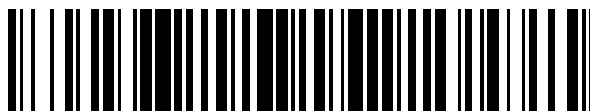


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 228**

51 Int. Cl.:

**C07D 305/06** (2006.01)

**C08F 2/44** (2006.01)

**C08F 32/02** (2006.01)

**C08F 36/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10803323 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2516410**

54 Título: **Composición mejorada de un modificador vinílico y procedimientos para utilizarla**

30 Prioridad:

**22.12.2009 US 288900 P**

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

**16.07.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOGAN, TERRENCE E. y  
KIRIDENA, WARUNA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 477 228 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**

Composición mejorada de un modificador vinílico y procedimientos para utilizarla

**Campo de la invención**

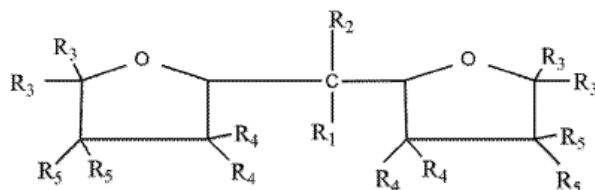
5 Las realizaciones se refieren a una composición que contiene compuestos tipo oxolanilo que comprende cantidades especificadas del isómero meso de uno o más de los compuestos tipo oxolanilo de estructura especificada y al uso de tales composiciones como agentes modificadores del contenido vinílico en procedimientos de polimerización.

**Antecedentes**

10 Los compuestos oligómeros tipo oxolanilo han sido utilizados como agentes modificadores de la microestructura (contenido de unidades 1,2-vinilo) en la preparación de (co)polímeros que tienen una 1,2-microestructura de entre 10 y 95 por ciento de un sistema de monómeros el cual contiene al menos un monómero tipo dieno conjugado. Ciertos de estos compuestos tipo oxolanilo tiene al menos dos centros quirales que dan lugar a la existencia de estereoisómeros D, L y meso. Las composiciones comercialmente disponibles de compuestos tipo oxolanilo tales como 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano contienen una mezcla de aproximadamente 50% de isómeros D, L y aproximadamente 50% del isómero meso.

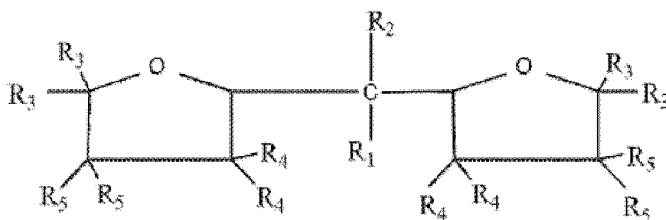
**15 Compendio de la invención**

Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a una composición que contiene un compuesto tipo oxolanilo que comprende cantidades especificadas del isómero meso de uno o más de los compuestos tipo oxolanilo de estructura especificada. El al menos un compuesto tipo oxolanilo presente en la composición se selecciona del grupo que consiste en:



20 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo y el número total de átomos de carbono en -CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>- varía entre uno y nueve inclusive; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son independientemente -H o -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> donde n=1 a 6. La composición comprende al menos 52% en peso del isómero meso del al menos un compuesto tipo oxolanilo.

25 Realizaciones adicionales incluyen un procedimiento de polimerización para producir un polímero polidiénico que comprende polimerizar al menos un monómero tipo dieno conjugado en presencia de una composición que comprende al menos un compuesto tipo oxolanilo seleccionado del grupo que consiste en:



30 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo y el número total de átomos de carbono en -CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>- varía entre uno y nueve inclusive; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son independientemente -H o -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> donde n=1 a 6. La composición comprende al menos 52% en peso del isómero meso del al menos un compuesto tipo oxolanilo.

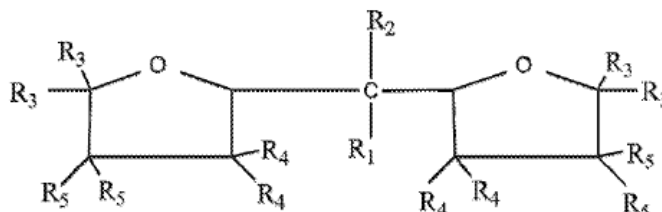
35 Realizaciones adicionales incluyen un procedimiento de polimerización a temperatura relativamente alta que comprende polimerizar 1,3-butadieno en presencia del compuesto tipo oxolanilo 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano en el que el compuesto tipo oxolanilo comprende al menos 52% en peso del isómero meso. Tal procedimiento produce un polímero polidiénico con un contenido vinílico entre 10 y 65%, incluye el uso de un iniciador aniónico tipo organolitio, y se lleva a cabo a una temperatura entre 85°C y 120 °C.

**Descripción detallada**

La presente descripción se refiere a una composición que contiene un compuesto tipo oxolanilo que comprende una cantidad especificada del isómero meso de uno o más de los compuestos tipo oxolanilo de estructura especificada y al uso de tales composiciones como agentes modificadores del contenido vinílico en procedimientos de

polimerización. Inesperadamente se ha encontrado que el isómero meso es más activo que la mezcla de D, L y meso comercialmente disponible y previamente utilizada cuando se usa como agente modificador del contenido vinílico en reacciones de polimerización. La mayor actividad del isómero meso permite el uso de relativamente menos del compuesto tipo oxolanilo para conseguir el mismo resultado que la mezcla de isómeros D, L y meso comercialmente disponible. Las composiciones comercialmente disponibles de compuestos tipo oxolanilo tales como 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano contienen una mezcla de aproximadamente 50% (es decir, 50% +/- 1%) de isómeros D, L y aproximadamente 50% (es decir, 50% +/- 1%) de isómero meso.

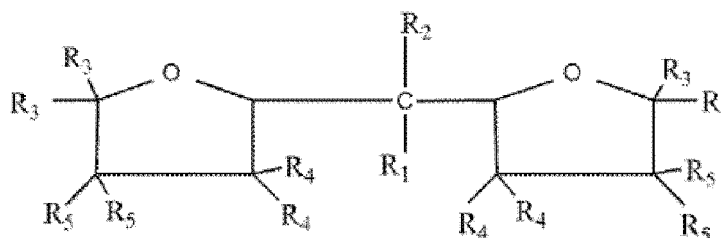
Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a una composición que contiene un compuesto tipo oxolanilo que comprende al menos 52% en peso del isómero meso de uno o más de los compuestos tipo oxolanilo. El al menos un compuesto tipo oxolanilo se selecciona del grupo que consiste en:



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo y el número total de átomos de carbono en  $-CR_1R_2-$  varía entre uno y nueve inclusive;  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son independientemente  $-H$  o  $-C_nH_{2n+1}$  donde  $n=1$  a 6. La composición comprende al menos 52% en peso del isómero meso del al menos un compuesto tipo oxolanilo, estando el resto compuesto de los estereoisómeros D y L. En otras realizaciones, la composición comprende al menos 55%, 60%, al menos 75%, al menos 90% ó 100% en peso del isómero meso. En ciertas realizaciones, la composición comprende sólo un compuesto tipo oxolanilo, y en otras realizaciones comprende dos, tres o más compuestos diferentes tipo oxolanilo. En ciertas realizaciones el al menos un compuesto tipo oxolanilo comprende 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano.

En ciertas realizaciones, la composición que comprende al menos un compuesto tipo oxolanilo seleccionado del grupo anteriormente especificado puede ser una mezcla purificada procedente de la separación de una mezcla de las formas D, L y meso del compuesto tipo oxolanilo mediante técnicas conocidas tales como cromatografía en columna o destilación fraccionada. Está específicamente contemplado que, para conseguir una composición que contenga la cantidad especificada del isómero meso del al menos un compuesto tipo oxolanilo, pueden utilizarse otras técnicas de separación, tanto las actualmente conocidas como otras desarrolladas en el futuro. En otras realizaciones, el isómero meso puede producirse preferencialmente durante la síntesis del al menos un compuesto tipo oxolanilo.

Realizaciones adicionales incluyen un procedimiento de polimerización para producir un polímero polidiénico que comprende polimerizar al menos un monómero tipo dieno conjugado en presencia de una composición que comprende al menos un compuesto tipo oxolanilo seleccionado del grupo que consiste en:



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo y el número total de átomos de carbono en  $-CR_1R_2-$  varía entre uno y nueve inclusive;  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son independientemente  $-H$  o  $-C_nH_{2n+1}$  donde  $n=1$  a 6. Como se trata posteriormente, en el procedimiento pueden utilizarse varios monómeros 1,3-dieno. La composición comprende al menos 52% en peso del isómero meso del al menos un compuesto tipo oxolanilo, estando el resto compuesto de los estereoisómeros D y L. En otras realizaciones, la composición comprende al menos 55%, 60%, al menos 75%, al menos 90% ó 100% en peso del isómero meso. En ciertas realizaciones, la composición comprende sólo un compuesto tipo oxolanilo, y en otras realizaciones comprende dos, tres o más compuestos diferentes tipo oxolanilo. En ciertas realizaciones el al menos un compuesto tipo oxolanilo comprende 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano.

El procedimiento de polimerización puede opcionalmente incluir la copolimerización de al menos un monómero adicional, que incluye, pero no se limita a, al menos un monómero vinílico aromático junto con él al menos un monómero tipo dieno conjugado. Como se trata posteriormente, en el procedimiento pueden utilizarse varios monómeros vinílicos aromáticos. El copolímero polidiénico resultante puede tomar varias formas que incluyen, pero

no se limitan a, copolímeros al azar y copolímeros de bloques. En ciertas realizaciones, el copolímero es un copolímero de bloques de polibutadieno, poliestireno, y opcionalmente poliisopreno. En realizaciones particulares, el (co)polímero está hidrogenado o parcialmente hidrogenado.

- 5 Los copolímeros de bloques pueden incluir al menos un bloque polivinilaromático y al menos un bloque polidiénico. En una realización, el bloque polidiénico se caracteriza por un contenido vinílico relativamente alto. En una o más realizaciones, los copolímeros de bloques pueden definirse mediante la fórmula I:



- 10 en la que V es un bloque polivinilaromático, D es un bloque polidiénico,  $\alpha$  y  $\omega'$  son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo funcional, o un segmento o bloque polimérico, y en la que D se caracteriza por un contenido vinílico de al menos 50%.

En una o más realizaciones, los bloques polivinilaromáticos incluyen tres o más unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero vinílico aromático. En una o más realizaciones, los grupos funcionales incluyen restos orgánicos o inorgánicos que incluyen al menos un heteroátomo. En una o más realizaciones, los segmentos poliméricos incluyen homopolímeros o copolímeros.

- 15 En una o más realizaciones, D de la fórmula I se caracteriza por un contenido vinílico (es decir, el porcentaje de unidades *mero* posicionadas en la 1,2-microestructura) de al menos 10%, en otras realizaciones de al menos 50%, en otras realizaciones al menos 55%, en otras realizaciones al menos 60%, en otras realizaciones al menos 65%, en otras realizaciones al menos 70%, en otras realizaciones al menos 75%, en otras realizaciones al menos 80%, y en otras realizaciones al menos 85%. En estas u otras realizaciones, D de la fórmula I se caracteriza por un contenido  
20 vinílico de menos que 100%, en otras realizaciones menos que 95%, en otras realizaciones menos que 90%, en otras realizaciones menos que 85%, y en otras realizaciones menos que 80%. El contenido vinílico puede determinarse por RMN de protón, y cuando se da en la presente memoria se refiere al porcentaje de unidades *mero* posicionadas en la 1,2-microestructura basado en las unidades *mero* totales que se derivan de la polimerización del monómero tipo dieno conjugado.

- 25 En una o más realizaciones, el bloque D de la fórmula I incluye al menos 250, en otras realizaciones al menos 350, en otras realizaciones al menos 450, y en otras realizaciones al menos 550 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero tipo dieno conjugado. En estas u otras realizaciones, el bloque D de la fórmula I incluye menos que 800, en otras realizaciones menos que 750, en otras realizaciones menos que 700, en otras  
30 realizaciones menos que 650, y en otras realizaciones menos que 600 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero tipo dieno conjugado.

- En una o más realizaciones, el copolímero de bloques V de la fórmula I incluye al menos 50, en otras realizaciones al menos 120, en otras realizaciones al menos 145, en otras realizaciones al menos 160, en otras realizaciones al menos 180, en otras realizaciones al menos 200, y en otras realizaciones al menos 225 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero vinílico aromático. En estas u otras realizaciones, el bloque V de la  
35 fórmula I incluye menos que 400, en otras realizaciones menos que 350, en otras realizaciones menos que 325, en otras realizaciones menos que 300, y en otras realizaciones menos que 280 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómerovinílico aromático.

- 40 En una o más realizaciones, los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula I se caracterizan por bajos valores de gradiente (en inglés *tapering*), que también puede denominarse aleatoriedad entre los bloques de la cadena de polímero. En otras palabras, y por ejemplo, un bloque vinil aromático (por ej., un bloque de poliestireno) del copolímero de bloques tendrá un número limitado, si tiene alguno, de unidades *mero* que se derivan del dieno conjugado (por ej., 1,3-butadieno) dentro del bloque. Para los fines de esta memoria descriptiva, gradiente se referirá al valor o cantidad de unidades *mero* (en moles) presentes dentro de un bloque dado como una impureza en ese  
45 bloque (por ej., unidades *mero* de estireno dentro de un bloque de polibutadieno). En una o más realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula I incluyen menos que 5%, en otras realizaciones menos que 3%, en otras realizaciones menos que 1%, y en otras realizaciones menos que 0,5% de gradiente en cualquier bloque dado del copolímero de bloques. En estas u otras realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula I están sustancialmente exentos de gradiente, lo cual incluye la cantidad de gradiente o menos que no tendrá un impacto apreciable sobre el copolímero de bloques. En una o  
50 más realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula I están exentos de gradiente.

En una o más realizaciones,  $\alpha$  es un bloque diénico que se deriva de la polimerización del monómero diénico, y por lo tanto el copolímero de bloques puede ser definido mediante la fórmula II



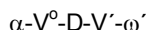
- 55 en la que d es un bloque polidiénico que se deriva de la polimerización del monómero diénico, V, D, y  $\omega'$  son como se definieron anteriormente con respecto a la fórmula I, y en la que D y d se caracterizan por un contenido vinílico de al menos 50%.

5 En una o más realizaciones,  $d$  de la fórmula II se caracteriza por un contenido vinílico (es decir, el porcentaje de unidades *mero* posicionadas en la 1,2-microestructura) de al menos 10%, en otras realizaciones de al menos 50%, en otras realizaciones al menos 55%, en otras realizaciones al menos 60%, en otras realizaciones al menos 65%, en otras realizaciones al menos 70%, en otras realizaciones al menos 75%, en otras realizaciones al menos 80%, y en otras realizaciones al menos 85%. En estas u otras realizaciones,  $D$  se caracteriza por un contenido vinílico de menos que 100%, en otras realizaciones menos que 95%, en otras realizaciones menos que 90%, en otras realizaciones menos que 85%, y en otras realizaciones menos que 80%.

10 En una o más realizaciones,  $d$  de la fórmula II incluye al menos 10, en otras realizaciones al menos 40, en otras realizaciones al menos 60, y en otras realizaciones al menos 80, en otras realizaciones al menos 100, y en otras realizaciones al menos 120 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero tipo dieno conjugado. En estas u otras realizaciones,  $d$  de la fórmula II incluye menos que 500, en otras realizaciones menos que 350, en otras realizaciones menos que 250, en otras realizaciones menos que 200, en otras realizaciones menos que 180, en otras realizaciones menos que 160, y en otras realizaciones menos que 120 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero tipo dieno conjugado.

15 En una o más realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula II incluyen menos que 5%, en otras realizaciones menos que 3%, en otras realizaciones menos que 1%, y en otras realizaciones menos que 0,5% de gradiente en cualquier bloque dado del copolímero de bloques. En estas u otras realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula II están sustancialmente exentos de gradiente, lo cual incluye la cantidad de gradiente o menos que no tendrá un impacto apreciable sobre el copolímero de bloques. En una o más realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula III están exentos de gradiente.

En una o más realizaciones, los copolímeros de bloques pueden ser definidos mediante la fórmula III



25 en la que cada  $V$  es independientemente un bloque polivinilaromático,  $D$  es un bloque polidiénico,  $\alpha$  y  $\omega'$  son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo funcional, o un segmento o bloque polimérico, y en la que  $D$  se caracteriza por un contenido vinílico de al menos 50%.

30 En una o más realizaciones,  $D$  de la fórmula III se caracteriza por un contenido vinílico (es decir, el porcentaje de unidades *mero* posicionadas en la 1,2-microestructura) de al menos 10%, en otras realizaciones de al menos 50%, en otras realizaciones al menos 55%, en otras realizaciones al menos 60%, en otras realizaciones al menos 65%, en otras realizaciones al menos 70%, en otras realizaciones al menos 75%, en otras realizaciones al menos 80%, y en otras realizaciones al menos 85%. En estas u otras realizaciones,  $D$  se caracteriza por un contenido vinílico de menos que 100%, en otras realizaciones menos que 95%, en otras realizaciones menos que 90%, en otras realizaciones menos que 85%, y en otras realizaciones menos que 80%.

35 En una o más realizaciones, el bloque  $D$  de la fórmula III incluye al menos 250, en otras realizaciones al menos 350, en otras realizaciones al menos 450, y en otras realizaciones al menos 550 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero tipo dieno conjugado. En estas u otras realizaciones, el bloque  $D$  de la fórmula III incluye menos que 800, en otras realizaciones menos que 750, en otras realizaciones menos que 700, en otras realizaciones menos que 650, y en otras realizaciones menos que 600 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero tipo dieno conjugado.

40 En una o más realizaciones, Los bloques  $V^{\circ}$  y  $V'$  de la fórmula III incluyen cada uno independientemente al menos 25, en otras realizaciones al menos 60, en otras realizaciones al menos 75, en otras realizaciones al menos 80, en otras realizaciones al menos 90, en otras realizaciones al menos 100, y en otras realizaciones al menos 115 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero vinílico aromático. En estas u otras realizaciones,  $V^{\circ}$  y  $V'$  incluyen cada uno independientemente menos que 200, en otras realizaciones menos que 175, en otras realizaciones menos que 160, en otras realizaciones menos que 150, y en otras realizaciones menos que 140 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero vinílico aromático.

50 En una o más realizaciones, la relación de unidades *mero*  $V^{\circ}$  a unidades *mero*  $V'$  es al menos 0,2:1, en otras realizaciones al menos 0,4:1, en otras realizaciones al menos 0,6:1, en otras realizaciones 0,8:1, en otras realizaciones al menos 0,9:1, y en otras realizaciones al menos 0,95:1. En estas u otras realizaciones, la relación de unidades *mero*  $V^{\circ}$  a unidades *mero*  $V'$  es menos que 4:1, en otras realizaciones menos que 3:1, en otras realizaciones menos que 2:1, en otras realizaciones menos que 1,5:1, en otras realizaciones menos que 1,1:1, y en otras realizaciones menos que 1,05:1. En una o más realizaciones, la relación de unidades *mero*  $V^{\circ}$  a unidades *mero*  $V'$  es aproximadamente 1:1.

55 En una o más realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula III incluyen menos que 5%, en otras realizaciones menos que 3%, en otras realizaciones menos que 1%, y en otras realizaciones menos que 0,5% de gradiente en cualquier bloque dado del copolímero de bloques. En estas u otras realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula III están sustancialmente exentos de gradiente, lo cual incluye la cantidad de gradiente o menos que no tendrá un impacto apreciable sobre el

copolímero de bloques. En una o más realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula III están exentos de gradiente.

En una o más realizaciones, el bloque  $\alpha$  de la fórmula III es a bloque diénico, y por lo tanto el copolímero de bloques puede ser definido mediante la fórmula IV

5 
$$d-V^{\circ}-D-V'-\omega'$$

en la que d es un bloque polidiénico,  $V^{\circ}$ ,  $V'$ , D, y  $\omega'$  son como se definieron anteriormente con respecto a la fórmula III, y en la que D y d se caracterizan por un contenido vinílico de al menos 50%.

En una o más realizaciones, el bloque d de la fórmula IV se caracteriza por un contenido vinílico (es decir, el porcentaje de unidades *mero* posicionadas en la 1,2-microestructura) de al menos 10%, en otras realizaciones de al menos 50%, en otras realizaciones al menos 55%, en otras realizaciones al menos 60%, en otras realizaciones al menos 65%, en otras realizaciones al menos 70%, en otras realizaciones al menos 75%, en otras realizaciones al menos 80%, y en otras realizaciones al menos 85%. En estas u otras realizaciones, el bloque d de la fórmula IV se caracteriza por un contenido vinílico de menos que 100%, en otras realizaciones menos que 95%, en otras realizaciones menos que 90%, en otras realizaciones menos que 85%, y en otras realizaciones menos que 80%. En una o más realizaciones, el bloque d de la fórmula IV incluye al menos 10, en otras realizaciones al menos 40, en otras realizaciones al menos 60, y en otras realizaciones al menos 80, en otras realizaciones al menos 100, y en otras realizaciones al menos 120 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero tipo dieno conjugado. En estas u otras realizaciones, el bloque d de la fórmula IV incluye menos que 500, en otras realizaciones menos que 350, en otras realizaciones menos que 250, en otras realizaciones menos que 200, en otras realizaciones menos que 180, en otras realizaciones menos que 160, y en otras realizaciones menos que 120 unidades *mero* que se derivan de la polimerización del monómero tipo dieno conjugado.

En una o más realizaciones, el peso molecular máximo (Mp) de los copolímeros de bloques globales puede ser al menos 40 kg/mol, en otras realizaciones al menos 50 kg/mol, en otras realizaciones al menos 60 kg/mol, y en otras realizaciones al menos 70 kg/mol. En estas u otras realizaciones, el peso molecular máximo global de los copolímeros de bloques puede ser menos que 150 kg/mol, en otras realizaciones menos que 125 kg/mol, en otras realizaciones menos que 100 kg/mol, y en otras realizaciones menos que 90 kg/mol.

En una o más realizaciones, el contenido vinílico global de los copolímeros de bloques puede ser al menos 10%, en otras realizaciones al menos 50%, en otras realizaciones al menos 55%, en otras realizaciones al menos 60%, en otras realizaciones al menos 65%, en otras realizaciones al menos 70%, en otras realizaciones al menos 75%, en otras realizaciones al menos 80%, y en otras realizaciones al menos 85%. En estas u otras realizaciones, el bloque d de la fórmula IV se caracteriza por un contenido vinílico de menos que 100%, en otras realizaciones menos que 95%, en otras realizaciones menos que 90%, en otras realizaciones menos que 85%, y en otras realizaciones menos que 80%. Como apreciarán los expertos en la técnica, el contenido vinílico global de los copolímeros de bloques puede adaptarse ajustando el contenido vinílico de bloques diénicos particulares. Por ejemplo, cuando los copolímeros de bloques están definidos por las fórmulas II y IV, el contenido vinílico del bloque D puede aumentarse, sin proporcionar necesariamente un aumento correspondiente al bloque D, para afectar al aumento global en el contenido vinílico del copolímero de bloques.

En una o más realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula IV incluyen menos que 5%, en otras realizaciones menos que 3%, en otras realizaciones menos que 1%, y en otras realizaciones menos que 0,5% de gradiente en cualquier bloque dado del copolímero de bloques. En estas u otras realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula IV están sustancialmente exentos de gradiente, lo cual incluye la cantidad de gradiente o menos que no tendrá un impacto apreciable sobre el copolímero de bloques. En una o más realizaciones, los bloques de los copolímeros de bloques definidos mediante la fórmula IV están exentos de gradiente.

En una o más realizaciones, los copolímeros de bloques pueden sintetizarse empleando técnicas de polimerización aniónica. En una o más realizaciones, los polímeros vivos incluyen polímeros polimerizados aniónicamente (es decir, polímeros preparados por técnicas de polimerización aniónica). Los polímeros vivos polimerizados aniónicamente pueden formarse haciendo reaccionar iniciadores aniónicos con ciertos monómeros insaturados para propagar una estructura polimérica. Durante toda la formación y propagación del polímero, la estructura polimérica puede ser aniónica o "viva". Un nuevo lote de monómero subsecuentemente añadido a la reacción puede añadirse a los extremos vivos de las cadenas existentes y aumentar el grado de polimerización. Un polímero vivo, por lo tanto, incluye un segmento polimérico que tiene un extremo vivo o reactivo. La polimerización aniónica se describe adicionalmente en George Odian, Principles of Polimerization, ch. 5 (3rd Ed. 1991), o en Panek, 94 J. Am. Chem. Soc., 8768 (1972).

En una o más realizaciones, los copolímeros de bloques pueden prepararse por adición secuencial del monómero distinto que da lugar a varios bloques. Por ejemplo, puede cargarse un monómero vinílico aromático y polimerizarse para formar una cadena viva de polímero polivinilaromático. Después de que se haya consumido o sustancialmente consumido el monómero vinílico aromático, puede cargarse el monómero tipo dieno conjugado. El monómero tipo

dieno conjugado se añade a la cadena polivinilaromática viva y forma un bloque polidiénico unido a la misma. Después que se haya consumido o sustancialmente consumido el monómero diénico, puede añadirse monómero adicional para formar otro bloque unido al copolímero. Por ejemplo, puede cargarse un monómero vinílico aromático para formar otro bloque vinilaromático. Este procedimiento puede continuarse hasta que el polímero vivo sea inactivado (por ej., protonado).

El procedimiento puede iniciarse empleando un iniciador de polimerización aniónica, aunque, como apreciarán los expertos en la técnica, pueden emplearse otros medios para iniciar la polimerización.

Con el fin de conseguir el contenido vinílico deseado de los bloques polidiénicos, la polimerización del monómero diénico puede llevarse a cabo en presencia de las composiciones que contienen el compuesto tipo oxolanilo descritas en la presente memoria a la vez que se mantiene el medio de polimerización por debajo de ciertas temperaturas umbral.

En una o más realizaciones, la polimerización de los bloques polidiénicos (es decir, D y d) se lleva a cabo estableciendo la temperatura inicial del lote (es decir, la temperatura del medio de polimerización al inicio de la polimerización del monómero diénico) a temperaturas por debajo de 30°C, en otras realizaciones por debajo de 25°C, en otras realizaciones por debajo de 20°C, en otras realizaciones por debajo de 15°C, y en otras realizaciones por debajo de 12°C. En estas u otras realizaciones, la temperatura inicial del lote puede establecerse por encima de -10 °C, en otras realizaciones por encima de 0°C, y en otras realizaciones por encima de 5°C.

En una o más realizaciones, la temperatura del medio de polimerización durante la polimerización del monómero tipo dieno conjugado (es decir, durante la formación de los bloques polidiénicos D o d) se mantiene para conseguir una temperatura polimerización máxima por debajo de 60°C, en otras realizaciones por debajo de 55°C, en otras realizaciones por debajo de 50°C, en otras realizaciones por debajo de 48°C, en otras realizaciones por debajo de 45°C, en otras realizaciones por debajo de 40°C, en otras realizaciones por debajo de 35°C, y en otras realizaciones por debajo de 30°C. Como apreciarán los expertos en la técnica, la temperatura inicial del lote, así como la temperatura de polimerización máxima, pueden controlarse empleando varias técnicas, así como combinaciones de las mismas. Por ejemplo, la temperatura de la camisa puede ajustarse, pueden emplearse condensadores de reflujo, pueden seleccionarse disolventes particulares, y puede ajustarse la concentración de sólidos de la polimerización. Inesperadamente, se ha descubierto que el uso de bis-oxolanil propano y oligómeros del mismo como agentes modificadores vinílicos en la producción de los copolímeros de bloques permite ventajosamente temperaturas de polimerización máximas que son relativamente altas y conseguir aún los beneficios de un contenido relativamente alto de bloques polidiénicos vinílicos. Como apreciarán los expertos en la técnica, esto es extremadamente ventajoso porque permite la producción de los copolímeros de bloques a velocidades de polimerización relativamente altas dando un volumen de polímero relativamente alto, lo cual hace que la producción de los copolímeros de bloques sea comercialmente viable. Por ejemplo, en una o más realizaciones, puede permitirse la polimerización del bloque D o de los bloques de los copolímeros de bloques de una o más realizaciones (por ej., los bloques polidiénicos) para conseguir una temperatura polimerización máxima de al menos 18°C, en otras realizaciones al menos 20°C, en otras realizaciones al menos 23°C, en otras realizaciones al menos 25°C, en otras realizaciones al menos 27°C, y en otras realizaciones al menos 30°C. En estas u otras realizaciones, particularmente cuando los copolímeros de bloque incluyen un bloque diénico d (tal como en las fórmulas II o IV), inesperadamente se ha descubierto que las ventajas pueden conseguirse manteniendo menores temperaturas de polimerización máximas que las mantenidas durante la polimerización de los bloques D. Por ejemplo, en una o más realizaciones, la temperatura de polimerización máxima conseguida durante la polimerización del bloque D es al menos 5°C, en otras realizaciones al menos 8°C, en otras realizaciones al menos 10°C, en otras realizaciones al menos 12°C, en otras realizaciones al menos 15°C, y en otras realizaciones al menos 18°C. En estas u otras realizaciones, la temperatura de polimerización máxima conseguida durante la polimerización del bloque D es menos que 35°C, en otras realizaciones menos que 30°C, en otras realizaciones menos que 27°C, en otras realizaciones menos que 25°C, y en otras realizaciones menos que 22°C.

En una o más realizaciones, inesperadamente, se ha descubierto que manteniendo la concentración de sólidos del medio de polimerización durante la formación de los bloques polidiénicos definidos por D (en las fórmulas anteriores) en concentraciones particulares, los beneficios se plasman en términos de un producto ventajoso producido a precios y volúmenes comercialmente viables. Por ejemplo, en una o más realizaciones, el contenido de sólidos del medio de polimerización durante la formación de los bloques D se mantiene en valores de al menos 6 %, en otras realizaciones al menos 7%, en otras realizaciones al menos 8%, en otras realizaciones al menos 9%, en otras realizaciones al menos 10%, en otras realizaciones al menos 11 %, y en otras realizaciones al menos 12%. En estas u otras realizaciones, el contenido de sólidos del medio de polimerización durante la formación del bloque D se mantiene en valores por debajo de 22%, en otras realizaciones por debajo de 20%, en otras realizaciones por debajo de 18%, en otras realizaciones por debajo de 15%, y en otras realizaciones por debajo de 13%. Similarmente, inesperadamente, se ha descubierto que manteniendo la concentración de sólidos del medio de polimerización durante la formación de los bloques polidiénicos definidos por d (en las fórmulas anteriores) en concentraciones particulares, los beneficios se plasman en términos de un producto ventajoso producido a precios y volúmenes comercialmente viables. Por ejemplo, en una o más realizaciones, el contenido de sólidos del medio de polimerización durante la formación de los bloques D se mantiene en valores de al menos 0,5 %, en otras realizaciones al menos 1%, en otras realizaciones al menos 2%, en otras realizaciones al menos 3%, en otras

realizaciones al menos 4%, en otras realizaciones al menos 5%, y en otras realizaciones al menos 6%. En estas u otras realizaciones, el contenido de sólidos del medio de polimerización durante la formación del bloque D se mantiene en valores por debajo de 8%, en otras realizaciones por debajo de 7%, en otras realizaciones por debajo de 6%, en otras realizaciones por debajo de 5%, y en otras realizaciones por debajo de 4%.

- 5 La polimerización puede llevarse a cabo como un procedimiento discontinuo, un procedimiento continuo, o un procedimiento semicontinuo. En una o más realizaciones, las condiciones pueden controlarse para llevar a cabo la polimerización a 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 estas u otras realizaciones, la mezcla de polimerización puede mantenerse en condiciones anaeróbicas.

Como apreciarán los expertos en la técnica, el contenido de sólidos del medio de polimerización y las temperaturas de polimerización máximas conseguidas durante la formación de los bloques vinilaromáticos V pueden ajustarse para conseguir la eficiencia máxima sin impactar en el contenido vinílico de los bloques polidiénicos.

- 15 En una o más realizaciones, la producción de copolímeros de bloques ocurre a tasas de producción tecnológicamente útiles. Por ejemplo, en una o más realizaciones, cuando se opera con el contenido de sólidos previstos en la presente memoria para los bloques polidiénicos, la conversión de al menos 90% del monómero a polimerizar se consigue antes de al menos 8 horas, en otras realizaciones al menos 6 horas, en otras realizaciones al menos 5, en otras realizaciones al menos 4 horas, y en otras realizaciones al menos 3 horas. En una o más realizaciones, la conversión global de monómero se consigue en valores tecnológicamente útiles; por ejemplo, conversiones de al menos 90%, en otras realizaciones al menos 92%, en otras realizaciones al menos 95%, en otras realizaciones al menos 97%, y en otras realizaciones al menos 99% del monómero cargado se consigue cuando se opera en las condiciones previstas en la presente memoria.

- 20 En una o más realizaciones, puede añadirse a la mezcla de polimerización un agente de inactivación con el fin de inactivar las cadenas residuales de polímero vivo. Puede añadirse un antioxidante junto con, antes, o después de la adición del agente de inactivación. La cantidad de antioxidante empleada puede estar en el intervalo de, por ejemplo, 0,2% a 1% en peso del producto polímero. En una o más realizaciones, puede usarse un agente de funcionalización o de condensación en lugar de o junto con un agente de inactivación.

- 25 Cuando se ha inactivado la mezcla de polimerización, el producto polímero puede recuperarse de la mezcla de polimerización usando cualquier procedimiento convencional de separación del disolvente y de secado que sea conocido en la técnica. Por ejemplo, el polímero puede recuperarse sometiendo el cemento de polímero a separación de disolvente en corriente de vapor, seguido por secado de las migas de polímero en un túnel de aire caliente. Alternativamente, el polímero puede recuperarse secando directamente el cemento de polímero. El contenido de sustancias volátiles en el polímero secado puede estar por debajo de 1%, y en otras realizaciones por debajo de 0,5% en peso del polímero.

- 30 Las características del (co)polímero resultante pueden variar mucho empleando técnicas que son bien conocidas en la técnica. Las cantidades relativas del al menos un monómero tipo dieno conjugado y el al menos un monómero vinílico aromático presentes en el (co)polímero resultante puede variar ampliamente. En ciertas realizaciones, la cantidad del al menos un monómero tipo dieno conjugado presente en el co(polímero) varía de 100% a 1% en peso. En otras realizaciones, la cantidad del al menos un monómero tipo dieno conjugado varía de 100% a 10% en peso, de 100% a 15% en peso, de 100% a 20% en peso, o de 90% a 60% en peso.

- 35 Los (co)polímeros polidiénicos resultantes del procedimiento de polimerización pueden tener un contenido vinílico (contenido 1,2-vinílico) variable, que incluye, pero no se limita a, variar en general de 10% a menos que 100%. En ciertas realizaciones (tales como procedimientos a temperatura relativamente alta), el contenido vinílico del (co)polímero polidiénico es 10% a 65%, al menos 45%, 45% a 90%, al menos 60% ó 60% a 90%, o menos que 100%. En otras realizaciones, el contenido vinílico del (co)polímero polidiénico resultante puede ser al menos 50%, al menos 55%, al menos 70%, al menos 75%, al menos 80%, al menos 85%, menos que 95%, menos que 90%, menos que 85% o menos que 80%.

- 40 El (co)polímero polidiénico resultante de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria puede tener un Mw (peso molecular promedio en peso) y un Mn (peso molecular promedio en número) variables. El (co)polímero tendrá un peso molecular promedio en número de 50 a 2.000 kg/mol, y preferiblemente de 50 a 300 kg/mol según se mide usando cromatografía de exclusión molecular (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y ajustada mediante las constantes de Mark-Houwink del polímero en cuestión. La distribución de pesos moleculares del (co)polímero (Mw/Mn) (también conocida como la polidispersidad) es preferiblemente menos que 2, más preferiblemente menos que 1,5, e incluso más preferiblemente menos que 1,3.

- 45 En ciertas realizaciones, el procedimiento de polimerización también incluye el uso de al menos un iniciador aniónico organometálico. Como se trata posteriormente, en el procedimiento pueden utilizarse varios iniciadores aniónicos organometálicos.



En ciertas realizaciones, el isómero meso del compuesto tipo oxolanilo se utiliza en una relación molar específica con respecto al iniciador aniónico organometálico. Tales relaciones incluyen, pero no se limitan a, 0,01:10 a 0,05:5, 0,1:1, 0,1:0,7, y 1:1 (o descritas diferentemente de 0,001:1 a 0,14:1, incluyendo 0,001:1, 0,01:1, 0,1:1, 0,14:1, y 1:1).

5 En general, el procedimiento de polimerización se lleva a cabo en condiciones y usando reaccionantes bien conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos de tales condiciones y reaccionantes se proporcionan posteriormente, y deben interpretarse sólo como ejemplos y de ninguna manera como limitantes.

10 Dienes conjugados que pueden utilizarse en los procedimientos de polimerización incluyen, pero no se limitan a, 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 copolimerización. Los dienos conjugados preferidos son 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno.

Monómeros vinilaromáticos que pueden ser utilizados en los procedimientos de polimerización incluyen, pero no se limitan a, estireno,  $\alpha$ -metil estireno, p-metilestireno, y vinilnaftaleno.

15 Los iniciadores de polimerización aniónica para usar en los procedimientos de polimerización incluyen, pero no se limitan a, iniciadores tipo organosodio, organopotasio, organomagnesio, organoestaño-litio, y organolitio. Como un ejemplo de tales iniciadores, los compuestos de organolitio útiles en la polimerización de monómeros 1,3-diénicos son compuestos de hidrocarbilo-litio que tienen la fórmula RLi, en la que R representa un grupo hidrocarbilo que contiene de uno a 20 átomos de carbono y, convenientemente, de 2 a 8 átomos de carbono. Aunque el grupo hidrocarbilo es preferiblemente un grupo alifático, el grupo hidrocarbilo también puede ser cicloalifático o aromático.

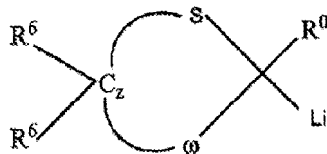
20 El grupo alifático puede ser un grupo primario, secundario o terciario, aunque son más convenientes los grupos primarios y secundarios. Ejemplos de grupos hidrocarbilo alifáticos incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-amilo, sec-amilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-dodecilo, y octadecilo. El grupo alifático puede contener alguna insaturación, tal como los grupos alilo, 2-butenilo, y similares. Los grupos cicloalquilo son ejemplificados por ciclohexilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, cicloheptilo, ciclopentilmetilo, y metilciclopentilmetilo. Ejemplos de grupos hidrocarbilo aromáticos incluyen fenilo, toliilo, feniletilo, bencilo, naftilo, fenilciclohexilo, y semejantes.

Ejemplos específicos de compuestos tipo organolitio que son útiles como iniciadores aniónicos en las polimerizaciones incluyen, pero no se limitan a, n-butil litio, n-propil litio, iso-butil litio, terc-butil litio, tributil estaño litio (descritos en la Patente de EE.UU. de propiedad compartida No. 5.268.439), amil litio, ciclohexil litio, y semejantes.

30 Otros compuestos tipo organolitio adecuados para usar como iniciadores aniónicos son bien conocidos por los expertos en la técnica. También pueden emplearse una mezcla de diferentes compuestos iniciadores de litio. Iniciadores típicos y adecuados tipo organolitio son n-butil litio, tributil estaño litio y el iniciador producido "in situ" hexametilénimida de litio preparada haciendo reaccionar hexametilénimina y n-butil litio (descrito en la Patente de EE.UU. de propiedad compartida. No. 5.496.940).

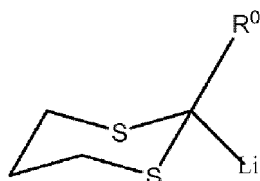
35 En una o más realizaciones, el iniciador funcional incluye un tioacetal litiado tal como un ditiano litiado. Los tioacetales litiados son conocidos e incluyen los descritos en las Patentes de EE.UU. Nos 7.153.919, 7.319.123, 7.462.677, y 7.612.144.

En una o más realizaciones, los iniciadores tipo tioacetales empleados puede ser definidos mediante la fórmula



40 en la que cada R<sup>6</sup> independientemente incluye hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, R<sup>0</sup> incluye un grupo orgánico monovalente, z es un número entero de 1 a aproximadamente 8, e incluye azufre, oxígeno, o un grupo amino terciario (NR, en el que R es un grupo orgánico).

En una o más realizaciones, los iniciadores funcionales pueden estar definidos mediante la fórmula



En la que R<sup>0</sup> incluye a grupo orgánico monovalente.

Ejemplos específicos de iniciadores funcionales incluyen 2-litio-2-fenil-1,3-ditiano, 2-litio-2-(4-dimetilaminofenil)-1,3-ditiano, y 2-litio-2-(4-dibutilaminofenil)-1,3-ditiano, 2-litio-[4-(4-metilpiperazino)]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[2-(4-metilpiperazino)]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[2-morfolino]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[4-morfolin-4-il]fenil-1,3-ditiano, 2-litio-[2-morfolin-4-il-piridina-3]-1,3-ditiano, 2-litio-[6-morfolin-4-piridino-3]-1,3-ditiano, 2-litio-[4-metil-3,4-dihidro-2H-1,4-benzoxazina-7]-1,3-ditiano, y mezclas de los mismos.

La cantidad de iniciador requerida para efectuar la polimerización deseada puede variar en un amplio intervalo dependiendo de varios factores, tales como el peso molecular deseado del polímero y las propiedades físicas deseadas para el polímero producido. En general, la cantidad de iniciador utilizada puede variar de tan poco como 0,1 milimoles (mM) de litio por 100 gramos de monómeros hasta 100 mM de litio por 100 gramos de monómeros, dependiendo del peso molecular deseado del polímero.

La polimerización se lleva usualmente a cabo en un disolvente convencional para polimerizaciones aniónicas, tal como hexano, ciclohexano, benceno y semejantes. Pueden emplearse varias técnicas de polimerización, tales como polimerización en discontinuo, en semicontinuo y en continuo.

La polimerización puede comenzarse cargando una mezcla del o de los monómeros y el disolvente en un reactor adecuado, seguido por la adición de la composición que contiene el al menos un compuesto tipo oxolanilo y el iniciador previamente descritos. El procedimiento se lleva a cabo en condiciones anhidras y anaeróbicas. Con frecuencia, se lleva a cabo en una atmósfera seca de gas inerte. La polimerización puede llevarse a cabo a cualquier temperatura conveniente, tal como -78°C a 150°C. En polimerizaciones en discontinuo es conveniente mantener la temperatura máxima en de 50°C a 150°C y, también convenientemente, de 80°C a 130°C. Puede dejarse continuar la polimerización con agitación durante varios períodos de tiempo, tales como de 0,15 horas a 24 horas. Después de finalizar la polimerización, el producto se termina mediante un agente de inactivación, un agente de remate en los extremos y/o un agente de condensación, como se describe posteriormente en la presente memoria. El agente de terminación puede añadirse al reactor y el reactor se agita durante 0,1 horas a 4,0 horas. La inactivación se lleva usualmente a cabo agitando el polímero y el agente de inactivación durante 0,01 horas a 1,0 hora a temperaturas de 20°C a 120°C para asegurar que la reacción ha terminado.

Para terminar la polimerización, y controlar así más el peso molecular del polímero, pueden emplearse un agente de terminación, un agente de condensación o un agente de enlace, denominándose a todos estos agentes colectivamente en la presente memoria como "reactivos de terminación". Agentes de terminación, condensación o enlace útiles incluyen compuestos con hidrógeno activo tales como agua o alcohol. Algunos de estos reactivos pueden proporcionar multifuncionalidad al polímero resultante. Esto es, el (co)polímero puede portar un grupo de cabeza funcional procedente del iniciador, y también puede portar un segundo grupo de funcional como resultado de los reactivos de terminación, agentes de condensación y agentes de enlace usados en la síntesis del polímero. Agentes de funcionalización útiles incluyen los convencionalmente empleados en la técnica.

Ejemplos de reactivos útiles de terminación incluyen compuestos con hidrógeno activo tales como agua o alcoholes (por ej., isopropil alcohol y metil alcohol); benzofenonas; benzaldehídos; imidazolidonas; pirrolidinonas; carbodimidias; amidas N-cíclicas; ureas; ureas cíclicas N,N-disustituidas; amidas cíclicas; ureas cíclicas; isocianatos; bases de Schiff, incluyendo las descritas en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.109.871, 3.135.716, 5.332.810, 5.109.907, 5.210.145, 5.227.431, 5.329.005, 5.935.893; 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona; alquil-tiotiazolinas; aldiminas sustituidas; cetiminas sustituidas; cetona de Michler; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; pirrolidinonas 1-alquil sustituidas; pirrolidinonas 1-aril sustituidas; N,N-dialquilamino-benzaldehído (tal como dimetilaminobenzaldehído o semejantes); 1,3-dialquil-2-imidazolidinonas (tal como 1,3-dimetil-2-imidazolidinona o semejantes); pirrolidinonas 1-alquil sustituidas; pirrolidinonas 1-aril sustituidas; tetracloruro de estaño; haluros de trialkilestaño tales como cloruro de tributilestaño, como se describen en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.519.431, 4.540.744, 4.603.722, 5.248.722, 5.349.024, 5.502.129, y 5.877.336; compuestos amino cíclicos tales como cloruro de hexametilamina y alquilo, como se describen en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.786.441, 5.916.976 y 5.552.473; azaheterociclos cíclicos que contienen azufre u oxígeno tales como se describen en la Publicación de EE.UU. No. 2006/0074197 A1, Publicación de EE.UU. No. 2006/0178467 A1 y Patente de EE.UU. No. 6.596.798; agentes de terminación que contienen boro tales como se describen en la Patente de EE.UU. No. 7.598.322. Adicionalmente, otros ejemplos incluyen  $\alpha$ -halo- $\omega$ -amino alcanos, tales como 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, incluyendo los descritos en las Publicaciones copendientes de EE.UU. Nos. 2007/0293620 A1 y 2007/0293620 A1. Otros ejemplos incluyen aminocetonas N-sustituidas, tioaminocetonas N-sustituidas, aminoaldehídos N-sustituidos, y tioaminoaldehídos N-sustituidos, que incluyen N-metil-2-pirrolidona o dimetilimidazolidinona (es decir, 1,3-dimetiletilenurea) como se describen en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.677.165, 5.219.942, 5.902.856, 4.616.069, 4.929.679, 5.115.035, y 6.359.167; dióxido de carbono; y mezclas de los mismos. Ejemplos adicionales de compuestos reactivos incluyen los agentes de terminación descritos en las Patentes de EE.UU. de propiedad compartida Nos. 5.521.309, 5.502.131, 5.496.940, 5.066.729, y 4.616.069. Otros reactivos útiles de terminación pueden incluir los de la fórmula estructural (R)<sub>a</sub>ZX<sub>b</sub>, en la que Z es estaño o silicio. Z es lo más convenientemente estaño. R es un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono; un arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, R puede incluir metilo, etilo, n-butilo, neofilo, fenilo, ciclohexilo o semejantes. X es un halógeno, tal como cloro o bromo, o alcoxi (-OR), "a" es un número

entero de cero a 3, y "b" es un número entero de uno a 4, en la que  $a+b=4$ . Ejemplos de tales agentes de terminación incluyen tetracloruro de estaño, cloruro de tributil estaño, tricloruro de butil estaño, tricloruro de butil silicio, así como tetraetilortosilicato (TEOS),  $\text{Si(OEt)}_4$ , y metil trifenoxisilano,  $\text{MeSi(OPh)}_3$ . Otros agentes incluyen los alcoxi-silanos  $\text{Si(OR)}_4$ ,  $\text{RSi(OR)}_3$ ,  $\text{R}_2\text{Si(OR)}_2$ , siloxanos cíclicos (tales como hexametilciclotrisiloxano, incluyendo los descritas en la Publicación de EE.UU. copendiente No. 2007/0149744 A1), y, mezclas de los mismos. El resto orgánico R se selecciona del grupo que consiste en alquilos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, arilos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y aralquilos que tienen de 7 a 20 átomos de carbono. Los alquilos típicos incluyen *n*-butilo, *s*-butilo, metilo, etilo, isopropilo y semejantes. Los cicloalquilos incluyen ciclohexilo, mentilo y semejantes. Los grupos arilo y aralquilo incluyen fenilo, bencilo y semejantes.

En ciertas realizaciones, el polímero vivo puede tratarse tanto con agentes de condensación como de funcionalización, los cuales sirven para condensar algunas cadenas y funcionalizar otras. La combinación de agente de condensación y agente de funcionalización puede usarse a varias relaciones molares. Aunque en esta memoria descriptiva se han empleado los términos agentes de condensación y de funcionalización, los expertos en la técnica se darán cuenta de que ciertos compuestos pueden ejercer ambas funciones. Esto es, ciertos compuestos pueden tanto condensar como proporcionar a las cadenas de polímero un grupo funcional. Los expertos en la técnica también se darán cuenta que la capacidad de condensar cadenas de polímero depende de la cantidad de agente de condensación que reacciona con las cadenas de polímero. Por ejemplo, puede conseguirse una condensación ventajosa cuando el agente de condensación se añade en una o más relación entre los equivalentes de litio respecto al iniciador y los equivalentes de grupos salientes (por ej., átomos de halógeno) respecto al agente de condensación.

Agentes de condensación ejemplo incluyen haluros de metales, haluros de metaloides, alcoxisilanos, y alcoxistannanos.

En una o más realizaciones, pueden seleccionarse haluros de metales o haluros de metaloides útiles del grupo que comprende compuestos expresados mediante la fórmula (1)  $\text{R}^1_n\text{M}^1\text{X}_{4-n}$ , la fórmula (2)  $\text{M}^1\text{X}_4$ , y la fórmula (3)  $\text{M}^2\text{X}_3$ , donde  $\text{R}^1$  es el mismo o diferente y representa un grupo orgánico monovalente con un número de átomos de carbono de 1 a aproximadamente 20,  $\text{M}^1$  en las fórmulas (1) y (2) representa un átomo de estaño, un átomo de silicio o un átomo de germanio,  $\text{M}^2$  representa un átomo de fósforo, X representa un átomo de halógeno, y n representa un número entero de 0-3.

Compuestos ejemplo expresados mediante la fórmula (1) incluyen compuestos metálicos orgánicos halogenados, y los compuestos expresados mediante las fórmulas (2) y (3) incluyen compuestos metálicos halogenados.

En el caso en el que  $\text{M}^1$  represente un átomo de estaño, los compuestos expresados mediante la fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, cloruro de trifenilestaño, cloruro de tributilestaño, cloruro de triisopropilestaño, cloruro de trihexilestaño, cloruro de trioctilestaño, dicloruro de difenilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dihexilestaño, dicloruro de dioctilestaño, tricloruro de fenilestaño, tricloruro de butilestaño, tricloruro de octilestaño y semejantes. Además, el tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño y semejantes pueden ejemplificarse como los compuestos expresados mediante la fórmula (2).

En el caso en el que  $\text{M}^1$  represente un átomo de silicio, los compuestos expresados mediante la fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, trifenilclorosilano, trihexilclorosilano, trioctilclorosilano, tributilclorosilano, trimetilclorosilano, difenildiclorosilano, dihexildiclorosilano, dioctildiclorosilano, dibutildiclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, hexiltriclorosilano, octiltriclorosilano, butiltriclorosilano, metiltriclorosilano y semejantes. Además, el tetracloruro de silicio, el tetrabromuro de silicio y semejantes pueden ejemplificarse como los compuestos expresados mediante la fórmula (2). En el caso en el que  $\text{M}^1$  represente un átomo de germanio, los compuestos expresados mediante la fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, cloruro de trifenilgermanio, dicloruro de dibutilgermanio, dicloruro de difenilgermanio, tricloruro de butilgermanio y semejantes. Además, el tetracloruro de germanio, el tetrabromuro de germanio y semejantes pueden ejemplificarse como los compuestos expresados mediante la fórmula (2). El tricloruro de fósforo, el tribromuro de fósforo y semejantes pueden ejemplificarse como los compuestos expresados mediante la fórmula (3). En una o más realizaciones pueden usarse mezclas de haluros de metales y/o haluros de metaloides.

En una o más realizaciones, pueden seleccionarse alcoxisilanos o alcoxistannanos útiles del grupo que comprende compuestos expresados mediante la fórmula (1)  $\text{R}^1_n\text{M}^1(\text{OR})_{4-n}$ , en la que  $\text{R}^1$  es el mismo o diferente y representa un grupo orgánico monovalente con un número de átomos de carbono de 1 a aproximadamente 20,  $\text{M}^1$  representa un átomo de estaño, un átomo de silicio o un átomo de germanio, OR representa un grupo alcoxi en el que R representa un grupo orgánico monovalente, y n representa un número entero de 0-3.

Compuestos ejemplo expresados mediante la fórmula (4) incluyen tetraetil ortosilicato, tetrametil ortosilicato, tetrapropil ortosilicato, tetraetoxi estaño, tetrametoxi estaño, y tetrapropoxi estaño.

La cantidad of agente de terminación requerida para efectuar la terminación deseada de la polimerización puede variarse en un amplio intervalo dependiendo de varios factores, tales como el peso molecular deseado del polímero

y de las propiedades físicas deseadas para el polímero producido. En general, la cantidad of agente de terminación utilizada puede variar de una relación molar de 0,1:5 a 0,5:1,5 a 0,8:1,2 (agente de terminación: Li).

5 La práctica de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria no está solamente limitada a los reactivos de terminación descritos en la presente memoria, ya que para proporcionar un grupo funcional deseado pueden seleccionarse otros compuestos que reaccionan con el resto carbono-litio enlazado al polímero. En otras palabras, el listado precedente de reactivos de terminación no ha de interpretarse como limitante sino más bien como habilitante. Aunque puede emplearse un reactivo de terminación, la práctica de las presentes realizaciones no está limitada a un reactivo o clase específica de tales compuestos.

10 Aunque es deseable que la terminación proporcione un grupo funcional sobre el extremo terminal del polímero, es además deseable terminar mediante una reacción de condensación con, por ejemplo, tetracloruro de estaño u otro agente de condensación tal como tetracloruro de silicio o ésteres de silicio. Son deseables altas concentraciones de agente de condensación derivado de estaño con el fin de mantener una buena procesabilidad en la subsiguiente fabricación de productos de caucho. Se prefiere que los polímeros a usar en las composiciones elastómeras vulcanizables según las presentes realizaciones tengan al menos 25 por ciento de agente de condensación derivado de estaño. Esto es, el 25 por ciento de la masa del polímero después de la condensación es de mayor peso molecular que el polímero antes de la condensación como se mide, por ejemplo, por cromatografía de exclusión molecular. Convenientemente, antes de la condensación, la polidispersidad (la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número) de los polímeros, que puede controlarse en un amplio intervalo, es preferiblemente menos que 2, más preferiblemente menos que 1,5, e incluso más preferiblemente menos que 1,3.

20 Como se advirtió anteriormente, pueden usarse varias técnicas conocidas en la técnica para llevar a cabo los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria para producir (co)polímeros polidiénicos, sin apartarse del alcance de las presentes realizaciones.

25 En realizaciones adicionales, el procedimiento de polimerización que comprende polimerizar 1,3-butadieno en presencia del compuesto tipo oxolanilo 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano en el que el compuesto tipo oxolanilo comprende al menos 52% en peso del isómero meso. Tal procedimiento produce un polímero polidiénico con un contenido vinílico entre 20 y 65%, incluye el uso de un iniciador aniónico tipo organolitio, y se lleva a cabo a una temperatura entre 85°C y 120°C.

30 Los (co)polímeros preparados utilizando las composiciones y los procedimientos descritos en la presente memoria son particularmente útiles para usar en la preparación de componentes para neumáticos (por ej., bandas de rodadura y paredes laterales). Tales componentes de los neumáticos pueden prepararse usando tales (co)polímeros solos o junto con otros polímeros o elastómeros cauchoides. Preferiblemente, los (co)polímeros se emplean en formulaciones para bandas de rodadura, y estas formulaciones para bandas de rodadura incluirán de 10 a 100% en peso del (co)polímero basado en el caucho total dentro de la formulación (es decir, 10 a 100 partes del o de los (co)polímero(s) por 100 partes de caucho total o phr). Más preferiblemente, la formulación para bandas de rodadura incluirá de 35 a 80% en peso, y más preferiblemente de 50 a 80% en peso del (co)polímero basado en el peso total del caucho dentro de la formulación.

40 En la preparación de las composiciones vulcanizables de materia (o composiciones de caucho) que contienen los co(polímeros) preparados utilizando las composiciones y procedimientos descritos en la presente memoria, y opcionalmente, uno o más de otros polímeros de caucho, al menos una carga puede combinarse y mezclarse o componerse con un componente de caucho, lo cual incluye a los (co)polímeros descritos en la presente memoria así como otros polímeros de caucho opcionales. Otros elastómeros o polímeros cauchoides que pueden usarse incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos se derivan típicamente de la polimerización de los monómeros tipo dieno conjugado. Estos monómeros tipo dieno conjugado pueden copolimerizarse con otros monómeros tales como monómeros vinílicos aromáticos. Otros elastómeros cauchoides pueden derivar de la polimerización del etileno junto con una o más  $\alpha$ -olefinas y opcionalmente uno o más monómero diénicos.

45 Elastómeros útiles cauchoides incluyen, pero no se limitan a, caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho tipo uretano, caucho de silicona, caucho de epiclorhidrina, y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras macromoleculares que incluyen las lineales, ramificadas y con forma de estrella. También pueden añadirse otros ingredientes que son típicamente empleados en las mezclas de caucho.

55 Las composiciones de caucho pueden incluir cargas tales como cargas orgánicas e inorgánicas. Las cargas orgánicas comúnmente usadas incluyen negro de humo y almidón. Las cargas inorgánicas comúnmente usadas incluyen sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados), y mezclas de los mismos.

En una o más realizaciones, la sílice (dióxido de silicio) incluye sílice hidratada vía húmeda producida mediante una reacción química en agua, y precipitada como partículas esféricas ultrafinas. En una realización, la sílice tiene un

5 área específica de aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, en otra realización aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g, y en aún otra realización, aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m<sup>2</sup>/g. El pH de la carga de sílice en una realización es aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7 y en otra realización aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8. Las sílices comercialmente disponibles incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233, Hi-Sil™ 255LD, y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries; Pittsburgh, Pensilvania), Zeosil™ 1165MP y 175GRPlus (Rhodia), Vulkasil™ (Bary AG), Ultrasil™ VN2, VN3 (Degussa), y HuberSil™ 8745 (Huber).

10 En una o más realizaciones, los negros de humo pueden incluir cualquiera de los negros de humo comúnmente disponibles, comercialmente producidos. Éstos incluyen los que tienen un área específica (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/gramo y en otras realizaciones al menos 35 m<sup>2</sup>/gramo hasta 200 m<sup>2</sup>/gramo o mayor. Los valores del área específica incluyen los determinados por el ensayo ASTM D-1765 usando las técnicas del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Entre los negros de humo útiles están el negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, ejemplos de los negros de humo incluyen negros de horno de superabrasión (SAF), negros de horno de alta abrasión (HAF), negros de horno de extrusión rápida (FEF), negros de horno finos (FF), negros de horno de superabrasión intermedia (ISAF), negros de horno de semirreforzado (SRF), negros de canal de procesado medio, negros de canal de procesado duro y negros de canal conductores. Otros negros de humo que pueden utilizarse incluyen negros de acetileno. Pueden usarse mezclas de dos o más de los anteriores negros. Negros de humo ejemplo incluyen los que portan la designación ASTM (D-1765-82a) N-110, N-220, N-339, N-330, N-351, N-550, y N-660, En una o más realizaciones, el negro de humo puede incluir negro de humo oxidado.

20 En una realización, puede usarse sílice en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso por ciento de (phr), en otra realización de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 partes en peso phr, en aún otra realización de aproximadamente 15 a aproximadamente 80 partes en peso phr, y en aún otra realización de aproximadamente 25 a aproximadamente 75 partes en peso phr.

25 Como es bien conocido por los expertos en la técnica, pueden emplearse una multitud de agentes de curado de caucho. Por ejemplo, pueden emplearse sistemas de curado basados en azufre o peróxidos. También, véase Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3rd Edition, Wiley Interscience, Nueva York 1982, Vol. 20, pp. 365-468, particularmente VULCANIZATION AGENTS AND AUXILIARY MATERIALS pp. 390-402, o Vulcanization by A. Y. Coran, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1989. Pueden usarse agentes de vulcanización solos o en combinación. En una o más realizaciones, la preparación de composiciones vulcanizables y la construcción y curado del neumático no están afectadas.

35 Otros ingredientes que pueden emplearse también son bien conocidos por los expertos en la técnica e incluyen acelerantes, aceites, ceras, agentes inhibidores de las quemaduras, compuestos auxiliares de procesado, óxido de cinc, resinas pegajosas, resinas reforzantes, ácidos grasos tales como ácido esteárico, peptizadores, y uno o más cauchos adicionales. Ejemplos de aceites incluyen aceites parafínicos, aceites aromáticos, aceites nafténicos, aceites vegetales diferentes de aceites de ricino, y aceites con bajo contenido de PCA que incluyen MES, TDAE, SRAE, aceites nafténicos pesados, y aceites negros.

40 En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable puede prepararse formando una mezcla madre inicial que incluya el componente de caucho y la carga (el componente de caucho que opcionalmente incluye otros polímeros y polímeros cauchoides tales como polímeros funcionales). Esta mezcla madre inicial 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. Para prevenir la vulcanización prematura (también conocida como quemadura), esta mezcla madre inicial puede incluir agentes vulcanizantes. Una vez que se procesa la mezcla madre inicial, pueden introducirse los agentes vulcanizantes y mezclarse con la mezcla madre inicial a bajas temperaturas en una etapa final de mezclado, la cual preferiblemente no inicia el procedimiento de vulcanización. Opcionalmente, pueden emplearse etapas adicionales de mezclado, algunas veces llamadas remolidos, entre la etapa de mezclado de la mezcla madre y la etapa de mezclado final. Durante estos remolidos pueden añadirse varios ingredientes incluyendo polímeros y copolímeros. Las técnicas de mezclado del caucho y los aditivos empleados en las mismas son en general bien conocidas como se describe en The Compounding and Vulcanization of Rubber, en Rubber Technology (2nd Ed. 1973).

50 Las condiciones de mezclado y los procedimientos aplicables a las formulaciones de neumáticos cargadas con sílice también son bien conocidas como se describe en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022, y en la Patente Europea No. 890.606. En una o más realizaciones, en las que se emplea sílice como carga (sola o en combinación con otras cargas), puede añadirse a la formulación de caucho un agente de condensación y/o de blindaje durante el mezclado. Agentes de condensación y/o de blindaje útiles se describen en las Patentes de EE.UU. Nos. 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. En una realización, la mezcla madre inicial se prepara incluyendo los polímeros y/o copolímeros cauchoides y sílice en ausencia sustancial de agentes de condensación y de blindaje. Se cree que este procedimiento aumentará la oportunidad de que un polímero funcional reaccione o interaccione con la sílice antes de competir con agentes de condensación o de blindaje, los cuales pueden añadirse después de los remolidos de curado.

5 Cuando las composiciones de caucho vulcanizables se emplean en la fabricación de neumáticos, estas composiciones pueden procesarse para obtener componentes para neumáticos según técnicas de fabricación de neumáticos normales que incluyen técnicas estándar de conformado, moldeo y curado del caucho. Puede fabricarse cualquiera de los diversos componentes de caucho para neumáticos que incluyen, pero no se limitan a, bandas de rodadura, paredes laterales, espumas para correas, y armazones. Típicamente, la vulcanización se efectúa calentando la composición vulcanizable en un molde; por ej., puede calentarse a aproximadamente 140°C a aproximadamente 180°C. Las composiciones de caucho curadas o reticuladas pueden denominarse vulcanizados, los cuales en general contienen redes poliméricas tridimensionales que son termoestables. Los otros ingredientes, tales como los compuestos auxiliares de procesado y las cargas, pueden dispersarse uniformemente por toda la red vulcanizada. Los neumáticos pueden fabricarse como se trata en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211, y 5.971.046.

10 Esta solicitud describe varias limitaciones de intervalos numéricos que soportan cualquier intervalo dentro de los intervalos numéricos descritos incluso aunque no se especifique literalmente una limitación precisa de los intervalos en la memoria descriptiva porque las realizaciones podrían practicarse a lo largo de los intervalos numéricos descritos. Con respecto al uso en la presente memoria de sustancialmente cualquier término plural y/o singular, los que sean expertos en la técnica pueden trasladar del plural al singular y/o del singular al plural cuando sea apropiado al contexto y/o a la aplicación. Las diversas permutaciones singular/plural pueden ser expresamente puestas de manifiesto en la presente memoria por el bien de aportar claridad.

15 Los expertos en la técnica entenderán que, en general, los términos usados en la presente memoria, y especialmente en las reivindicaciones anexas (por ej., cuerpos de las reivindicaciones anexas) se consideran en general términos "abiertos" (por ej., el término "que incluye" debe interpretarse como "que incluye pero no limita a", el término "que tiene" debe interpretarse como "que tiene al menos," el término "incluye" debe interpretarse como "incluye pero no se limita a," etc.). Además, se entenderá por los expertos en la técnica que si se pretende un número específico de una recitación de reivindicación introducida tal intención será explícitamente recitada en la reivindicación, y en ausencia de tal recitación nada de tal intención está presente. Por ejemplo, como ayuda para entender, las siguientes reivindicaciones anexas pueden contener el uso de las frases introductorias "al menos uno(a)" y "uno o más" para introducir recitaciones de reivindicaciones. Sin embargo, el uso de tales frases no debe interpretarse que implique que la introducción de una recitación de reivindicación por los artículos indefinidos "un(a)" limite cualquier reivindicación particular que contenga tal recitación de reivindicación introducida a invenciones que sólo contengan tal recitación, incluso cuando la misma reivindicación incluye las frases introductorias "uno o más" o "al menos uno" y artículos indefinidos tales como "un(a)" (por ej., "un(a)" debe típicamente interpretarse que significa "al menos uno" o "uno o más"); lo mismo se mantiene como verdad para el uso de artículos definidos usados para introducir recitaciones de reivindicaciones. Además, incluso si se recita explícitamente un número específico de una recitación de reivindicación introducida, los expertos en la técnica reconocerán que tal recitación debe típicamente interpretarse que significa al menos el número recitado (por ej., la simple recitación de "dos recitaciones," sin otros modificadores, típicamente significa al menos dos recitaciones, o dos o más recitaciones). Además, en los casos en los que se usa una convención análoga a "al menos uno de A, B, y C, etc.", en general se pretende tal construcción en el sentido que un experto en la técnica entendería tal convención (por ej., "un sistema que tiene al menos uno de A, B, y C" incluiría pero no estaría limitado a sistemas que tuvieran A solo, B solo, C solo, A y B juntos, A y C juntos, B t C juntos, y/o A, B, y C juntos, etc.). En los casos en los que se usa una convención análoga a "al menos uno de A, B, o C, etc.", en general se pretende tal construcción en el sentido que un experto en la técnica entendería tal convención (*por ej.*, "un sistema que tiene al menos uno de A, B, y C" incluiría pero no estaría limitado a sistemas que tuvieran A solo, B solo, C solo, A y B juntos, A y C juntos, B t C juntos, y/o A, B, y C juntos, etc.). Los expertos en la técnica entenderán que virtualmente cualquier palabra y/o frase disyuntiva que presente dos o más términos alternativos, ya en la descripción, reivindicaciones, o dibujos, debe entenderse que contempla las posibilidades de incluir uno de los términos, cualquiera de los términos, o ambos términos. Por ejemplo, se entenderá que la frase "A o B" incluye las posibilidades de "A" o "B" o "A y B."

20 Aunque varios aspectos y realizaciones han sido descritos en la presente memoria, otros aspectos y realizaciones serán evidentes para los expertos en la técnica. Los diversos aspectos y realizaciones descritos en la presente memoria son con fines de ilustración y no se pretende que sean limitantes, indicándose el verdadero alcance mediante las reivindicaciones.

### Ejemplos

#### Aislamiento de los diastereoisómeros de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano

25 Se purificó una cantidad de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (Penn Specialty Chemicals) obtenida comercialmente usando cromatografía en columna para aislar los diastereoisómeros. La columna se prepara con una fase estacionaria de gel sílice de malla 230-400 (disponible en Fisher Scientific) y una fase móvil dietil éter 20% y n-pentano 80%. Se utilizaron partes alícuotas repetidas de 25 mL de la fase móvil. Se aisló meso-2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano puro como una primera fracción. El rendimiento del isómero meso fue aproximadamente 20% de la cantidad original de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano. Se aisló D,L-2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano puro como la segunda fracción y el rendimiento fue también aproximadamente 20% de la cantidad original de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano. El análisis de GC-FID (del 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano de partida y los dos

diastereoisómeros confirmó la pureza de las dos primeras fracciones. Las condiciones incluyeron: Uso de la columna Supelco Equity 1 (30 m x 0,32 mm x 5,0 mm); temperatura del puerto de inyección GC: 260°C; relación de división en el puerto de inyección: 20:1; gas portador pasado en el modo de flujo constante con 1,5 mL/minuto; temperatura del FID: 280°C; tamaño de muestra: 1 mL. Programa del horno de la columna:

Velocidad °C/min	Temperatura/ °C	Tiempo/min	Total/min
Inicial	55	1,0	1,0
10	280	12,5	36,0

- 5 También se confirmaron estructuras por <sup>1</sup>H-RMN (como se ilustra en las Figuras 3 y 4). En la Figura 3, adviértanse los dos picos de metilos que indican la forma meso. En la Figura 4, adviértase el único pico de los metilos que indica la forma D, L.

#### Polimerización of 1,3-butadieno

- 10 A una botella de 800 mL purgada con nitrógeno equipada con un tapón con reborde sellado se añadieron 183,5 g de 1,3-butadieno en hexanos al 21,8 por ciento en peso, 0,24 mL de *n*-butil litio 1,65 M en hexanos, y una cantidad variable (Tabla 1, véase más abajo) de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano meso, DL o uno comercialmente disponible (que contenía 51% en peso del isómero meso y aproximadamente 49% en peso de los isómeros D y L e indicado luego como "mixto"). A continuación, la botella se colocó en un baño a 50°C durante 4 horas. La concentración del 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano ("DTHFP") se midió por GC, el contenido vinílico por <sup>1</sup>H-RMN, y el peso molecular por GPC usando la constante de Mark Houwink apropiada (patrón de poliestireno).

- 15 Las propiedades de los polímeros resultantes se listan en la Tabla 1 y una representación de la concentración del compuesto tipo oxolanilo versus % de contenido vinílico en el polibutadieno resultante se muestra en la FIGURA 1. La forma meso del compuesto tipo oxolanilo fue más efectiva en producir contenido vinílico que cualquiera de las mezclas de la forma DL. En otras palabras, se necesitó una cantidad relativamente menor de la forma meso para producir el mismo contenido vinílico.

20

Tipo	Concentración (ppm)	Vinilo (%) en el polímero resultante	Mn (kg/mol) del polímero resultante
Mixto	26	30,2	93,0
Mixto	66	47,1	88,5
Mixto	73	46,4	106,0
Mixto	81	50,7	94,4
Mixto	134	60,1	94,2
Mixto	147	58,2	100,6
Mixto	350	71,4	96,3
Meso	44	46,4	91,4
Meso	66	54,1	90,0
Meso	109	58,8	102,8
Meso	224	67,1	105,6
D,L	42	29	89,8
D,L	44	31,6	107,3
D,L	83	42,1	94,4
D,L	89	44,6	94,4
D,L	108	50,5	93,4

#### Polimerización of 1,3-butadieno y estireno

- 25 A una botella de 800 mL purgada con nitrógeno equipada con un tapón con reborde sellado se añadieron 23,5 g de estireno al 34 por ciento en peso en hexanos y 14,35 g de 1,3-butadieno al 22,3 por ciento en peso en hexanos, 0,24 mL 0,24 mL de *n*-butil litio 1,65 M en hexanos, y una cantidad variable (Tabla 2, véase más abajo) de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano meso (100% meso), DL puro (100% DL) o uno comercialmente disponible (que contenía

aproximadamente 50% en peso del isómero meso y aproximadamente 50% en peso de los isómeros D y L e indicado luego como "mixto"). A continuación, la botella se colocó en un baño a 50°C durante 4 horas. La concentración del 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano ("DTHFP") se midió por GC, el contenido vinílico por <sup>1</sup>H-RMN, y el peso molecular por GPC usando la constante de Mark Houwink apropiada (patrón de poliestireno).

- 5 Las propiedades de los polímeros resultantes se listan en la Tabla 2 y una representación de la concentración del compuesto tipo oxolanilo versus % el contenido vinílico en el polibutadieno resultante se muestra en la FIGURA 2. De nuevo, la forma meso del compuesto tipo oxolanilo fue más efectiva en producir contenido vinílico que cualquiera de las mezclas de la forma DL. En otras palabras, se necesitó una cantidad relativamente menor de la forma meso para producir el mismo contenido vinílico.

Tipo	Concentración (ppm)	Vinilo (%) en el polímero resultante	Mn (kg/mol) del polímero resultante
Mixto	71	45,6	104,9
Mixto	71	47,6	99,5
Mixto	145	55,2	99,2
Meso	107	57,1	97,5
D,L	42	30,9	100
D,L	79	42,0	104,4

- 10 Influencia de meso/D,L DTHFP sobre el contenido de vinilo en lapolimerización de polibutadieno

A una botella de 800 mL purgada con nitrógeno se añadieron 214 g de hexanos y 186 g de butadieno al 21,5% en peso en hexanos. A continuación, se añadieron 0,08 mL, 0,15 mL, 0,30 mL, 0,60 mL, ó 1,0 mL de 2,2-ditetrahidrofurilpropano aproximadamente 0,4 M de concentraciones de meso variables (99,8%, 88,1%, 87,3%, 75%, 65,3%, 54,9%, 44,9%, y 5,8%). Seguidamente, se añadieron 0,24 mL de n-butil litio 1,65 M en hexanos y las botellas se calentaron a 50°C durante cuatro horas. Para determinar el contenido vinílico en las muestras de polibutadieno se usó <sup>1</sup>H-RMN y se usó GC para determinar la concentración de 2,2-ditetrahidrofurilpropano.

- 15

Las propiedades de los polímeros resultantes se listan en la Tabla 3 y en la FIGURA 5 se muestra una representación del contenido vinílico en función de las ppm de DTHFP a varias concentraciones de DTHFP meso.

DTHFP meso (%)	DTHFP ppm	Vinilo (%)
99,8	14,00	17,3
99,8	17,14	21,7
99,8	40,13	42,5
99,8	83,58	58,1
99,8	135,74	67,8
88,1	11,60	17,9
88,1	23,39	28,5
88,1	49,98	42,8
88,1	96,04	58,5
88,1	176,70	67,8
87,3	23,15	24
87,3	28,53	29,2
87,3	56,89	42,7
87,3	103,13	57,5
87,3	172,60	66,2
75	11,42	20,1



Tabla 3		
DTHFP meso (%)	DTHFP ppm	Vinilo (%)
75	44,29	36,3
75	53,58	42,2
75	109,94	57,4
75	176,01	68
65,3	7,52	13,9
65,3	22,55	25,6
65,3	49,98	39,2
65,3	90,14	54,7
65,3	147,60	63,7
54,9	11,94	17
54,9	17,85	21,6
54,9	39,96	34,2
54,9	88,82	49,2
54,9	154,06	59,9
44,9	13,75	16,8
44,9	24,55	23,5
44,9	47,26	35,8
44,9	103,45	50,7
44,9	155,57	61,3
5,8	12,34	17,1
5,8	28,73	22,1
5,8	54,30	31,6
5,8	98,51	44,3
5,8	170,81	53,9

#### Cinética de la polimerización de polibutadieno

A continuación, se examinó la velocidad de polimerización aniónica del butadieno para la polimerización modificada en presencia de 2,2-ditetrahidrofurilpropano 99,8% meso y 2,2-ditetrahidrofurilpropano 49,7% meso.

Velocidad de polimerización de polibutadieno utilizando meso-2,2-ditetrahidrofurilpropano 99,8%

- 5 A un reactor de acero inoxidable de 7,57 L purgado con nitrógeno se añadieron 0,54 kg de hexanos anhidros y 1,63 kg de 1,3-butadieno al 20,9 por ciento en peso en hexanos. A continuación, se añadieron 5,73 mL de 2,2-ditetrahidrofurilpropano (99,8% meso) 0,36 M en hexanos y 1,37 mL de butil litio 1,65 M en hexanos a 11,7°C. (El meso 2,2-ditetrahidrofurilpropano 99,8% se aisló usando el procedimiento de cromatografía en columna descrito anteriormente). La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 71,1°C. Se tomaron muestras a 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, y 90 minutos y se midieron respecto a la conversión y el peso molecular. Las muestras a 20, 30 y 60 minutos se examinaron respecto al contenido vinílico por <sup>1</sup>H-RMN. Para medir la concentración de 1,3-butadieno y 2,2-ditetrahidrofurilpropano (124 ppm) en la reacción se usó GC.

- 15 Las propiedades de los polímeros resultantes, de muestras tomadas a los tiempos de reacción indicados, se listan en la Tabla 4 y en la FIGURA 6 se muestra una representación que muestra el porcentaje en peso de butadieno de la mezcla de reacción en el tiempo y la temperatura de la mezcla de reacción en el tiempo. Las líneas a trazos de la FIGURA 6 representan el porcentaje en peso de butadieno de la mezcla de reacción en el tiempo y las líneas sólidas de la FIGURA 6 representan la temperatura de la mezcla de reacción en el tiempo.

Tabla 4			
Tiempo de reacción (minutos)	Porcentaje en peso de butadieno	Peso molecular (kg/mol)	Vinilo (%)
5	10,51	8,2	
10	9,72	27,5	
15	5,85	56,9	
20	2,13	92	55,2
25	0,6	103,2	
30	0,21	106,9	52,1
45	0,12	111,4	
60	0,18	114,2	51,7
90	0,03	117,9	

Velocidad de polimerización de polibutadieno utilizando meso-2,2-ditetrahydrofurylpropano 49,7%

5 A un reactor de acero inoxidable de 7,57 L purgado con nitrógeno se añadieron 0,54 kg de hexanos anhidros y 1,63 kg de 1,3-butadieno al 20,9 por ciento en peso en hexanos. A continuación, se añadieron 0,82 mL de 2,2-ditetrahydrofurylpropano (49,7% meso) 1,6 M en hexanos y 1,37 mL de butil litio 1,65 M en hexanos a 12,1°C. (El 2,2-ditetrahydrofurylpropano meso 49,7% se usó tal y como se recibió del proveedor). La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 71,1°C. Se tomaron muestras a 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, y 90 minutos y se midieron respecto a la conversión y el peso molecular. Las muestras a 20, 30 y 60 minutos se examinaron respecto al contenido vinílico por <sup>1</sup>H-RMN. Para medir la concentración de 1,3-butadieno y 2,2-ditetrahydrofurylpropano (176 ppm) en la reacción se usó GC.

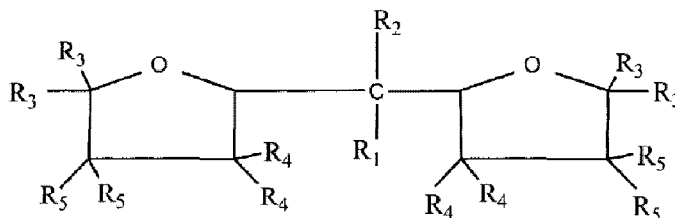
10 Las propiedades de los polímeros resultantes se listan en la Tabla 5 y en la FIGURA 6 se muestra una representación que muestra el porcentaje en peso de butadieno de la mezcla de reacción en el tiempo y la temperatura de la mezcla de reacción en el tiempo. Las líneas a trazos de la FIGURA 6 representan el porcentaje en peso de butadieno de la mezcla de reacción en el tiempo y las líneas sólidas de la FIGURA 6 representan la temperatura de la mezcla de reacción en el tiempo.

Tabla 5			
Tiempo de reacción (minutos)	Porcentaje en peso de butadieno	Peso molecular (kg/mol)	Vinilo (%)
5	9,59		
10	9	31,9	
15	5,23	64,6	
20	1,5	95,8	52,6
25	0,4	106,9	
30	0,17	110	50
45	0,1	112,1	
60	0,06	114,6	49,8
90	0,03	118,6	

Los ejemplos experimentales muestran que cuando el contenido meso aumenta a concentración constante de DTHFP, el contenido vinílico del polímero resultante aumenta. Los dos últimos ejemplos experimentales muestran que con reacciones que usen aproximadamente 60% de meso DTHFP 99,8% (124 ppm) se obtiene un contenido de vinilo similar usando 100% of un meso DTHFP ~50% (176 ppm).

## REIVINDICACIONES

1. Una composición, que comprende al menos un compuesto tipo oxolanilo seleccionado del grupo que consiste en:



- 5 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo y el número total de átomos de carbono en  $-CR_1R_2-$  varía entre uno y nueve inclusive;  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son independientemente  $-H$  o  $-C_nH_{2n+1}$  donde  $n=1$  a  $6$ , y en la que la composición comprende al menos 52% en peso del isómero meso del al menos un compuesto tipo oxolanilo.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que el isómero meso comprende al menos 60% en peso del al menos un compuesto tipo oxolanilo.
- 10 3. La composición según la reivindicación 1, en la que el isómero meso comprende al menos 90% en peso del al menos un compuesto tipo oxolanilo.
4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el compuesto tipo oxolanilo comprende 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano.
5. La composición según la reivindicación 1, en la que la composición es una mezcla purificada.
- 15 6. Un procedimiento de polimerización que comprende la etapa de polimerizar al menos un monómero tipo dieno conjugado en presencia de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el procedimiento produce un polímero polidiénico.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, que además comprende la etapa de polimerizar al menos un monómero vinílico aromático.
- 20 8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el al menos un monómero vinílico aromático se selecciona del grupo que consiste en estireno,  $\alpha$ -metil estireno, p-metilestireno, vinilnaftaleno y mezclas de los mismos, y/o el al menos un monómero tipo dieno conjugado se selecciona del grupo que consiste en 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-hexadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, fenil-1,3-butadieno, y mezclas de los mismos.
- 25 9. El procedimiento según la reivindicación 7 en el que el polímero polidiénico resultante es un copolímero de bloques con un contenido vinílico de 10% a menos que 100%.
10. El procedimiento según la reivindicación 6 ó la reivindicación 7, que además comprende el uso de al menos un iniciador aniónico organometálico.
11. El procedimiento según la reivindicación 6 ó la reivindicación 7, que además comprende el uso de al menos un reactivo de terminación.
- 30 12. El procedimiento según la reivindicación 10, en la que la relación molar del isómero meso al iniciador aniónico organometálico es de 0,001:1 a 1:1.
13. Un procedimiento de polimerización, que comprende polimerizar 1,3-butadieno en presencia del compuesto tipo oxolanilo 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, en el que dicho compuesto tipo oxolanilo comprende al menos 52% en peso del isómero meso, el procedimiento produce un polímero polidiénico con un contenido vinílico entre 10 y 65%, el procedimiento incluye el uso de un iniciador aniónico tipo organolitio, y el procedimiento de polimerización se lleva a cabo de modo que la temperatura polimerización máxima esté entre 85°C y 120°C.
- 35 14. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 13, en el que el procedimiento además comprende polimerizar estireno con el 1,3-butadieno para producir un copolímero.
15. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 13, que además comprende el uso de al menos un reactivo de terminación.
- 40 16. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, que además comprende utilizar el polímero o copolímero en la preparación de un componente para neumáticos.

17. Un procedimiento según la reivindicación 16, en el que el polímero o copolímero se usa con otro polímero o elastómero de caucho.

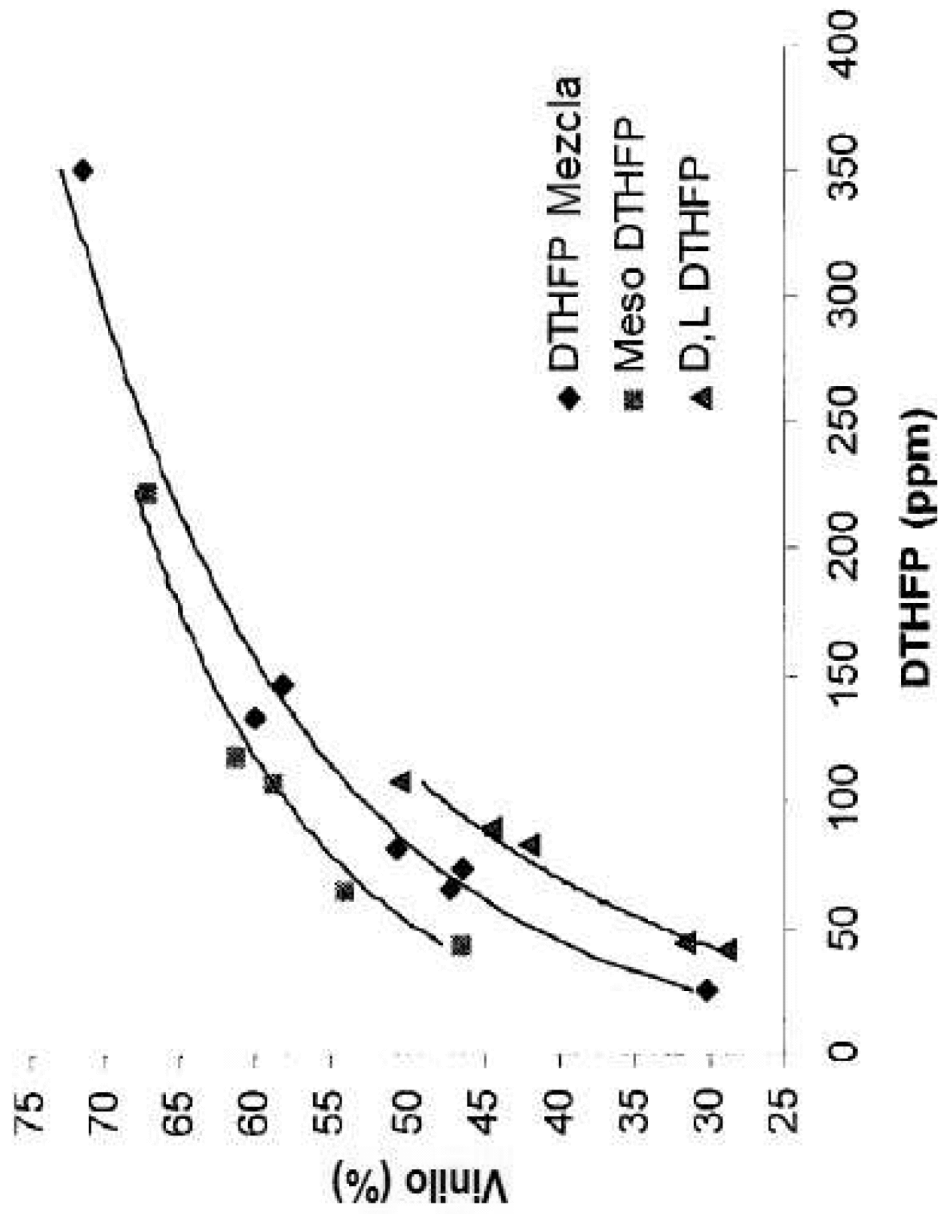
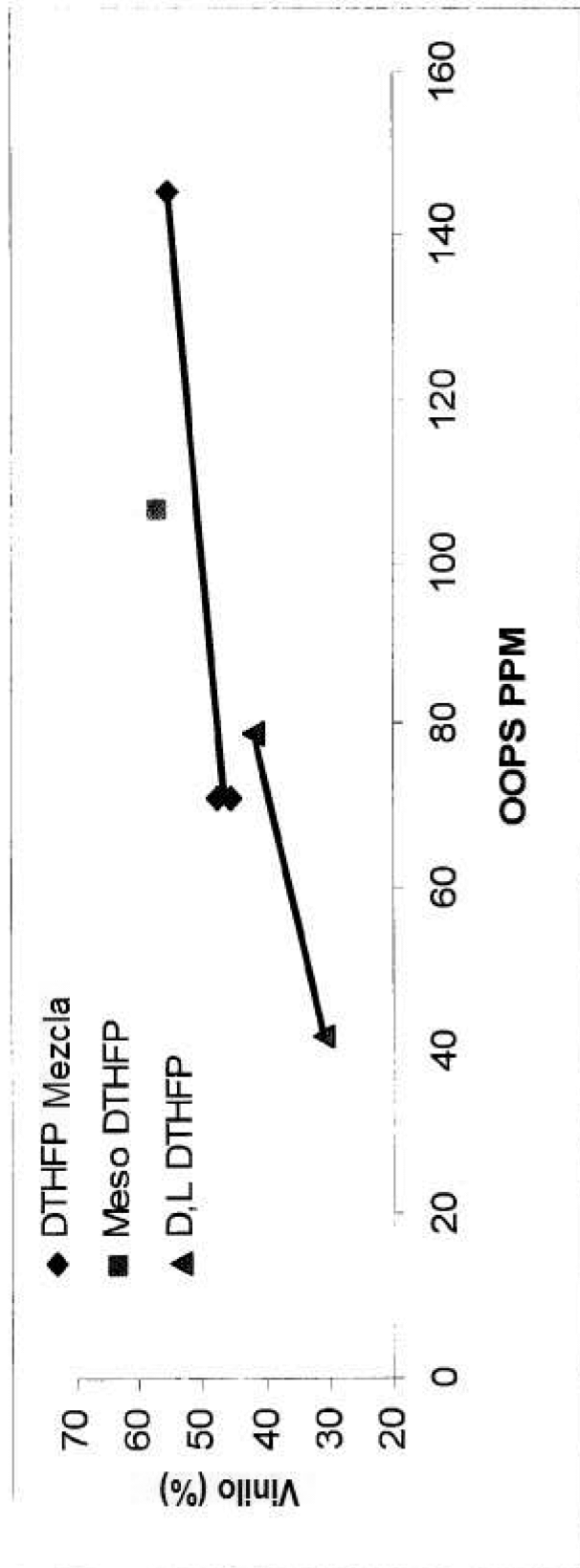


FIGURA 1: Efecto de la concentración de DTHFP (y contenido meso) sobre el contenido de 1,2-vinilo del polibutadieno



**FIGURA 2:** Efecto de la concentración de DTHFP (y contenido meso) sobre el contenido 1,2-vinílico del copolímero estireno-butadieno.

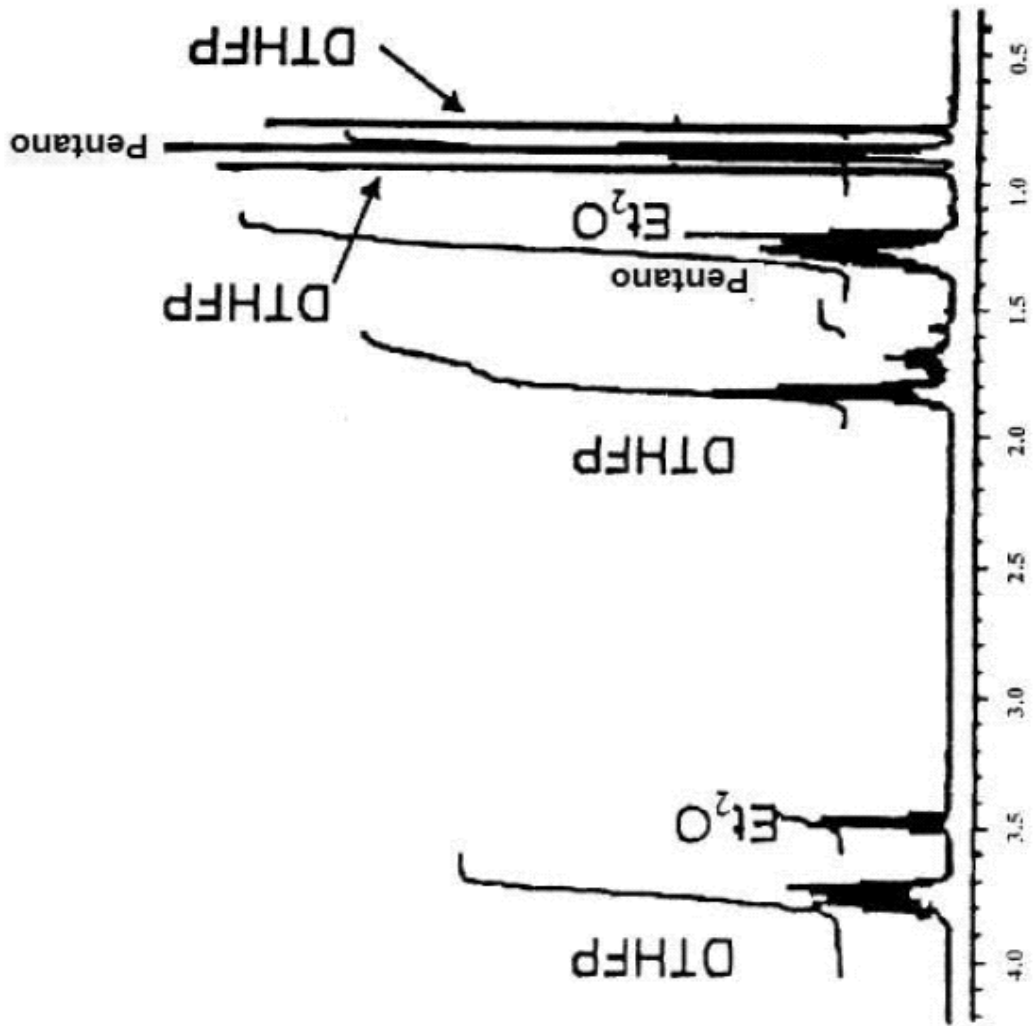


FIGURA 3: 1H-RMN de meso-2,2-ditetrahidrofuranpropano

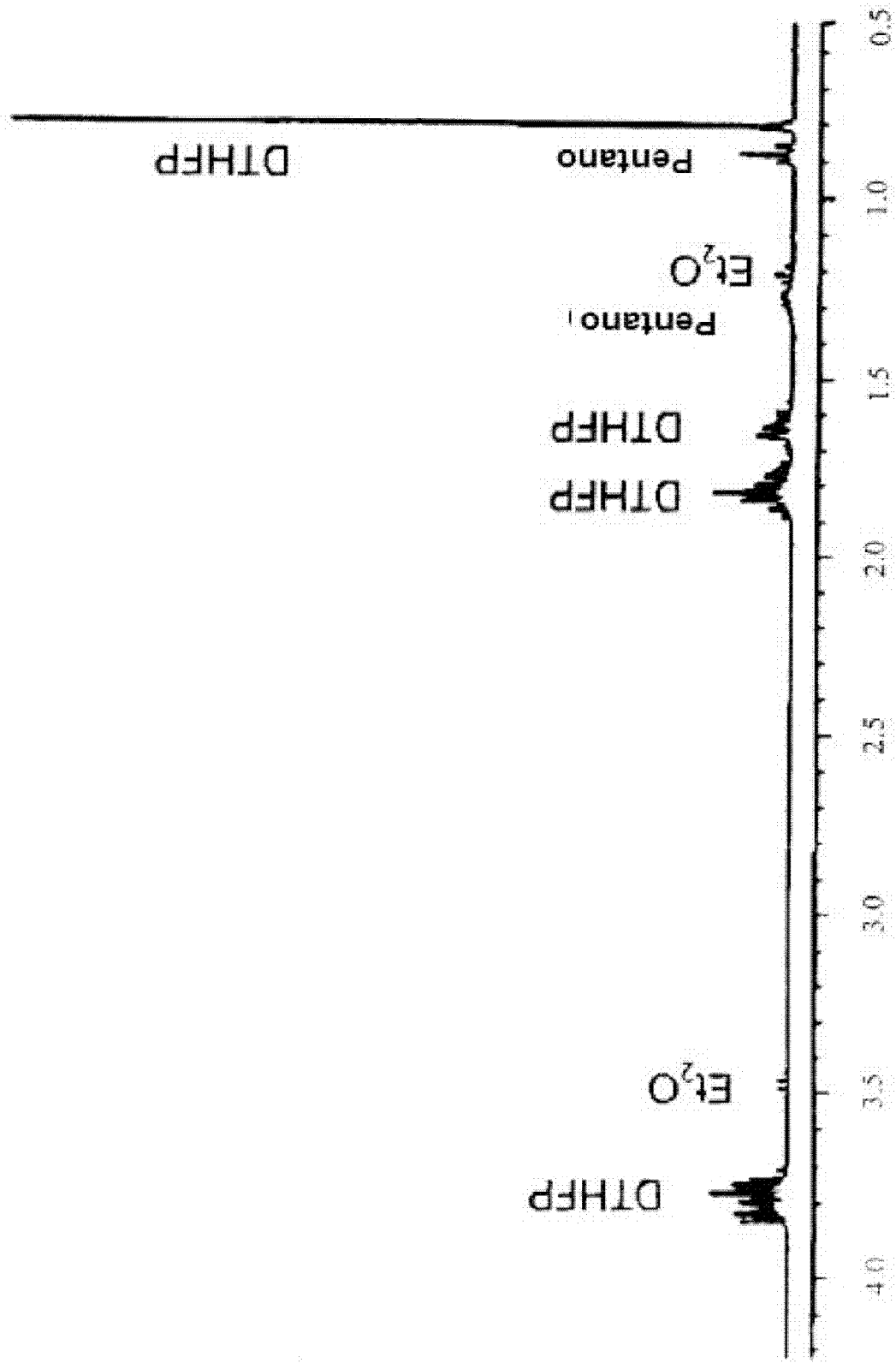


FIGURA 4 : <sup>1</sup>H-RMN de D,L-2,2-ditetrahydrofurfurilpropano



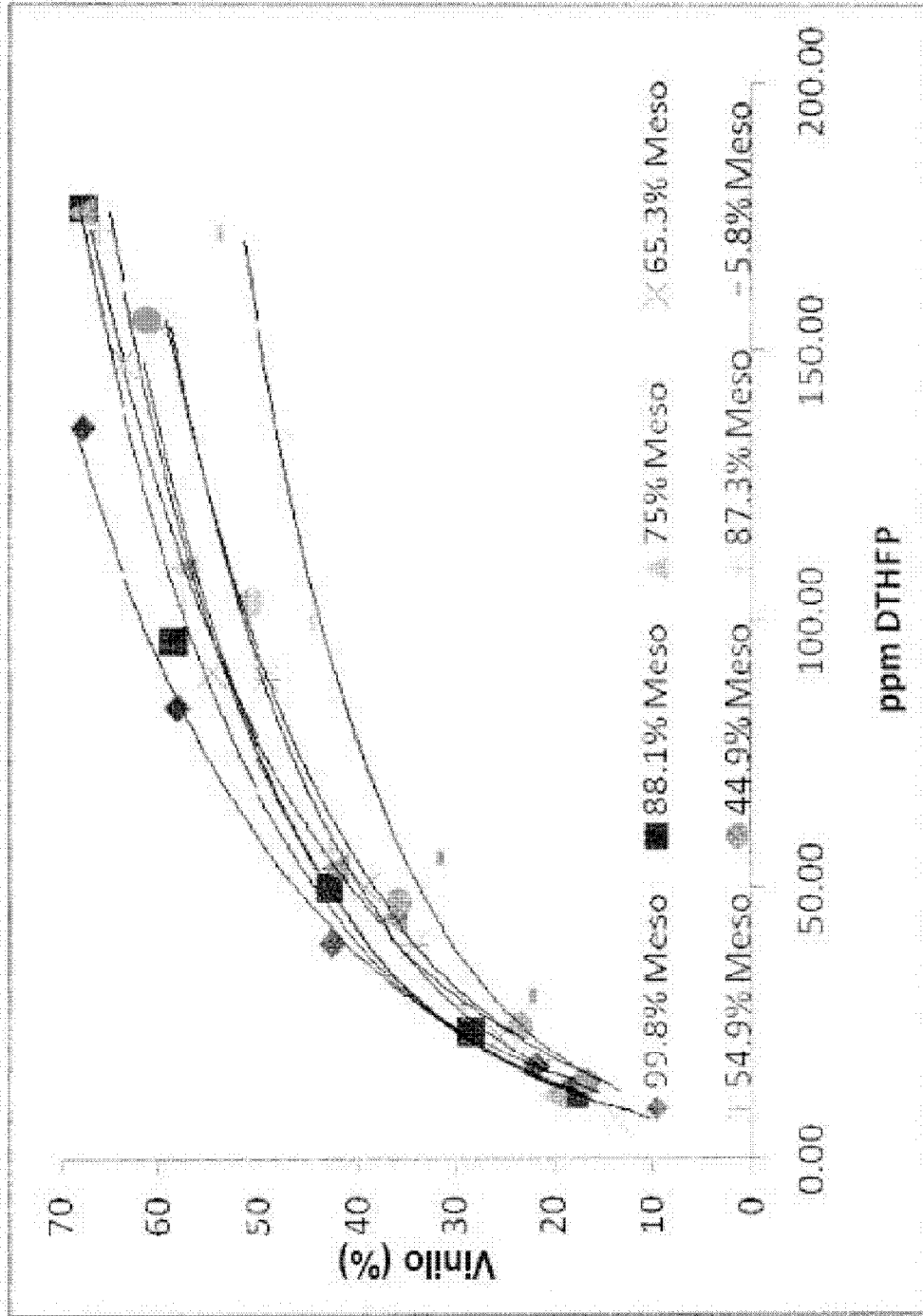
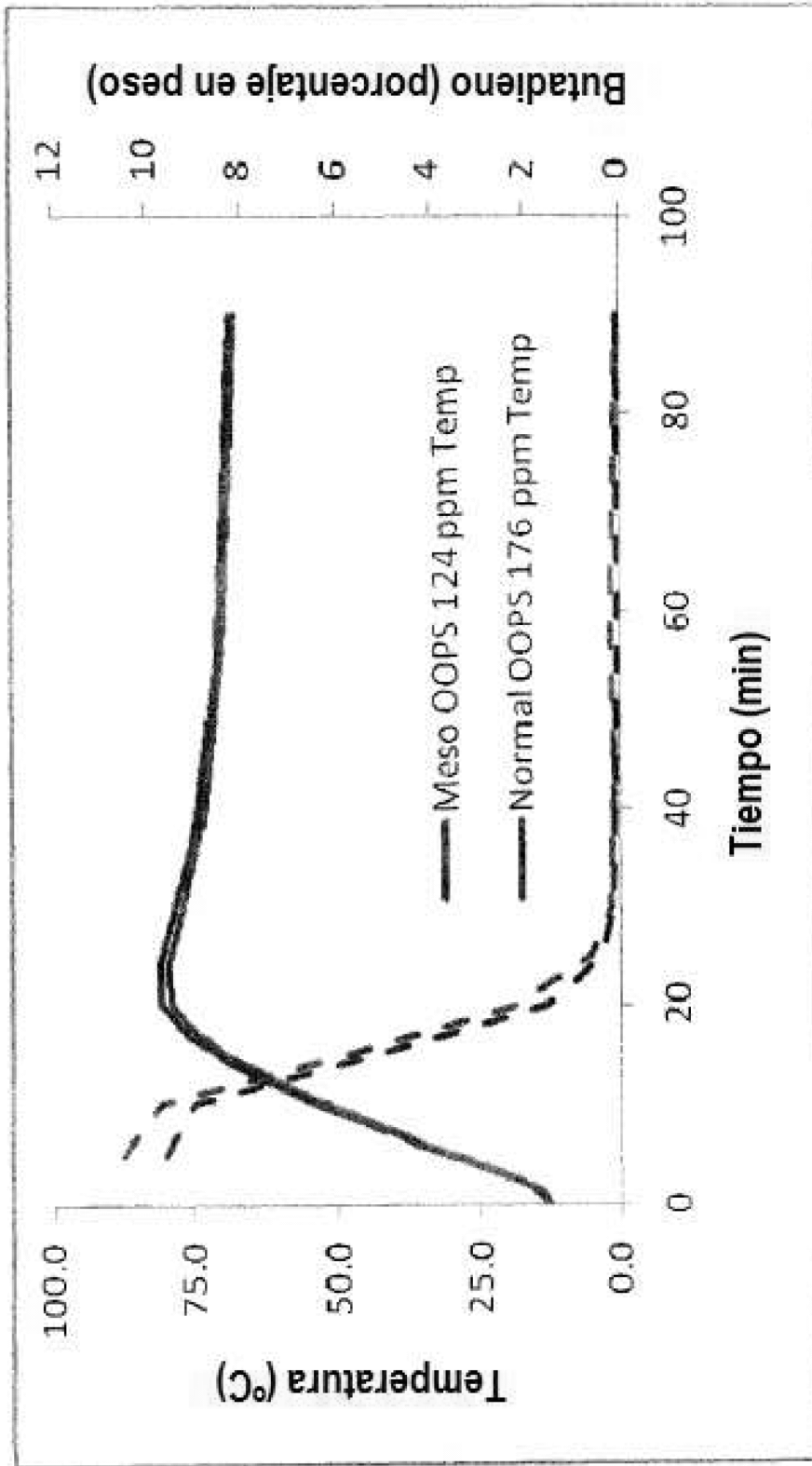


FIGURA 5: Efecto del contenido meso de 2,2-ditetrahidrofurilpropano (a concentración constante de 2,2-ditetrahidrofurilpropano) sobre el contenido de 1,2-vinilo del polibutadieno



**FIGURA 6:** Velocidad de polimerización del butadieno en presencia de 99,8% de meso 2,2-ditetrahydrofurfurilpropano y 49,7% de meso 2,2-ditetrahydrofurfurilpropano