclan en dos o más etapas. En la primera etapa (a menudo denominada como etapa de mezcla maestra), una denominada mezcla maestra, que incluye típicamente el componente de caucho y el relleno,

se prepara. Para evitar el vulcanizado prematuro (también denominado como prevulcanizado), la mezcla maestra puede excluir los agentes de vulcanizado. La mezcla maestra puede mezclarse a una temperatura de partida de aproximadamente 25°C a aproximadamente 125°C con una temperatura de descarga de aproximadamente 135°C a aproximadamente 180°C. Una vez que está preparada la mezcla maestra, los agentes de vulcanizado pueden introducirse y mezclarse en la mezcla maestra en una etapa de mezcla final, que se lleva a cabo típicamente a temperaturas relativamente bajas para así reducir las oportunidades de vulcanizado prematuro. Opcionalmente, etapas de mezcla adicionales, a veces denominadas relaminados, pueden emplearse entre la etapa de mezcla maestra y la etapa de mezcla final. Una o más etapas de relaminado se emplean a menudo donde la composición de caucho incluye sílice como el relleno. Varios ingredientes que incluyen los polímeros funcionalizados de esta invención pueden añadirse durante estos relaminados.

Los procedimientos y condiciones de mezcla particularmente aplicables a formulaciones de neumáticos rellenos con sílice se describen en las Patentes de EE.UU. núms. 5.227.425, 5.719.207 y 5.717.022, además de la Patente Europea núm. 890.606. En una realización, la mezcla maestra inicial se prepara incluyendo el polímero funcionalizado de esta invención y el sílice en ausencia sustancial de agentes de acoplamiento y agentes protectores.

Las composiciones de caucho preparadas a partir de los polímeros funcionalizados de esta invención son particularmente útiles para formar componentes de neumático tales como bandas de rodadura, sub-bandas de rodadura, flancos, recubrimientos de la superficie, relleno del talón y similares. Preferiblemente, los polímeros funcionales de esta invención se emplean en formulaciones de bandas de rodadura y flancos. En una o más realizaciones, estas formulaciones de bandas de rodadura y flancos pueden incluir de aproximadamente 10% a aproximadamente 100% en peso, en otras realizaciones de aproximadamente 35% a aproximadamente 90% en peso, y en otras realizaciones de aproximadamente 50% a aproximadamente 80% en peso del polímero funcionalizado en base al peso total del caucho en la formulación.

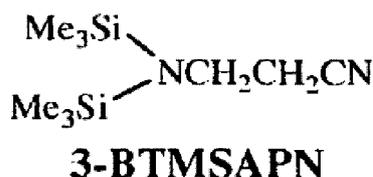
Donde las composiciones de caucho se emplean en la fabricación de neumáticos, estas composiciones pueden procesarse en componentes de neumático según las técnicas normales de fabricación de neumáticos que incluyen técnicas de conformado, moldeo y curado de caucho estándar. Típicamente, la vulcanización se efectúa calentando la composición vulcanizable en un molde, por ejemplo, puede calentarse a aproximadamente 140°C a aproximadamente 180°C. Composiciones de caucho curadas o reticuladas pueden denominarse como vulcanizados, que contienen generalmente redes poliméricas tridimensionales que son termoestables. Los demás ingredientes, tales como rellenos y auxiliares de procesado, pueden dispersarse uniformemente a lo largo de la red reticulada. Los neumáticos pueden hacerse como se trata en las Patentes de EE.UU. núms. 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y 5.971.046.

Para demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y probado los siguientes ejemplos. Sin embargo, los ejemplos no deberían verse como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1. Síntesis de 3-[Bis(trimetilsilil)amino]propionitrilo (3-BTMSAPN)

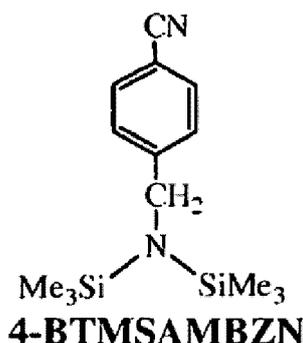
Aproximadamente 5,04 g de 3-aminopropionitrilo, 16,01 g de trietilamina y 10 ml de tolueno se mezclaron en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, en forma de gotas, una disolución de 35,16 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 días para dar una mezcla bifásica. La fase superior se transfirió a otro matraz, y la fase inferior se extrajo con 50 ml de tolueno. La disolución de tolueno combinada se evaporó al vacío, dando 3-[bis(trimetilsilil)amino]propionitrilo (3-BTMSAPN) como un sólido blanco (13,86 g, 90% de rendimiento). Los datos de ¹H RMN (C₆D₆, 25°C, referenciado a tetrametilsilano) del producto se enumeran como sigue: δ 2,65 (triplete, 2 H, protones CH₂), 1,59 (triplete, 2 H, protones CH₂), -0,05 (singlete, 18 H, protones Si-CH₃). A partir de los datos de ¹H RMN, la estructura del producto se determinó que es como sigue:



Ejemplo 2. Síntesis de 4-[Bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo (4-BTMSAMBZN)

Aproximadamente 5,20 g de hidrocloreto de 4-(aminometil)benzonitrilo, 10,30 g de trietilamina y 10 ml de tolueno se mezclaron en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, en

5 forma de gotas, una disolución de 15,1 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 3 días para dar una mezcla bifásica. La fase superior se transfirió a otro matraz, y la fase inferior se extrajo con 40 ml de tolueno. La disolución de tolueno combinada se evaporó al vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano, y la fase de hexano se evaporó al vacío, dando 4-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo (4-BTMSAMBZN) como un sólido blanco (8,12 g, 95% de rendimiento). Los datos de ^1H RMN (C_6D_6 , 25°C , referenciado a tetrametilsilano) del producto se enumeran como sigue: δ 7,00 (doblete, 2 H, protones aromáticos), 6,83 (doblete, 2 H, protones aromáticos), 3,72 (singlete, 2 H, protones CH_2), -0,06 (singlete, 18 H, protones Si-CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, la estructura del producto se determinó que es como sigue:

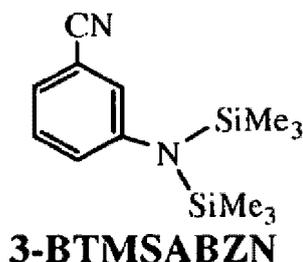


10

Ejemplo 3. Síntesis de 3-[Bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (3-BTMSABZN)

Aproximadamente 5,87 g de 3-aminobenzonitrilo, 11,57 g de trietilamina y 10 ml de tolueno se mezclaron en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, en forma de gotas, una disolución de 25,41 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 12 horas para dar una mezcla bifásica. La fase superior se transfirió a otro matraz, y la fase inferior se extrajo con 40 ml de tolueno. La disolución de tolueno combinada se evaporó al vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano, y la fase de hexano se evaporó al vacío, dando 3-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (3-BTMSABZN) como un aceite marrón (12,62 g, 97% de rendimiento). Los datos de ^1H RMN (C_6D_6 , 25°C , referenciado a tetrametilsilano) del producto se enumeran como sigue: δ 7,00 (multiplete, 1 H, protón aromático), 6,81 (multiplete, 1 H, protón aromático), 6,67 (multiplete, 1 H, protón aromático), 6,59 (multiplete, 1 H, protón aromático), -0,10 (singlete, 18 H, protones Si-CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, la estructura del producto se determinó que es como sigue:

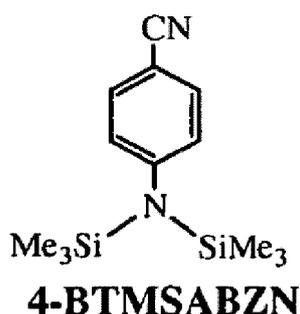
20



Ejemplo 4. Síntesis de 4-[Bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (4-BTMSABZN)

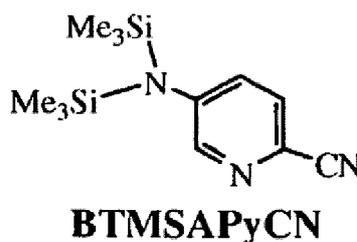
25 Aproximadamente 5,09 g de 4-aminobenzonitrilo, 10,03 g de trietilamina y 10 ml de tolueno se mezclaron en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, en forma de gotas, una disolución de 22,02 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 40 horas para dar una mezcla bifásica. La fase superior se transfirió a otro matraz, y la fase inferior se extrajo con 40 ml de tolueno. La disolución de tolueno combinada se evaporó al vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano, y la fase de hexano se evaporó al vacío, dando 4-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (4-BTMSABZN) como un aceite marrón (10,77 g, 95% de rendimiento). Los datos de ^1H RMN (C_6D_6 , 25°C , referenciado a tetrametilsilano) del producto se enumeran como sigue: δ 6,93 (doblete, 2 H, protones aromáticos), 6,43 (doblete, 2 H, protones aromáticos), -0,07 (singlete, 18 H, protones Si-CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, la estructura del producto se determinó que es como sigue:

30



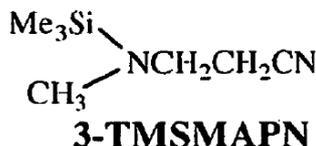
Ejemplo 5. Síntesis de 5-[Bis(trimetilsilil)amino]-2-piridinacarbonitrilo (BTMSAPyCN)

Aproximadamente 6,17 g de 5-amino-2-piridinacarbonitrilo, 11,54 g de trietilamina y 10 ml de tolueno se mezclaron en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, en forma de gotas, una disolución de 25,34 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 70 ml de tolueno. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 2,5 horas y después se evaporó al vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano. La fase de hexano se lavó dos veces con disolución de bicarbonato sódico acuoso saturado (80 ml cada vez), se secó con sulfato sódico anhidro y se evaporó al vacío, dando 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-piridinacarbonitrilo (BTMSAPyCN) como un aceite verde (8,67 g, 64% de rendimiento). Los datos de ^1H RMN (C_6D_6 , 25°C , referenciado a tetrametilsilano) del producto se enumeran como sigue: δ 8,07 (doblete de dobletes, 1 H, protón aromático), 6,70 (doblete de dobletes, 1 H, protón aromático), -0,16 (singlete, 18 H, protones Si- CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, la estructura del producto se determinó que es como sigue:



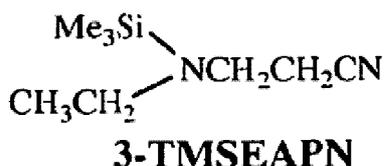
Ejemplo 6. Síntesis de 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo (3-TMSMAPN)

A una disolución fría de 3-(metilamino)propionitrilo (23,4 ml) en diclorometano (350 ml) se añadieron trietilamina (38,3 ml) y cloruro de trimetilsililo (33,2 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La sal de hidrocloreto de trietilamina formada se filtró y se lavó con 40 ml de hexano. El filtrado combinado se evaporó usando un evaporador rotatorio. El jarabe residual se destiló al vacío para dar 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo (3-TMSMAPN) como un líquido amarillo. Los datos de ^1H RMN (CDCl_3 , 25°C , referenciado a tetrametilsilano) del producto se enumeran como sigue: δ 3,07 (triplete, 2 H, protones N- CH_2), 2,48 (singlete, 3 H, protones N- CH_3), 2,42 (triplete, 2 H, protones CH_2CN), 0,09 (singlete, 9 H, protones Si- CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, la estructura del producto se determinó que es como sigue:



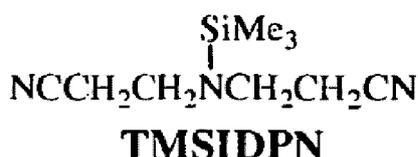
Ejemplo 7. Síntesis de 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]propionitrilo (3-TMSEAPN)

A una disolución fría de 3-(etilamino)propionitrilo (10,6 ml) en diclorometano (350 ml) se añadieron trietilamina (14,7 ml) y cloruro de trimetilsililo (12,7 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La sal de hidrocloreto de trietilamina formada se filtró y se lavó con 40 ml de hexano. El filtrado combinado se evaporó usando un evaporador rotatorio. El jarabe residual se destiló al vacío para dar 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]propionitrilo (3-TMSEAPN) como un líquido amarillo. Los datos de ^1H RMN (C_6D_6 , 25°C , referenciado a tetrametilsilano) del producto se enumeran como sigue: δ 2,54 (triplete, 2 H, protones N- CH_2), 2,41 (cuarteto, 2 H, protones N- CH_2), 1,55 (triplete, 2 H, protones CH_2CN), 0,70 (triplete, 3 H, protones CH_3), 0,00 (singlete, 9 H, protones Si- CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, la estructura del producto se determinó que es como sigue:



Ejemplo 8. Síntesis de N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo (TMSIDPN)

5 A una disolución fría de 3,3'-iminodipropionitrilo (24,2 ml) en diclorometano (350 ml) se añadieron trietilamina (30,7 ml) y cloruro de trimetilsililo (26,6 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La sal de hidrocloreuro de trietilamina formada se filtró y se lavó con 40 ml de hexano. El filtrado combinado se evaporó usando un evaporador rotatorio. El jarabe residual se destiló al vacío para dar N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo (TMSIDPN) como un líquido amarillo claro. Los datos de ^1H RMN (CDCl_3 , 25°C , referenciado a tetrametilsilano) del producto se enumeran como sigue: δ 3,15 (triplete, 4 H, protones N- CH_2), 2,42 (triplete, 4 H, protones N- CH_2), 0,15 (singlete, 9 H, protones Si- CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, la estructura del producto se determinó que es como sigue:



Ejemplo 9. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno no modificado

15 A un reactor purgado con nitrógeno de 2 galones (7,57 litros) equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1383 g de hexano y 3083 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano. Un catalizador preformado se preparó mezclando 7,35 ml de metilaluminóxano 4,32 M en tolueno, 1,83 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 0,59 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 6,67 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,27 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se cargó en el reactor. La temperatura de la camisa del reactor se puso entonces a 65°C . Aproximadamente 60 minutos después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente y se apagó con 30 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol. El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en una secadora de tambor. The viscosidad de Mooney (ML_{1+4}) del polímero resultante se determinó que era de 26,5 a 100°C usando un viscosímetro de Mooney de Alpha Technologies con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Como se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC), el polímero tenía un peso molecular promedio numérico (M_n) de 109.400, un peso molecular promedio en peso (M_w) de 221.900, y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,03. El análisis del polímero por espectroscopia infrarroja indicó un contenido de unión cis-1,4 de 94,4%, un contenido de unión trans-1,4 de 5,1%, y un contenido de unión 1,2 de 0,5%.

30 La resistencia de fluencia en frío del polímero se midió usando un ensayador de plasticidad de Scott. Aproximadamente 2,5 g del polímero se moldeó, a 100°C durante 20 minutos, en un botón cilíndrico con un diámetro de 15 mm y una altura de 12 mm. Después de enfriar a temperatura ambiente, el botón se quitó del molde y se colocó en un ensayador de plasticidad de Scott a temperatura ambiente. Una carga de 5 kg se aplicó al espécimen. Después de 8 minutos, el espesor residual (es decir, el espesor de la muestra) se midió y se tomó como una indicación de la resistencia de fluencia en frío del polímero. Generalmente, un valor mayor de espesor residual indica mejor resistencia a la fluencia en frío.

35 Las propiedades del polímero se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas de cis-1,4-polibutadieno

Ejemplo núm.	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Tipo de polímero	No modificado	No modificado	Modificado con 3-BTMSAPN	Modificado con 4-BTMSAMBZN	Modificado con 3-BTMSABZN	Modificado con 4-BTMSABZN
MLI+4 a 100 °C	26,5	44,1	35,5	28,0	27,6	26,6
M _n	109,400	137,900	116,600	114,500	110,900	110,700
M _w	221,900	248,700	239,400	216,800	213,900	212,000
M _w /M _n	2,03	1,80	2,05	1,89	1,93	1,92
% cis-1,4	94,4	95,0	94,4	94,2	94,2	94,2
% trans-1,4	5,1	4,5	5,1	5,3	5,3	5,3
% 1,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Espesor de fluencia en frío (mm a 8 min.)	1,65	2,09	2,34	1,82	1,74	1,76

Tabla 1 (continuación). Propiedades físicas de cis-1,4-polibutadieno

Ejemplo núm.	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Tipo de polímero	Modificado con BTMSAPyCH	Modificado con 3-TMSMAPH	Modificado con 3-TMSEAPN	Modificado con TMSIDPN	Modificado con DMAMMN
MLI+4 a 100 °C	31,2	35,1	32,9	44,1	31,0
M _n	92,000	112,200	114,800	112,000	96,500
M _w	202,000	219,600	216,400	221,200	205,400
M _w /M _n	2,20	1,96	1,89	1,98	2,13
% cis-1,4	94,2	94,2	94,2	94,2	94,1
% trans-1,4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,4
% 1,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Espesor de fluencia en frío (mm a 8 min.)	2,16	2,11	1,98	2,61	2,01

Ejemplo 10. Síntesis de cis-1,4-Polibutadieno no modificado

A un reactor purgado con nitrógeno de 2 galones (7,57 litros) equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1631 g de hexano y 2835 g de 1,3-butadieno al 22,4% en peso en hexano. Un catalizador preformado se preparó mezclando 6,10 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 1,27 g de 1,3-butadieno al 22,4% en peso en hexano, 0,49 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 5,53 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,05 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se cargó en el reactor. La temperatura de la camisa del reactor se puso entonces a 65°C. Aproximadamente 72 minutos después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente y se apagó con 30 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol. El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en una secadora de tambor. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 11. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 3-[bis(trimetilsilil)amino]propionitrilo (3-BTMSAPN)

A un reactor purgado con nitrógeno de 2 galones (7,57 litros) equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1579 g de hexano y 2886 g de 1,3-butadieno al 22,0% en peso en hexano. Un catalizador preformado se preparó mezclando 7,35 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 1,56 g de 1,3-butadieno al 22,0% en peso en hexano, 0,59 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 6,67 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,27 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se cargó en el reactor. La temperatura de la camisa del reactor se puso entonces a 65°C. Aproximadamente 60 minutos después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente.

Aproximadamente 414 g del cemento de polímero no modificado resultante (es decir, cemento de polímero pseudo-vivo) se transfirió del reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguida por adición de 5,10 ml de 3-[bis(trimetilsilil)amino]propionitrilo (3-BTMSAPN) 0,500 M en hexano. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se apagó con 3 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en secadora de tambor. Las propiedades del polímero modificado con 3-BTMSAPN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 12. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 4-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo (4-BTMSAMBZN)

Aproximadamente 342 g del cemento de polímero pseudo-vivo como se sintetiza en el Ejemplo 11 se transfirió del reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido por adición de 8,07 ml de 4-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo (4-BTMSAMBZN) 0,237 M en hexano. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se apagó con 3 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en secadora de tambor. Las propiedades del polímero modificado con 4-BTMSAMBZN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 13. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 3-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (3-BTMSABZN)

Aproximadamente 349 g del cemento de polímero pseudo-vivo como se sintetiza en el Ejemplo 11 se transfirió del reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido por adición de 5,99 ml de 3-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (3-BTMSABZN) 0,326 M en hexano. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se apagó con 3 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en secadora de tambor. Las propiedades del polímero modificado con 3-BTMSABZN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 14. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 4-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (4-BTMSABZN)

Aproximadamente 358 g del cemento de polímero pseudo-vivo como se sintetiza en el Ejemplo 11 se transfirió del reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido por adición de 6,12 ml de 4-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (4-BTMSABZN) 0,328 M en hexano. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se apagó con 3 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en secadora de tambor. Las propiedades del polímero modificado con 4-BTMSABZN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 15. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 5-[bis(trimetilsilil)amino]2-piridinacarbonitrilo (BTMSAPyCN)

Aproximadamente 421 g del cemento de polímero pseudo-vivo como se sintetiza en el Ejemplo 11 se transfirió del reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido por adición de 11,3 ml de 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-piridinacarbonitrilo (BTMSAPyCN) 0,230 M en tolueno. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua

mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se apagó con 3 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en secadora de tambor. Las propiedades del polímero modificado con BTMSAPyCN resultante se resumen en la Tabla 1.

5 Ejemplo 16. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo (3-TMSMAPN)

Aproximadamente 343 g del cemento de polímero pseudo-vivo como se sintetiza en el Ejemplo 11 se transfirió del reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido por adición de 5,74 ml de 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo (3-TMSMAPN) 0,335 M en tolueno. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se apagó con 3 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en secadora de tambor. Las propiedades del polímero modificado con 3-TMSMAPN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 17. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]propionitrilo (3-TMSEAPN)

Aproximadamente 341 g del cemento de polímero pseudo-vivo como se sintetiza en el Ejemplo 11 se transfirió del reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido por adición de 5,11 ml de 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]propionitrilo (3-TMSEAPN) 0,373 M en hexano. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se apagó con 3 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en secadora de tambor. Las propiedades del polímero modificado con 3-TMSEAPN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 18. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo (TMSIDPN)

Aproximadamente 371 g del cemento de polímero pseudo-vivo como se sintetiza en el Ejemplo 11 se transfirió del reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido por adición de 5,75 ml de N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo (TMSIDPN) 0,361 M en tolueno. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se apagó con 3 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en secadora de tambor. Las propiedades del polímero modificado con TMSIDPN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 19. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con (Dimetilaminometileno)malononitrilo (DMAMMN)

A un reactor purgado con nitrógeno de 2 galones (7,57 litros) equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1526 g de hexano y 2940 g de 1,3-butadieno al 21,6% en peso en hexano. Un catalizador preformado se preparó mezclando 8,82 ml de metilaluminóxano 4,32 M en tolueno, 1,91 g de 1,3-butadieno al 21,6% en peso en hexano, 0,71 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 8,00 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,52 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se cargó en el reactor. La temperatura de la camisa del reactor se puso entonces a 65°C. Aproximadamente 50 minutos después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente.

Aproximadamente 355 g del cemento de polímero no modificado resultante (es decir, cemento de polímero pseudo-vivo) se transfirió del reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido por adición de 14,1 ml de (dimetilaminometileno)malononitrilo (DMAMMN) 0,169 M en tolueno. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se apagó con 3 ml de disolución de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12% en peso en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en secadora de tambor. Las propiedades del polímero modificado con DMAMMN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplos 20-27. Evaluación de composición de cis-1,4-polibutadieno modificado con 3-BTMSAPN, 4-BTMSAMBZN, 3-BTMSABZN, 4-BTMSABZN, BTMSAPyCN, 3-TMSMAPN, 3-TMSEAPN, TMSIDPN y DMAMMN frente a cis-1,4-polibutadieno no modificado

Las muestras de cis-1,4-polibutadieno producidas en los Ejemplos 9-19 se evaluaron en un compuesto de caucho cargado con negro de carbono. Las composiciones de los vulcanizados se presentan en la Tabla 2, en donde los números se expresan como partes en peso por cien partes en peso del caucho total (phr).

50 Tabla 2. Composiciones de vulcanizados de caucho preparados a partir de cis-1,4-polibutadieno

Ingrediente	Cantidad (phr)
cis-1,4-Polibutadieno	80
muestra	

Ingrediente	Cantidad (phr)
poliisopreno	20
negro de carbono	50
Aceite	10
Cera	2
Antioxidante	1
Óxido de zinc	2,5
Ácido esteárico	2
Acelerantes	1,3
Azufre	1,5
Total	170,3

5 La viscosidad de Mooney (ML_{1+4}) del compuesto de caucho no curado se determinó a 130°C usando un viscosímetro de Mooney de Alpha Technologies con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Los datos de histéresis ($\tan\delta$) y los datos del efecto de Payne ($\Delta G'$) de los vulcanizados se obtuvieron a partir de un experimento de barrido de deformación dinámica, que se llevó a cabo a 50°C y 15 Hz con barrido de deformación de 0,1% a 20%. $\Delta G'$ es la diferencia entre G' a 0,1% de deformación y G' a 20% de deformación. Las propiedades físicas de los vulcanizados se resumen en la Tabla 3. En la Figura 2, los datos de $\tan\delta$ se representan frente a las viscosidades de Mooney del compuesto.

Tabla 3. Propiedades físicas de vulcanizados de caucho preparados a partir de cis-1,4-polibutadieno

Ejemplo núm.	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 20	Ejemplo 29	Ejemplo 30
Polímero usado	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Tipo de Polímero	no modificado	no modificado	modificado con 3-BTMSAPN	modificado con 4-BTMSAMB ZN	modificado con 3-BTMSABZN	modificado con 4-BTMSABZN	modificado con BTMSAPYCN	modificado con 3-TMSMAPN	modificado con 3-TMSEAPN	modificado con TMSIDPN	modificado con DMAMMIN
ML ₁₊₄ de compuesto a 130°C	49,7	64,6	65,2	66,6	60,5	60,6	70,4	58,7	56,9	61,7	51,6
tan δ a 50°C, 3% de deformación	0,155	0,139	0,116	0,0975	0,105	0,111	0,0972	0,130	0,129	0,120	0,121
ΔG' (MPa)	3,16	2,74	2,57	1,46	1,65	2,18	1,51	2,73	2,61	2,42	2,52

5 Como puede verse en la Tabla 3 y la Figura 2, las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificadas con 3-BTMSAPN, 4-BTMSAMBZN, 3-BTMSABZN, 4-BTMSABZN, BTMSAPyCN, 3-TMSMAPN, 3-TMSEAPN, TMSIDPN y DMAMMN dan menor $\tan\delta$ que el polímero no modificado, indicando que la modificación de cis-1,4-polibutadieno con 3-BTMSAPN, 4-BTMSAMBZN, 3-BTMSABZN, 4-BTMSABZN, BTMSAPyCN, 3-TMSMAPN, 3-TMSEAPN, TMSIDPN y DMAMMN reduce la histéresis. Las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado también dan menor $\Delta G'$ que el polímero no modificado, indicando que el Efecto de Payne se ha reducido debido a la interacción más fuerte entre el polímero modificado y el negro de carbono.

Varias modificaciones y alteraciones que no se salen del alcance de esta invención serán evidentes a los expertos en la técnica. Esta invención no está debidamente limitada a las realizaciones ilustrativas descritas en esta memoria.

10

REIVINDICACIONES

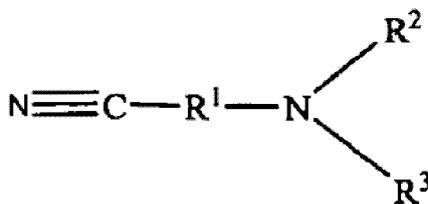
1. Un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:

(i) polimerizar monómero con un catalizador de coordinación para formar un polímero reactivo; y

(ii) hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido.

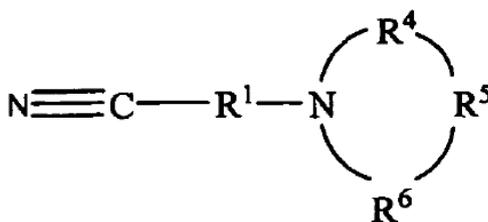
5 2. El método según la reivindicación 1, donde el grupo amino protegido se selecciona del grupo que consiste en grupos bis(trihidrocarbilsilil)amino, bis(dihidrocarbilsilil)amino, 1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilo, (trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino, (dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino, 1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilo, dihidrocarbilsililamino y 1-aza-1-ciclohidrocarbilo.

10 3. El método según la reivindicación 1, donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se define por la fórmula I:



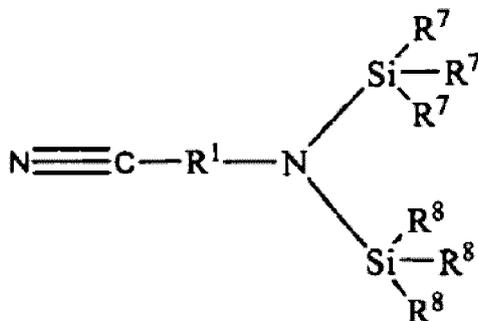
donde R1 es un grupo orgánico divalente, y R2 y R3 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o R2 y R3 se unen para formar un grupo orgánico divalente.

15 4. El método según la reivindicación 3, donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se define por la fórmula II



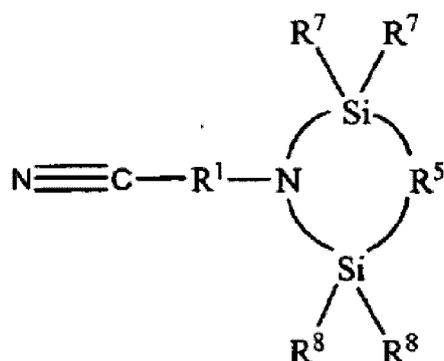
donde R1 y R5 son cada uno independientemente un grupo orgánico divalente, y R4 y R6 son cada uno independientemente un enlace o un grupo hidrolizable.

20 5. El método según la reivindicación 3, donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se define por la fórmula III:



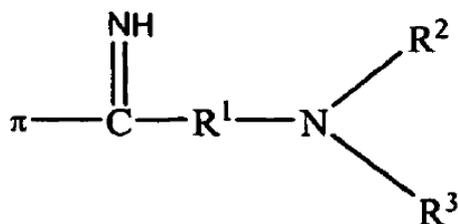
donde R1 es un grupo orgánico divalente, y R7 y R8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o al menos un R7 y al menos un R8 se unen para formar un grupo orgánico divalente.

25 6. El método según la reivindicación 5, donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se define por la fórmula IV:



donde R1 y R5 son cada uno independientemente un grupo orgánico divalente, y R7 y R8 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente.

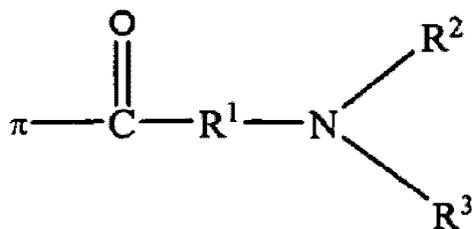
- 5 7. El método según la reivindicación 1, donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido deriva de un compuesto de nitrilo seleccionado del grupo que consiste en compuestos de arenocarbonitrilo, compuesto de alcanocarbonitrilo, compuestos de alquenocarbonitrilo, compuestos de alquinocarbonitrilo, compuestos de cicloalcanocarbonitrilo, compuestos de cicloalquenocarbonitrilo, compuestos de cicloalquinocarbonitrilo y compuestos de nitrilo heterocíclico.
8. El método según la reivindicación 1, donde el monómero es monómero de dieno conjugado.
- 10 9. El método según la reivindicación 8, donde el catalizador de coordinación es un catalizador basado en lantánido que incluye (a) un compuesto que contiene lantánido, (b) un agente alquilante y (c) una fuente de halógeno, y donde el agente alquilante incluye un aluminoxano y un compuesto de organoaluminio representado por la fórmula AlR_nX_{3-n} , donde cada R, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio por medio de un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y donde n es un número entero de 1 a 3.
- 15 10. El método según la reivindicación 1, donde dicha etapa de polimerización de monómero tiene lugar en una mezcla de polimerización que incluye menos que 20% en peso de disolvente orgánico.
- 20 11. El método según la reivindicación 1, donde el compuesto de nitrilo con un grupo amino protegido se prepara sililando un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino primario o un grupo amino secundario representado por la fórmula $-NH(R)$, donde R es un grupo orgánico monovalente, opcionalmente un grupo hidrocarbilo o sililo.
12. El método según la reivindicación 1, donde el compuesto de nitrilo con un grupo amino protegido está protegido por un grupo sililo y un grupo hidrocarbilo o es un grupo amino disililado o un grupo amino dihidrocarbilo.
13. Un polímero funcionalizado definido por la fórmula:



- 25 donde π es una cadena cis-1,4-polidieno que tiene un contenido de unión cis-1,4- que es mayor que 60%, R1 es un grupo orgánico divalente, y R2 y R3 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o R2 y R3 se unen para formar un grupo orgánico divalente.

- 30 14. El polímero funcionalizado según la reivindicación 13, donde π es una cadena cis-1,4-polidieno que tiene un contenido en unión cis-1,4- que es mayor que 90%.

15. Un polímero funcionalizado definido por la fórmula:



donde π es una cadena de cis-1,4-polidieno que tiene un contenido de unión cis-1,4- que es mayor que 60%, R1 es un grupo orgánico divalente, y R2 y R3 son cada uno independientemente un grupo orgánico monovalente o un átomo de hidrógeno, o R2 y R3 se unen para formar un grupo orgánico divalente.

- 5 16. El polímero funcionalizado según la reivindicación 15, donde π es una cadena cis-1,4-polidieno que tiene un contenido en unión cis-1,4- que es mayor que 90%.
17. Un componente de neumático que comprende el polímero según la reivindicación 16.

Figura 1

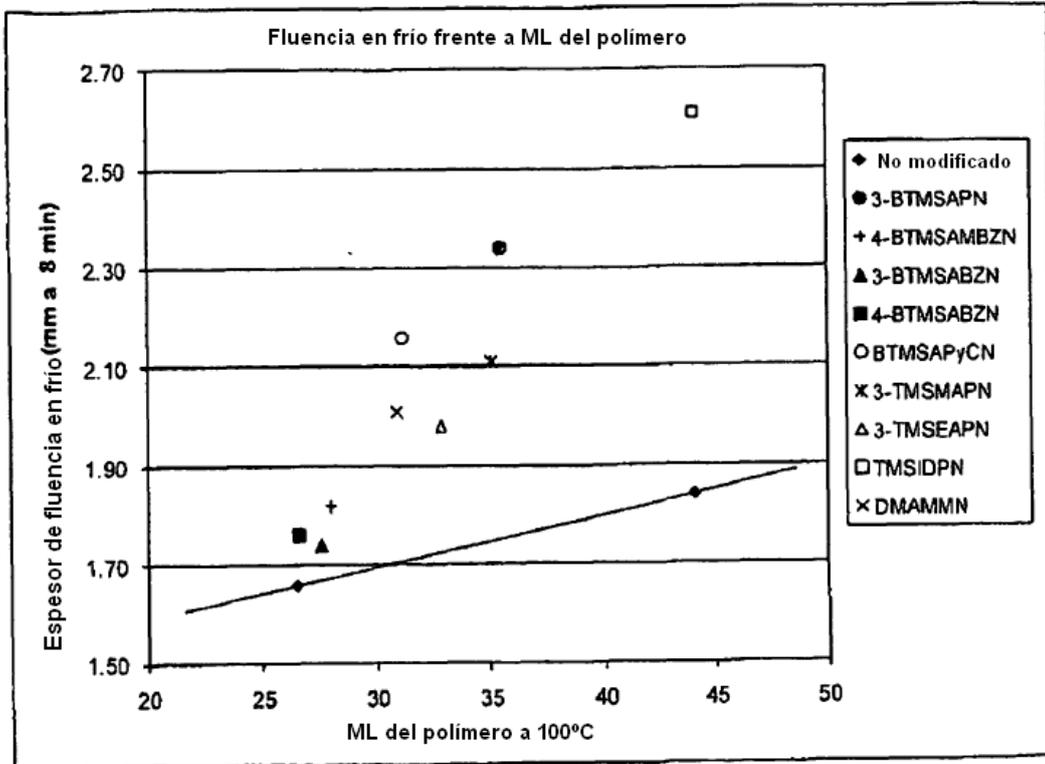


Figura 2

