

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 354**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08C 19/30 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2008 E 08253394 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2053064**

54 Título: **Polímeros funcionalizados**

30 Prioridad:

22.10.2007 US 999900 P

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

27.10.2015

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

YAN, YUAN-YONG

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 549 354 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros funcionalizados

Antecedentes de la invención

5 Los artículos de caucho tales como bandas de rodadura para neumáticos se fabrican a menudo a partir de composiciones elastoméricas que contienen uno o más materiales de refuerzo tales como, por ejemplo, negro de carbón en forma de partículas y sílice, véase, por ej., *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 13ª edición (1990), págs. 603-04.

10 La buena tracción y resistencia a la abrasión son consideraciones primordiales para las bandas de rodadura para neumáticos; sin embargo, el interés por la eficacia del combustible del vehículo a motor aboga por una minimización de la resistencia a la rodadura, lo que se correlaciona con una reducción en la histéresis y en la acumulación de calor durante el funcionamiento del neumático. Estas consideraciones son, en gran medida, competidoras y de algún modo contradictorias: las bandas de rodadura fabricadas a partir de composiciones diseñadas para proporcionar buena tracción en carretera presentan normalmente una resistencia mejorada a la rodadura y viceversa.

15 Las carga(s), polímero(s) y los aditivos se seleccionan típicamente con el fin de proporcionar un compromiso o equilibrio aceptable de estas propiedades. Asegurar que esta(s) carga(s) de refuerzo está(n) bien dispersada(s) a lo largo del(de los) material(es) elastomérico(s) mejora por un lado la capacidad de elaboración y por otro actúa para mejorar las propiedades físicas. La dispersión de las cargas se puede mejorar aumentando su interacción con el(los) elastómero(s). Los ejemplos de esfuerzos de este tipo incluyen la mezcla a alta temperatura en presencia de promotores selectivamente reactivos, oxidación superficial de materiales de formación de compuestos, injerto superficial y modificaciones químicas del polímero, típicamente en un extremo terminal del mismo.

20 Con frecuencia se usan diversos materiales elastoméricos en la fabricación de vulcanizados, como, por ejemplo, componentes de neumáticos. Además del caucho natural, algunos de los más comúnmente utilizados incluyen el polibutadieno alto-cis, a menudo fabricado mediante procedimientos que emplean catalizadores, e interpolímeros de estireno/butadieno sustancialmente aleatorios, a menudo fabricados mediante procedimientos que emplean iniciadores aniónicos. A menudo, las funcionalidades que pueden incorporarse en el polibutadieno alto-cis no pueden incorporarse en los interpolímeros estireno/butadieno iniciados aniónicamente y viceversa.

25 El documento EP-1790666 describe un proceso para producir un caucho de (co)polímero diolefínico conjugado que incluye un radical alcoxisilánico que contiene un grupo funcional que tiene hidrógeno activo.

Sumario

30 Por un lado se proporciona un polímero funcionalizado como el reivindicado en las reivindicaciones 1 a 4. La reivindicación 1 define un polímero funcionalizado que tiene la fórmula general π -Q-J_m en la que es una cadena polimérica que comprende una unidad mer de dieno, J es un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo, m es un número entero de 1 a 3 inclusive, y Q es un grupo de unión de la fórmula general



35 en la que cada Z es independientemente un átomo de oxígeno o de azufre y R es un grupo hidrocarbilo aromático o alifático de C₁-C₄₀, sustituido o no sustituido, caracterizado por que J es el radical de un nucleófilo HOR⁺NH₂, HSR⁺NH₂, HOR⁺SH, N₂NR⁺NH₂, donde R⁺ representa un grupo aromático o alifático divalente sustituido o no sustituido, o un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de O, S, N y P, en los que los polímeros fabricados por los procedimientos 1 y 2 que figuran a continuación no están comprendidos:

40 en un reactor de acero de capas de 20 litros seco y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden a una solución agitada de 1,3-butadieno al 13% en peso en hexano de calidad técnica una solución de hidruro de diisobutilaluminio en hexano (DIBAH, Al(C₄H₉)₂H), una solución de sesquicloruro de etilaluminio en hexano (EASC, Al₂(C₂H₅)₃Cl₃) en una cantidad equimolar a la de neodimio y una solución de neodimio en hexano (NdV, Nd(O₂C₁₀H₁₉)₃), se calienta la solución mezclada a 73 °C durante 60 minutos,

45 a continuación se añade 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) (componente (A)) con 100 ml de hexano a través de una bureta mientras se agita, al cabo de 30 minutos más, se añadió el componente B junto con el catalizador de poliuretano laurato de dibutilestano y 100 ml de hexano a través de una bureta mientras se agita, después de una hora de tiempo de reacción, la solución de polímero se estabiliza con 2,6 g del estabilizante Irganox 1520 disuelto en 100 ml de hexano y después se separa el polímero precipitándolo con 10 litros de etanol y entonces se seca a 60°C
50 en una estufa de secado al vacío, las cantidades de los materiales de reacción se muestran a continuación:

Material	Proceso 1	Proceso 2
Hexano [g]	8500	4350

Material	Proceso 1	Proceso 2
1,3-butadieno [g]	1300	650
DIBAH 18,35% [ml]	23	12
EASC 20% [ml]	2,5	1,2
NdV 8,7% [ml]	2,8	1,4
Componente (A) [g]	2,3	1,2
Componente (B)	1,4-para-fenilendiamina	Etilendiamina
Componente (B) [g]	3	0,5
Laurato de dibutilestaño [ml]	0,5	0

En otro aspecto, se proporcionan métodos para obtener un polímero funcionalizado como el reivindicado en las reivindicaciones 5 a 8.

5 Los polímeros funcionalizados anteriores pueden usarse en composiciones que más tarde incluirán uno o más líquidos orgánicos en los que el/los polímero(s) es/son al menos parcialmente (disolventes) soluble(s) y/o carga(s) en forma de partículas, vulcanizados obtenidos a partir de composiciones que incluyen dichos polímeros y carga(s) en forma de partículas, métodos para fabricar los polímeros y métodos para proporcionar vulcanizados que incluyen dichos polímeros y carga(s) en forma de partículas.

10 Los polímeros incluyen preferentemente unidades mer de polienos. En determinadas formas de realización, los polienos pueden ser dienos conjugados y la unidad mer de dieno conjugado resultante puede incorporarse sustancialmente al azar a lo largo de la cadena polimérica. Los polímeros pueden ser, de forma alternativa o adicional, sustancialmente lineales.

Independientemente de las características particulares, los polímeros funcionalizados pueden interactuar con cargas en forma de partículas como, por ejemplo, negro de carbón y sílice.

15 Otros aspectos de la presente invención serán evidentes para el experto de la técnica ordinario a partir de la descripción detallada que sigue. Para ayudar a entender la descripción de diversas formas de ejecución se proporcionan algunas definiciones (que se pretende aplicar a toda la memoria, a menos que el texto circundante indique explícitamente una intención contraria) inmediatamente a continuación:

“Polímero” significa el producto de polimerización de uno o más monómeros, e incluyen homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.;

20 “mer” o “unidad mer” significa la porción de un polímero procedente de una sola molécula de agente reaccionante (p. ej., la unidad mer de etileno tiene la fórmula general $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

“copolímero” significa un polímero que incluye unidades mer procedentes de dos agentes reaccionantes, de forma típica monómeros, e incluyen copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, de injerto, etc.;

25 “interpolímero” significa un polímero que incluye unidades mer procedentes de al menos dos agentes reaccionantes, de forma típica monómeros, e incluyen copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros y similares;

“sustituido” significa que el grupo contiene un heteroátomo o funcionalidad (p. ej., grupo hidrocarbilo) que no interfiere con el fin deseado del grupo en cuestión;

“directamente ligado” significa unido covalentemente con átomos o grupos no implicados;

30 “polieno” significa una molécula con al menos dos dobles enlaces situados en la porción o cadena más larga de la misma, incluidos específicamente dienos, trienos y similares;

“SBR de alto contenido en estireno” significa un interpolímero de estireno/butadieno en donde el porcentaje en peso de estireno ligado es al menos 20%, al menos 25%, al menos 30% o incluso al menos 37% y puede alcanzar hasta aproximadamente 45%;

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

“compuesto de organoaluminio” significa un compuesto que contiene al menos un enlace Al-C;

“compuesto de organomagnesio” significa un compuesto que contiene al menos un enlace Mg-C;

“radical” significa la parte de una molécula que queda después de reaccionar con otra molécula, independientemente de si se gana o pierde cualquier átomo como resultado de la reacción;

“temperatura de caída” es una temperatura superior prescrita a la que un compuesto de caucho cargado (vulcanizado) se evacúa del equipo de mezcla (p. ej., un mezclador Banbury) a un molino para trabajarlo en forma de láminas;

“iso(tio)cianato” significa un grupo de la fórmula general $-N=C=O$ ó $-N=C=S$ o un compuesto que incluye tal grupo;

“poliiso(tio)cianato” significa un compuesto con dos o más grupos iso(tio)cianato y que incluye específicamente di-, tri- y tetraiso(tio)cianatos;

“uretano” significa un grupo que tiene la fórmula general $-C(Z)NH-$, donde Z es un átomo de oxígeno o de azufre;

“extremo” significa un extremo de la cadena polimérica y

“resto terminal” significa un grupo o funcionalidad situada en un extremo.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Como se desprende de la sección Sumario, los polímeros funcionalizados incluyen funcionalidades, de forma típica en un extremo, ligadas a la cadena polimérica a través de un enlace de uretano.

Uno o más de los polímeros de la composición pueden ser elastoméricos y pueden incluir unidades mer que incluyan insaturaciones tales como las procedentes de polienos, en particular dienos y trienos (p. ej., mirceno). Los polienos ilustrativos incluyen dienos C_4-C_{12} , en particular dienos conjugados tales como, aunque no de forma limitativa, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno.

Dependiendo del uso final pretendido, una o más de las cadenas de polímeros puede incluir grupos aromáticos colgantes, que se pueden proporcionar, p. ej., mediante incorporación de unidades mer procedentes de compuestos vinilaromáticos, en particular compuestos vinilaromáticos C_6-C_{20} tales como, p. ej., estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos. Cuando se usan junto con uno o más polienos, las unidades mer con aromaticidad colgante pueden constituir de 1% a 60%, de ~10% a ~55% o de ~20% a ~50% de la cadena polimérica. La microestructura de tales interpolímeros puede ser aleatoria, es decir, las unidades mer procedentes de cada tipo de monómero constituyente no forman bloques y, en su lugar, se incorporan de un modo esencialmente simultáneo, no repetitivo. La microestructura aleatoria puede proporcionar beneficio particular en ciertas aplicaciones de uso final tales como, por ejemplo, composiciones de caucho usadas en la fabricación de bandas de rodadura para neumáticos.

Los elastómeros ilustrativos incluyen interpolímeros de uno o más polienos y estirenos tales como, p. ej., poli(estireno-co-butadieno), también conocido como SBR.

Los polienos pueden incorporarse en cadenas poliméricas en más de una manera. Especialmente para aplicaciones de bandas de rodadura para neumáticos, puede ser deseable controlar esta manera de incorporación. Para ciertas aplicaciones de uso final puede ser deseable tener una cadena polimérica con una microestructura-1,2 global, expresado como porcentaje numérico con respecto al contenido de moles de unidades mer de polieno, de 10% a 80%, opcionalmente de 25% a 65%. Se considera que es “sustancialmente lineal” un polímero con una microestructura-1,2 global no superior a 50%, preferiblemente no superior a 45%, más preferiblemente no superior a 40%, incluso más preferiblemente no superior a 35% y con máxima preferencia no superior a 30%, con respecto al contenido de polieno total. Para ciertas aplicaciones de uso final, sin embargo, puede ser deseable mantener el contenido de enlaces 1,2 incluso más bajo, es decir, a menos de 7%, menos de 5%, menos de 2% o menos de 1%.

El peso molecular promedio en número (M_n) del polímero es de forma típica tal que una muestra enfriada rápidamente presenta una viscosidad Mooney de goma ($ML_4/100$ °C) de ~2 a ~150, más frecuentemente de 2,5 a 125, incluso más frecuentemente de 5 a 100 y, con máxima frecuencia, de 10 a 75. Los valores M_n ilustrativos oscilan de 5000 a 200.000, comúnmente de 25.000 a 150.000 y, de forma típica, de 50.000 a 125.000.

Estos polímeros se pueden preparar por polimerización en emulsión o polimerización en disolución, proporcionando la última mayor control con respecto a propiedades tales como la aleatoriedad, microestructura, etc. Se han realizado polimerizaciones en disolución desde aproximadamente mediados del siglo XX, de modo que son conocidos aspectos generales de las mismas para el experto de la técnica ordinario; sin embargo, en la presente memoria se proporcionan ciertos aspectos a modo de referencia.

Dependiendo de la naturaleza del polímero deseado, las condiciones particulares de la polimerización en disolución pueden variar significativamente. En la siguiente discusión se describen primero las polimerizaciones vivientes seguidas de una descripción de polimerizaciones pseudovivientes. Después de estas descripciones se debaten la funcionalización y el procesamiento de los polímeros obtenidos de este modo.

La polimerización en disolución implica de forma típica un iniciador. Los iniciadores ilustrativos incluyen compuestos de organolitio, en particular compuestos de alquil-litio. Ejemplos de iniciadores de organolitio incluyen N-litiohexametiliminina; n-butil-litio; tributilestano-litio; compuestos de dialquilaminolitio tales como dimetilaminolitio, dietilaminolitio, dipropilaminolitio y dibutilaminolitio; compuestos de dialquilaminoalquil-litio tales como dietilaminopropil-litio y los compuestos de trialkylestannil-litio que implican grupos alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente C₁-C₄.

También se pueden usar iniciadores multifuncionales, es decir, iniciadores capaces de formar polímeros con más de un extremo vivo. Ejemplos de iniciadores multifuncionales incluyen, aunque no de forma limitativa, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenceno, 1,4-dilitio-naftaleno, 1,10-dilitio-antraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano y 4,4'-dilitiobifenilo.

Además de iniciadores de organolitio, también pueden ser útiles iniciadores denominados funcionalizados. Estos se llegan a incorporar en la cadena polimérica, proporcionando así un grupo funcional en el extremo iniciado de la cadena. Ejemplos de tales materiales incluyen ariltioacetales litiados (véase, por ej., la patente US-7.153.919) y los productos de reacción de compuestos de organolitio y, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen N tales como aldiminas, cetiminas, aminas secundarias, etc., sustituidas, de forma opcional que se han hecho reaccionar previamente con un compuesto tal como diisopropenilbenceno (véanse, p. ej., las patentes US-5.153.159 y US-5.567.815).

Los disolventes de polimerización aniónica útiles incluyen diversos alcanos cíclicos y acíclicos C₅-C₁₂ así como sus derivados alquilados, ciertos compuestos aromáticos líquidos y mezclas de los mismos. El experto de la técnica ordinaria conoce otras opciones y combinaciones útiles de disolventes.

En polimerizaciones en disolución, tanto la aleatorización como el contenido en vinilo (es decir, microestructura-1,2) se pueden aumentar por inclusión de un coordinador, normalmente un compuesto polar, en los ingredientes de polimerización. Se pueden usar hasta 90 o más equivalentes de coordinador por equivalente de iniciador, dependiendo la cantidad, por ejemplo, de la cantidad de contenido en vinilo deseada, el nivel de monómero distinto de polieno empleado, la temperatura de reacción y la naturaleza del coordinador específico empleado. Los compuestos útiles como coordinadores incluyen compuestos orgánicos que incluyen un heteroátomo que tiene un par de electrones no unidos (p. ej., O o N). Los ejemplos incluyen dialquiléteres de mono- y oligoalquilenglicoles; éteres corona; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina; THF; oligómeros de THF; oxolanilalcanos oligoméricos lineales y cíclicos (ver, p. ej., en la patente US-4.429.091) tales como 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, dipiperidiletano, hexametilosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, dietil éter y tributilamina.

Aunque el experto de la técnica ordinaria entiende las condiciones empleadas de forma típica en polimerización en disolución, se proporciona una descripción representativa para la conveniencia del lector. Lo siguiente se basa en un proceso por lotes, aunque una ampliación de esta descripción, por ejemplo, a procesos semidiscontinuos o continuos está dentro de la capacidad del experto de la técnica ordinaria.

La polimerización en disolución empieza de forma típica cargando una mezcla de monómero(s) y disolvente en un recipiente de reacción adecuado, seguido de adición de un coordinador (si se usa) e iniciador, que con frecuencia se añaden como parte de una disolución o mezcla; alternativamente, se pueden añadir al iniciador uno o varios monómeros y un coordinador. El procedimiento se realiza de forma típica en condiciones anaerobias, anhidras. Los agentes reaccionantes se pueden calentar a una temperatura de hasta 150°C y se agitan. Después de que se haya alcanzado un grado de conversión deseado, se puede retirar la fuente de calor (si se usa) y, si el recipiente de reacción se tiene que reservar únicamente para polimerizaciones, se retira la mezcla de reacción a un recipiente post-polimerización para funcionalización y/o enfriamiento rápido.

Determinadas aplicaciones de uso final requieren polímeros que tienen propiedades que pueden ser difíciles o ineficaces de obtener mediante polimerizaciones aniónicas o vivientes. Por ejemplo, en algunas aplicaciones pueden ser deseables polímeros de dienos conjugados que tienen un contenido elevado en enlaces cis-1,4. Estos polidienos pueden prepararse mediante procesos en los que se usan catalizadores basados en lantánido y que pueden presentar características pseudovivientes.

Una composición de catalizador pseudoviviente puede incluir un compuesto lantánido, un agente alquilante y un compuesto que incluya un átomo de halógeno lábil. Si el compuesto lantánido y/o el agente alquilante incluyen un átomo de halógeno lábil, no será necesario que el catalizador incluya una fuente halógena separada, es decir, el catalizador puede incluir simplemente un compuesto lantánido halogenado y un agente alquilante. En algunas realizaciones, el agente alquilante puede incluir tanto un aluminóxano como un compuesto de alquilaluminio. En otras formas de realización se puede emplear un anión no coordinador o un precursor aniónico no coordinador en lugar de una fuente halógena. Si el agente alquilante incluye un compuesto de hidruro, la fuente halógena puede incluir un haluro de estaño, como se describe en la patente US-7.008.899. En estas u otras formas de realización también se pueden emplear otros compuestos organometálicos (p. ej., un compuesto con níquel como se describe en la patente US-6.699.813) o bases de Lewis.

Se pueden usar diversos compuestos lantánidos o mezclas de los mismos. Estos compuestos pueden ser solubles en disolventes de hidrocarburos como los comentados previamente en relación con las polimerizaciones vivientes, o se pueden suspender en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas.

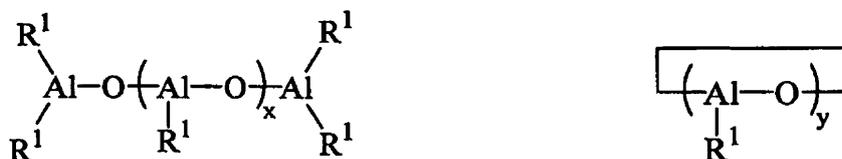
5 El átomo de lantánido en los compuestos lantánidos puede hallarse en diversos estados de oxidación, es decir, 0, +2, +3 y +4. Los compuestos lantánidos ilustrativos incluyen carboxilatos lantánidos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, carbamatos, ditiocarbamatos, xantatos, β -dicetonatos, alcóxidos o arilóxidos, haluros, pseudohaluros y oxihaluros, así como compuestos organolantánidos. Los compuestos lantánidos ilustrativos incluyen, aunque de forma no limitativa, carboxilatos de neodimio tales como formato de neodimio, acetato de neodimio, acetato de neodimio, (met)acrilato de neodimio y valerato de neodimio; organofosfatos de neodimio tales como diversos dialquifosfatos de neodimio, dioleilfosfato de neodimio y difenilfosfato de neodimio; organofosfonatos de neodimio tales como diversos alquifosfonatos de neodimio, oleilfosfonato de neodimio y fenilfosfonato de neodimio; organofosfinatos de neodimio tales como diversos (di)alquifosfinatos de neodimio, (di)fenilfosfinato de neodimio, (p-nonilfenil)fosfinato de neodimio y bis(p-nonilfenil)fosfinato de neodimio; carbamatos de neodimio tales como diversos dialquilcarbamatos de neodimio y dibencilcarbamatos de neodimio; ditiocarbamatos de neodimio tales como diversos dialquilditiocarbamatos de neodimio y dibencil-ditiocarbamatos de neodimio; xantatos de neodimio tales como diversos alquixantatos de neodimio y bencilxantatos de neodimio; β -dicetonatos de neodimio tales como acetilacetato de neodimio, trifluoroacetilacetato de neodimio, hexafluoroacetilacetato de neodimio, benzoiacetato de neodimio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de neodimio; alcóxidos o arilóxidos de neodimio tales como diversos alcóxidos de neodimio, fenóxidos de neodimio, nonilfenóxidos de neodimio y naftóxidos de neodimio; haluros de neodimio tales como NdF_3 , NdCl_3 , NdBr_3 y NdI_3 ; pseudohaluros de neodimio tales como $\text{Nd}(\text{CN})_3$, $\text{Nd}(\text{OCN})_3$, tiocianato de neodimio, azida de neodimio y ferrocianuro de neodimio; y oxihaluros de neodimio tales como NdOF , NdOCl , NdOBr , etc. (La lista precedente se limita a compuestos de Nd por razones de simplicidad, aunque esta extensa lista fácilmente puede ser usada por el experto de la técnica ordinario para identificar y seleccionar compuestos similares empleando otros metales lantánidos).

25 Se pueden usar diversos agentes alquilantes o mezclas de los mismos. Los agentes alquilantes incluyen compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. De forma típica estos agentes incluyen compuestos organometálicos de metales electropositivos tales como los de los grupos 1, 2 y 3 (Grupos IA, IIA y IIIA). Los agentes alquilantes comunes incluyen compuestos de organoaluminio y organomagnesio, de los que algunos son solubles en los tipos de disolventes hidrocarbonados antes descritos. Si el agente alquilante incluye un átomo de halógeno lábil, el agente alquilante también puede servir como el compuesto que contiene halógeno.

Los compuestos de organoaluminio incluyen los representados por la fórmula $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, donde cada R independientemente es un grupo orgánico monovalente unido al átomo de Al a través del átomo de C; cada X independientemente es un átomo de H, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido; y n es un número entero del 1 al 3. Cada R puede ser un grupo hidrocarbilo (que puede contener heteroátomos tales como N, O, B, Si, S y P) tales como, aunque no de forma limitativa, grupos (ciclo)alquilo, (ciclo)alquilo sustituido, (ciclo)alqueno, (ciclo)alqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquilo.

Los compuestos de organoaluminio incluyen compuestos de trihidrocarbiloaluminio tales como diversos triarilaluminios, tris(1-metilciclopentil)aluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, diversos dialquifenilaluminios, diversos dialquibencilaluminios y diversos alquidibencilaluminios; hidruros de dihidrocarbiloaluminio tales como diversos hidruros de dialquialuminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, diversos hidruros de fenilalquialuminio, diversos hidruros de fenil-n-alquialuminio, diversos hidruros de fenilisoalquialuminio, diversos hidruros de p-tolilalquialuminio y diversos hidruros de bencilalquialuminio; dihidruros de hidrocarbiloaluminio tales como diversos dihidruros de alquialuminio; compuestos de cloruro de dihidrocarbiloaluminio tales como diversos cloruros de dialquialuminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, diversos cloruros de fenilalquialuminio, diversos cloruros de p-tolilalquialuminio y diversos cloruros de bencilalquialuminio; y dicloruros de hidrocarbiloaluminio tales como diversos dicloruros de alquialuminio. Otros compuestos de organoaluminio incluyen diversos alcanos de dialquialuminio, diversos bisalcanos de alquialuminio, diversos alcóxidos y fenóxidos de dialquialuminio y diversos dialcóxidos y difenóxidos de alquialuminio.

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



55 en donde x puede ser un número entero de 1 a ~100 o de ~10 a ~50; y puede ser un número entero de 2 a ~100 o de ~3 a ~20; y cada R^1 independientemente puede ser un grupo orgánico monovalente unido al átomo de Al a través

del átomo de C. Cada R¹ puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque no limitado a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquino; estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como los previamente mencionados. (El número de moles del aluminóxano, tal y como se usa aquí, hace referencia al número de moles de los átomos de aluminio más que al número de moles de las moléculas de aluminóxano oligoméricas).

Los aluminóxanos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbiloaluminio con agua. Esta reacción se puede realizar, por ejemplo, mediante (1) un método en el que el compuesto de trihidrocarbiloaluminio se disuelve en un disolvente orgánico y después entra en contacto con agua, (2) un método en el que se hace reaccionar el compuesto de trihidrocarbiloaluminio con el agua de cristalización contenida en este, por ejemplo, sales metálicas o agua adsorbida en compuestos inorgánicos u orgánicos, y (3) un método en el que se hace reaccionar el compuesto de trihidrocarbiloaluminio con agua en presencia del monómero o la solución de monómero que se va a polimerizar.

Los compuestos de aluminóxano potencialmente útiles incluyen uno o más de metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO, que puede formarse sustituyendo ~20%-80% de los grupos metilo de MAO con grupos hidrocarbilo de C₂-C₁₂, preferiblemente grupos isobutilo), cualquier variedad de alquilaluminóxanos (particularmente isobutilaluminóxano), cualquier variedad de cicloalquilaluminóxanos, fenilaluminóxano, diversos fenilaluminóxanos alquil-sustituidos, etc.

Una clase de compuestos de organomagnesio útiles puede representarse con la fórmula R²_zMgX_{2-z}, donde cada R² independientemente es un grupo orgánico monovalente unido al átomo de Mg a través del átomo de C, z es un número entero de 1 a 2 inclusive y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. Cada R puede ser un grupo hidrocarbilo tal como, aunque de forma no limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquino; estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como los citados previamente. Ejemplos de los antes citados incluyen compuestos de dihidrocarbilmagnesio tales como diversos dialquilmagnesios (particularmente dibutilmagnesio), difenilmagnesio, dibencilmagnesio y mezclas de estos; diversos hidruros, haluros, carboxilatos, alcóxidos, arilóxidos de alquilmagnesio y mezclas de los mismos; y diversos hidruros, haluros, carboxilatos, alcóxidos, arilóxidos de arilmagnesio y mezclas de los mismos.

Se pueden emplear diversos compuestos o mezclas de los mismos, que contengan uno o más átomos de halógeno lábiles como fuente halógena. Estos compuestos pueden denominarse simplemente compuestos que contienen halógeno. También se puede utilizar una combinación de dos o más átomos de halógeno. Determinados compuestos que contienen halógeno pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado mientras otros pueden suspenderse en el medio de oligomerización para formar especies catalíticamente activas. (Cuando se emplean haluros, oxihaluros de neodimio u otros compuestos que contienen átomos de halógeno lábiles, el compuesto que contiene Nd puede servir tanto de compuesto lantánido como de compuesto que contiene halógenos; se puede emplear una base de Lewis como THF como auxiliar para solubilizar esta clase de compuestos de neodimio en disolventes orgánicos inertes).

Los tipos de compuestos que contienen halógenos incluyen, aunque no de forma limitativa, halógenos elementales, halógenos mixtos (p. ej., ICl, IBr, ICl₅ e IF₅), haluros de hidrógeno (p. ej., HF, HCl y HBr), haluros orgánicos tales como diversos alquilhaluros, diversos alilhaluros, diversos bencilhaluros, diversos halodifenilalcanos, diversos trifenilalquilhaluros, diversos bencilidihaluros, diversos alquiltriclorosilanos, feniltriclorosilano, diversos dialquildiclorosilanos, difenildiclorosilano, diversos trialquildiclorosilanos, benzoilhaluros, propionilhaluros y metil haloformatos; haluros inorgánicos tales como PCl₃, PBr₃, PCl₅, POCl₃, POBr₃, BF₃, BCl₃, BBr₃, SiF₄, SiCl₄, SiBr₄, SiI₄, AsCl₃, AsBr₃, AsI₃, SeCl₄, SeBr₄, TeCl₄, TeBr₄ y TeI₄; haluros metálicos tales como SnCl₄, SnBr₄, AlCl₃, AlBr₃, SbCl₃, SbCl₅, SbBr₃, AlI₃, AlF₃, GaCl₃, GaBr₃, GaI₃, GaF₃, InCl₃, InBr₃, InI₃, InF₃, TiCl₄, TiBr₄, TiI₄, ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂ y ZnF₂; haluros organometálicos tales como diversos haluros de dialquilaluminio, diversos dihaluros de alquilaluminio, diversos sesquihaluros de alquilaluminio, diversos haluros de alquilmagnesio, diversos haluros de fenilmagnesio, diversos haluros de bencilmagnesio, diversos haluros de trialquilestaño, diversos dihaluros de dialquilestaño y diversos haluros de trialquilestaño; y mezclas de los mismos.

Los aniones no coordinadores incluyen aniones voluminosos que no forman enlaces coordinados con, por ejemplo, el centro activo de un sistema catalizador, debido a su impedimento estérico. Los aniones no coordinadores incluyen aniones de tetraarilborato (que de forma opcional pueden ser fluorados). En la técnica se conocen compuestos iónicos que contienen aniones no coordinadores y también incluyen un contracatión como un catión carbonio (p. ej., triarilcarbonio), amonio o fosfonio. Un material ilustrativo es el tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Los precursores de anión no coordinadores incluyen sustancias que pueden formar un anión no coordinador en condiciones de reacción. Los precursores de aniones no coordinadores incluyen compuestos de trihaloalquilboro.

Las composiciones catalizadoras precedentes pueden tener una actividad catalítica elevada para polimerizar dienos conjugados en polidienos estereoespecíficos con una amplia gama de concentraciones catalizadoras y relaciones de ingredientes catalizadores. Los ingredientes catalizadores pueden interactuar para formar una especie catalizadora

activa y la concentración óptima de cualquier ingrediente puede depender de las concentraciones de los otros ingredientes.

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

10 La relación molar del anión no coordinador o precursor del anión no coordinador al compuesto lantánido (An/Ln) puede oscilar de 1:2 a 20:1, de 3:4 a 10:1 o de 1:1 a 6:1.

15 El grado de interacción o reacción entre los diversos ingredientes o componentes no se determina fácilmente; según esto, se pretende que el término "composición catalizadora" englobe una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes que está causado por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de la reacción química de los ingredientes o una combinación de los anteriores. La composición catalizadora puede obtenerse por diversos métodos.

20 La composición catalizadora puede obtenerse in situ añadiendo los ingredientes catalizadores a una solución que contiene monómero y disolvente o simplemente monómero a granel, tanto de forma gradual como simultánea; por ejemplo, el agente alquilante puede añadirse primero, seguido del compuesto lantánido y seguido del compuesto que contiene halógeno, si se usa, o del anión no coordinador o el precursor del anión no coordinador.

Alternativamente, los ingredientes catalizadores pueden mezclarse fuera del sistema de polimerización a una temperatura de -20°C a 80°C y añadirse la composición catalizadora resultante al recipiente de polimerización, de forma opcional después del envejecimiento de unos pocos días.

25 La composición catalizadora también puede formarse en presencia de al menos un monómero de dieno conjugado. Es decir, los ingredientes catalizadores pueden premezclarse en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado a una temperatura de -20°C a 80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado que debe usarse puede oscilar de 1 a 500 moles, de 5 a 250 moles o de 10 a 100 moles, por mol de compuesto lantánido. La composición catalizadora resultante puede envejecerse desde unos pocos minutos hasta varios días antes de añadir el resto del monómero de dieno conjugado.

30 Alternativamente, la composición catalizadora puede formarse utilizando un procedimiento de múltiples etapas. La primera etapa puede suponer la combinación del agente alquilante con el compuesto lantánido en ausencia del monómero de dieno conjugado o en presencia de una pequeña cantidad de monómero de dieno conjugado a una temperatura de -20°C a 80°C. La mezcla de reacción precedente y el compuesto que contiene halógeno, anión no coordinador o precursor de anión no coordinador pueden cargarse de forma gradual o de forma simultánea al residuo del monómero de dieno conjugado.

35 Cuando se prepara una solución de la composición catalizadora o uno o más de los ingredientes catalizadores fuera del sistema de polimerización, se puede emplear un vehículo o un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede servir para disolver la composición catalizadora o los ingredientes, o el disolvente puede servir simplemente como vehículo en el que se puede suspender la composición catalizadora o los ingredientes. El disolvente orgánico puede ser inerte para la composición catalizadora. Entre los disolventes útiles se incluyen los descritos previamente.

45 La producción del polímero puede lograrse polimerizando el/los dieno(s) conjugado(s) en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición catalizadora precedente. La concentración catalizadora total a emplear en la masa de polimerización puede depender de la interacción entre diversos factores, como la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la tasa de polimerización y la conversión deseadas, el peso molecular deseado y similares. En consonancia con ello, no se puede emplear definitivamente una concentración catalizadora total específica, salvo para decir que se pueden usar cantidades catalíticamente efectivas de los respectivos ingredientes catalizadores. La cantidad del compuesto lantánido usado puede variar de ~0,01 a ~2 mmol, de -0,02 a ~1 mmol o de -0,05 a ~0,5 mmol, por 100 g de dieno conjugado.

50 La polimerización se puede llevar a cabo en un disolvente orgánico a modo de diluyente. Tanto el monómero a polimerizar como el polímero formado son solubles en el medio de polimerización. Alternativamente, se puede usar un sistema de polimerización de precipitación eligiendo un disolvente en el que el polímero formado sea insoluble. En ambos casos el monómero a polimerizar puede hallarse en una fase condensada. También se pueden disolver o suspender los ingredientes catalizadores dentro del disolvente orgánico; en esta y en otras formas de realización los componentes o ingredientes catalizadores no están soportados o no están impregnados en un soporte catalizador.

55 En otras formas de realización, los componentes o ingredientes catalizadores pueden estar soportados.

Al realizar estas polimerizaciones se puede añadir al sistema de polimerización una cantidad del disolvente orgánico además de la cantidad de disolvente orgánico que se puede usar al preparar la composición catalizadora. El

disolvente orgánico adicional puede ser el mismo o diferente al del disolvente orgánico usado para preparar la composición catalizadora. Se puede seleccionar un disolvente orgánico que es inerte respecto a la composición catalizadora empleada para catalizar la polimerización. Anteriormente, en la presente memoria, se han descrito disolventes hidrocarbonados ilustrativos. Cuando se emplea un disolvente, no se puede limitar la concentración del monómero a polimerizar a un intervalo especial. En una o más formas de realización, sin embargo, la concentración del monómero presente en el medio de polimerización al comienzo de la polimerización puede oscilar de ~3% a ~80%, de ~5% a ~50%, o de ~10% a ~30% (todo en peso).

La polimerización de dienos conjugados también se puede realizar mediante una polimerización a granel, que se refiere a un entorno de polimerización en el que sustancialmente no se emplean disolventes, tanto en una fase líquida condensada como en una fase gaseosa. La polimerización de dienos conjugados también puede realizarse como un proceso de lote, un proceso continuo o un proceso semicontinuo.

Los polímeros preparados empleando una composición de catalizadores basados en lantánido pueden incluir extremos de cadenas reactivas antes de finalizar o enfriar rápidamente la polimerización.

Independientemente del tipo de proceso de polimerización empleado, el polímero solubilizado se conoce habitualmente como "cemento polimérico" debido a su relativamente alta concentración de polímero y a su muy elevada viscosidad. Antes de enfriarlas rápidamente, las cadenas poliméricas del cemento polimérico se pueden someter a otras reacciones con el fin de proporcionar funcionalidad terminal.

Un método para lograr la funcionalización deseada comienza por hacer reaccionar uno o más poliiso(tio)cianatos con cadenas poliméricas vivientes o pseudovivientes. Un mol de cadenas poliméricas activas puede consumir teóricamente sólo uno de los grupos de iso(tio)cianato en un equivalente de poliiso(tio)cianatos, mientras que se sigue disponiendo de uno, dos o tres de los grupos de iso(tio)cianato restantes disponibles para otra reacción con reactivos nucleofílicos. Este tipo de reacción uno a uno puede fomentarse cuando se usan concentraciones bajas de poliiso(tio)cianatos solubles muy hidrocarbonados, particularmente cuando el cemento polimérico incluye carbaniones con una reactividad relativamente baja, es decir, SBR con alto contenido de estireno.

Los poliiso(tio)cianatos potencialmente útiles incluyen los de la fórmula general $R-(N=C=Z)_n$, en la que n es un número entero de 2 a 4, ambos inclusive, cada Z independientemente es O o S y R es un grupo hidrocarbilo aromático o alifático C_1-C_{40} , sustituido o no sustituido (p. ej., alquileo o arileno). Poliiso(tio)cianatos ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, 1,6-diisocianato-hexano (HDI), trimetil-1,6-diisocianato-hexano (TMDIH), 4,4'-metilbis(ciclohexilisocianato) (H-MDI), 4,4'-metilbis(fenilisocianato) (MDI), p-fenilendiisocianato, toliilen-2,4-diisocianato, toliilen-2,5-diisocianato, toliilen-2,6-diisocianato, naftalendiisocianato, 1,6-diisocianato-hexano, isoforondiisocianato, trimetil-1,6-diisocianato-hexano (mezcla de los isómeros 2,2,4 y 2,4,4), bencen-1,2,4-triisocianato, trifenilmetantriisocianato, tris(isocianatofenil)tioposfato, naftalen-1,3,7-triisocianato y naftalen-1,2,5,7-tetraisocianato.

La mayoría de los anteriores poliiso(tio)cianatos son fácilmente solubles en los tipos de disolventes empleados en las polimerizaciones antes descritas y, en consecuencia, pueden añadirse directamente al recipiente de polimerización o a un recipiente de reacción de post-polimerización al que se transfiere el cemento polimérico; para aquellos diiso(tio)cianatos que sean insolubles o no suficientemente solubles, el experto de la técnica ordinaria está familiarizado con técnicas de obtención alternativas. Los poliiso(tio)cianatos son suficientemente reactivos con cadenas poliméricas vivientes y pseudovivientes para los que se piensa que no son necesarias unas condiciones especiales de temperatura y/o presión y esta reacción puede realizarse de forma rápida (p. ej., 5-60 minutos) usando condiciones relativamente suaves (p. ej., 25°C a 75°C, presiones atmosféricas o ligeramente elevadas, anhidras y anaeróbicas). La mezcla de un tipo comúnmente empleado en procesos comerciales es suficiente para lograr una reacción estequiométrica.

El uso de un poliiso(tio)cianato proporciona una ventaja particular cuando el cemento polimérico incluye SBR con alto contenido de estireno. En comparación con las unidades mer de butadieno, la unidad mer de estireno es mucho menos susceptible de experimentar terminación/reacción con especies que contenga hidrógeno activo. Por ejemplo, de forma típica la adición de metiltrietoxisilano tiene como resultado de forma inmediata una reacción con y terminación de interpolímeros de estireno/butadieno carbaniónicos; sin embargo, con SBR de alto contenido en estireno esta reacción no llega a completarse, incluso a temperaturas elevadas (p. ej., 60 minutos a 65°C). Por el contrario, no se ha encontrado ninguna variedad de poliiso(tio)cianatos que reaccione fácilmente con SBR de alto contenido en estireno, incluso a temperaturas moderadas (p. ej., 20°C-50°C).

Después de esta reacción inicial, la mayoría de las cadenas poliméricas, o todas ellas, incluyen funcionalidad terminal de la fórmula general $-C(Z)NH-R-(N=C=Z)_m$, donde Z, m y R son como se han definido anteriormente. Alguno(s) o todos los grupo(s) de iso(tio)cianato restantes pueden seguir reaccionado y proporcionar un polímero funcionalizado que tenga la fórmula general $\pi-Q-J_m$ donde π es una cadena polimérica, J es un grupo funcional según lo definido previamente y Q es un grupo de enlace de la fórmula general $-C(Z)NH-R-[NHC(Z)]_m-$ (siendo Z, m, R lo definido previamente). Esto puede llevarse a cabo con una reacción con cualquier variedad de nucleófilos, particularmente grupos que contienen un átomo de hidrógeno activo como alcoholes, tioles, aminas y ácidos carboxílicos.

Dado que un nucleófilo es el siguiente agente reaccionante, una vez completada esta segunda reacción, una cadena polimérica incluye funcionalidad terminal de la fórmula general $-C(Z)NH-R-[NHC(Z)R']_m$, donde R' es el radical del reaccionante nucleófilo. El radical del nucleófilo incluye al menos un heteroátomo seleccionado de O, S, N y P. Los nucleófilos incluyen $HOR''NH_2$, $HSR''NH_2$, $HOR''SH$ y $H_2NR''NH_2$, donde R'' representa un grupo aromático o alifático divalente, sustituido o no sustituido, o un grupo que contiene un heteroátomo (tal como, por ejemplo, O, S, N y P). Son potencialmente útiles la 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina (melamina) y el 1,2-diaminociclohexano (CHDA).

Al igual que la reacción anterior, no se consideran necesarias condiciones especiales de temperatura y/o presión para asegurar que esta reacción finalice rápidamente (p. ej., 15-60 minutos) usando unas condiciones relativamente suaves (p. ej., 25°C-75°C y presiones atmosférica o ligeramente elevadas). La mezcla de un tipo comúnmente empleado en procesos comerciales es suficiente para lograr una reacción próxima a estequiométrica. Para promover la máxima interacción con las cargas en forma de partículas, se puede añadir al recipiente de reacción más de una cantidad estequiométrica del (de los) nucleófilo(s) en relación con las cadenas poliméricas (p. ej., 1:1 a 3:1).

Aunque no se requiere una etapa de enfriamiento rápido por separado, se puede realizar si se desea. El polímero y un compuesto que contiene hidrógeno activo (p. ej., un alcohol o agua) se pueden agitar hasta 120 minutos a temperaturas de 30°C a 150°C.

Se puede retirar disolvente del cemento polimérico enfriado rápidamente mediante técnicas convencionales tales como secado por tambor, secado en extrusora, secado a vacío o similares, que se puede combinar con coagulación con agua, alcohol o vapor, desolvatación térmica, etc.; si se realiza coagulación, puede ser deseable secado en estufa.

Antes del procesamiento, el caucho sintético almacenado (independientemente de formas como, p. ej., planchas, wigwag) resiste preferiblemente el flujo, es decir, presenta una buena resistencia a la fluencia en frío. Sin embargo, cuando se mezcla o tritura con otros ingredientes durante la mezcla (según lo detallado abajo) a temperaturas elevadas, la resistencia a la fluencia ya no es necesariamente deseable, es decir, una excesiva resistencia a la fluencia puede entorpecer u obstaculizar la procesabilidad. Es deseable una goma sintética con una combinación equilibrada de estas propiedades.

El polímero funcionalizado se puede utilizar en un compuesto estándar para banda de rodadura o se puede mezclar con cualquier caucho estándar para banda de rodadura empleado convencionalmente, incluido caucho natural y/o cauchos sintéticos no funcionalizados tales como, p. ej., uno o más homopolímeros e interpolímeros que incluyen sólo unidades mer derivadas del polieno (p. ej., poli(butadieno), poli(isopreno) y copolímeros que incorporan butadieno e isopreno), SBR, caucho de butilo, neopreno, caucho de etileno/propileno (EPR), caucho de etileno/propileno/dieno (EPDM), caucho de acrilonitrilo/butadieno (NBR), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno/acrílico, interpolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), cauchos de epíclorhidrina, cauchos de polietileno clorados, cauchos de polietileno clorosulfonados, caucho de nitrilo hidrogenado y caucho de tetrafluoroetileno/propileno. Cuando se mezclan uno o varios polímeros funcionalizados con uno o varios cauchos convencionales, las cantidades pueden variar del ~5 al ~99% en peso del caucho total y el resto lo constituye(n) el (los) caucho(s) convencional(es). La cantidad mínima depende en buena medida del grado de reducción de histéresis deseado.

Se puede utilizar sílice amorfa (SiO_2) como carga. Las sílices se clasifican en general como sílices hidratadas de proceso húmero debido a que se producen por una reacción química en agua, a partir de la cual se precipitan como partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primarias se asocian fuertemente formando agregados, que a su vez se combinan con menor fuerza formando aglomerados. "Sílice altamente dispersable" es cualquier sílice que tenga una capacidad muy sustancial para desaglomerarse y dispersarse en una matriz elastomérica, lo que se puede observar por microscopía de sección fina.

El área superficial proporciona una medida fiable del carácter de refuerzo de diferentes sílices; el procedimiento Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en *J. Am. Chem. Soc.* vol. 60, pág. 309 y siguientes) es un procedimiento conocido para determinar el área superficial. El área superficial BET de las sílices es en general inferior a 450 m²/g y se incluyen intervalos útiles de superficie de 32 a 400 m²/g, de 100 a 250 m²/g y de 150 a 220 m²/g.

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

Algunas sílices comercialmente disponibles que se pueden usar incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburg, Pennsylvania). Otros suministradores de sílice comercialmente disponible incluyen Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp., (Parsippany, New Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey) y J. M. Huber Corp. (Edison, New Jersey).

Se puede emplear sílice en la cantidad de 1 a 100 partes en peso (pep) por 100 partes de polímero (phr), preferiblemente en una cantidad de 5 a 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad que pueden impartir las cargas de este tipo.

Otras cargas útiles incluyen todas las formas de negro de carbón incluido, aunque de forma no limitativa, negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, ejemplos de negros de carbón incluyen negros

- de horno de superabrasión, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno de semirrefuerzo, negros de canal de elaboración media, negros de canal de elaboración dura, negros de canal de conducción y negros de acetileno; se pueden usar mezclas de dos o más de éstos. Se prefieren negros de carbón que tienen un área superficial (EMSA) de al menos 20 m²/g, preferiblemente al menos 35 m²/g; se pueden determinar valores de área superficial por ASTM D-1765 usando la técnica del bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB). Los negros de carbón pueden estar en forma peletizada o una masa floculenta no peletizada, aunque se puede preferir negro de carbón no peletizado para uso en ciertos mezcladores.
- La cantidad de negro de carbón puede ser de hasta 50 phr, siendo típica una cantidad de 5 a 40 phr. Cuando se usa negro de carbón con sílice, se puede disminuir la cantidad de sílice a tan solo 1 phr; a medida que disminuye la cantidad de sílice, se pueden emplear cantidades menores de agentes auxiliares de elaboración y silano, si lo hubiera.
- Se cargan de forma típica compuestos elastoméricos en una fracción en volumen, que es el volumen total de carga(s) añadido dividido por el volumen total de reserva elastomérica, de 25%; de acuerdo con esto, cantidades típicas (combinadas) de cargas de refuerzo, es decir, sílice y negro de carbón, son de 30 a 100 phr.
- Cuando se emplea sílice como carga de refuerzo, es habitual la adición un agente de acoplamiento, tal como un silano, de manera que se asegure una buena mezcla en, y la interacción con, el (los) elastómero(s). En general, la cantidad de silano que se añade oscila entre 4 y 20% en peso, con respecto al peso de carga de sílice presente en el compuesto elastomérico.
- Los agentes de acoplamiento pueden tener una fórmula general de A-T-G, en la que A representa un grupo funcional capaz de unirse físicamente y/o químicamente con un grupo sobre la superficie de la carga de sílice (p. ej., grupos silanol superficiales); T representa una unión de grupo hidrocarbonado y G representa un grupo funcional capaz de unirse con el elastómero (p. ej., mediante una unión que contiene azufre). Dichos agentes de acoplamiento incluyen organosilanos, en particular alcoxisilanos polisulfurizados (véanse, por ejemplo, las patentes US-3.873.489, US-3.978.103, US-3.997.581, US-4.002.594, US-5.580.919, US-5.583.245, US-5.663.396, US-5.684.171, US-5.684.172 y US-5.696.197) o poliorganosiloxanos que soportan las funcionalidades G y A mencionadas previamente. Un agente de acoplamiento ilustrativo es el bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro.
- Se puede usar la adición de un agente auxiliar de elaboración para reducir la cantidad de silano empleada. Véase, p. ej., la patente US-6.525.118 para una descripción de ésteres de ácidos grasos de azúcares usados como agentes auxiliares de elaboración. Las cargas adicionales útiles como agentes auxiliares de elaboración incluyen, aunque no de forma limitativa, cargas minerales, tales como arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado) y mica, así como cargas no minerales tales como urea y sulfato de sodio. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina, sílice y potasa, aunque también son útiles otras variantes. Las cargas adicionales se pueden utilizar en una cantidad de hasta 40 phr, de forma típica hasta 20 phr.
- También se pueden añadir otros aditivos de caucho convencionales. Estos incluyen, por ejemplo, aceites para facilitar la elaboración, plastificantes, antidegradantes tales como antioxidantes y antiozonantes, agentes de curado y similares.
- Todos los ingredientes se pueden mezclar usando un equipo estándar tal como, por ej., mezcladores Banbury o Brabender. De forma típica, la mezcla se produce en dos o más etapas. Durante la primera etapa (denominada a menudo etapa de la mezcla madre) de forma típica la mezcla tiene lugar a una temperatura de 120° a 130°C y aumenta hasta que se alcanza la denominada temperatura de caída, de forma típica 165°C.
- Cuando la formulación incluye sílice, a menudo se usa una etapa de molienda separada para la adición separada del(de los) componente(s) de silano. Esta etapa a menudo se realiza a temperaturas similares a, aunque a menudo ligeramente inferiores a, las empleadas en la etapa de la mezcla madre, es decir, ascendiendo de 90°C a una temperatura de caída de 150°C.
- Los compuestos de caucho de refuerzo se curan convencionalmente con una cantidad de 0,2 a 5 phr de uno o más agentes vulcanizantes conocidos como, por ejemplo, sistemas de curado a base de azufre o peróxido. Para una descripción general de agentes vulcanizantes adecuados, el lector puede consultar la información proporcionada en Kirk-Othmer, *Encyclopedia Chem. Tech.*, 3^a ed., (Wiley Interscience, NewYork, 1982), vol. 20, págs. 365-468. Los agentes vulcanizantes, aceleradores, etc., se añaden en una etapa de mezclado final. Para reducir la posibilidad de abrasión indeseable y/o inicio prematuro de la vulcanización, esta etapa de mezclado a menudo se realiza a temperaturas inferiores, p. ej., comenzando de 60°C a 65°C y sin superar los 105°C-110°C.
- A continuación se elabora la mezcla compuesta (p. ej., molida) en láminas antes de darle forma en alguna de las variedades de componentes y después vulcanizar, lo que sucede de forma típica a una temperatura que es de 5° a 15°C más alta que las temperaturas máximas empleadas durante las etapas de mezclado, normalmente 170°C.

Los ejemplos ilustrativos, no limitativos siguientes proporcionan al lector condiciones detalladas y materiales que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención. Todos los valores expresados aquí en forma de porcentajes son porcentajes en peso, a menos que el texto acompañante indique explícitamente lo contrario.

Ejemplos

5 En los ejemplos, se usaron para todas las preparaciones los recipientes de vidrio secos sellados previamente con revestimientos del septo extraídos y tapas perforadas de tipo corona bajo una purga de N₂ positiva. Se usaron butadieno (20,2% en peso en hexano), estireno (33% en peso en hexano), hexano, n-butillitio (1,60 M en hexano), solución de 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano (1,6 M en hexano, almacenado sobre CaH₂), t-amilato de potasio (KTA) (1,0 M en hexano), 3-[N,N-di(trimetilsilano)aminopropil](dietoxi)metilsilano (1,0 M en hexano) y disolución de hidroxitolueno butilado (BHT) (en hexano).

10 Los reactivos comercialmente disponibles y materiales de partida incluidos los siguientes, se adquirieron todos en Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) y se usaron sin purificación adicional a menos que se indicara de otro modo en un ejemplo específico (con las purezas indicadas entre paréntesis): TMDIH (99%), HDI (98%), H-MD1 (mezcla de isómeros, 90%), MDI (98%), diisotocianato de *p*-fenileno (98%), (±)-trans-1,2-diaminociclohexano (CHDA) (99%), 1,6-hexanodiamina (99%), (3-amino-propil)trietoxisilano (APTEOS) (99%), 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano (calidad técnica) y N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina (97%).

20 Se realizaron pruebas en compuestos vulcanizables preparados según la formulación de dos etapas (sólo negro de carbón como único tipo de carga) mostrada en la Tabla 1a y la formulación sólo con sílice mostrada en la Tabla 1b, en donde la *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenildiamina actúa como un antioxidante, la *N*-(*t*-butil)-2-benzotiazol-sulfoamida, el 2,2'-ditiobis(benzotiazol) y la *N,N*-difencilguanidina actúan como aceleradores y el aceite aromático para facilitar la elaboración fue un aceite extensor con cantidades relativamente bajas de compuestos aromáticos en general (de forma típica inferior a 20% en peso) y compuestos aromáticos policíclicos específicamente (de forma típica inferior a 3% en peso).

Tabla 1a: Formulación del compuesto, negro de carbón

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero	100
negro de carbón (tipo N343)	50
cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenildiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite aromático inferior para facilitar la elaboración	10
<u>Final</u>	
azufre	1,5
<i>N</i> -(<i>t</i> -butil)-2-benzotiazolsulfenamida	0,5
2,2'-ditiobis(benzotiazol)	0,5
<i>N,N</i> -difencilguanidina	0,3
ZnO	2,5
TOTAL	170,25

25

Tabla 1b: Formulación del compuesto, sílice

<u>Mezcla madre</u>	<u>Cantidad (phr)</u>
polímero	80
caucho natural	20
sílice	52,5
cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenildiamina	0,95
ácido esteárico	2
aceite aromático inferior para facilitar la elaboración	10

<u>Relaminación</u>	
silice	2,5
silano	5
<u>Final</u>	
azufre	1,5
N-(t-butil)-2-benzotiazolsulfenamida	0,7
2,2'-ditiobis(benzotiazol)	2
N,N'-difetilguanidina	1,4
ZnO	2,5
TOTAL	183,05

Los datos que corresponden a “tan δ Dynastat a 50 °C” se adquirieron de los ensayos realizados con un espectrómetro mecánico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, New York) usando las siguientes condiciones: 1 Hz, masa estática de 2 kg y 1,25 kg de carga dinámica, una muestra de caucho vulcanizado cilíndrico (diámetro de 9,5 mm x altura de 16 mm) y 50 °C.

- 5 Los datos correspondientes al “Índice de dispersión” se calcularon mediante la siguiente ecuación

$$DI = 100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2H) + B]$$

donde F es el número de picos de rugosidad/cm, H es la altura media de los picos de rugosidad y A y B son constantes del Método B en ASTM-D 2663-89. Los datos de contorno F y H se adquirieron analizando muestras cortadas (3,5 x 2 x 0,2 cm) con un perfilómetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island), usando el procedimiento descrito en el Método C (de ASTM-D 2663-89).

- 10

Los datos que corresponden a “Caucho unido” se determinaron usando el procedimiento descrito por J.J. Brennan y col., *Rubber Chem. and Tech*, 40, 817 (1967).

Ejemplos 1-3: *Control y polímeros iniciados aniónicamente comparativos*

- 15 A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadió 1,38 kg de hexano, 0,41 kg de disolución de estireno y 2,69 kg de disolución de butadieno. Se cargó el reactor con 3,27 ml de n-butillitio, seguido de 1,10 ml de la disolución de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y después de 38 minutos la temperatura del lote alcanzó un máximo a 59°C. Después de 30 minutos más, se transfirió cemento polimérico del reactor a recipientes de vidrio secos.

- 20 Se terminó un control (muestra 1) con isopropanol mientras una muestra comparativa (muestra 2) reaccionó con 0,45 ml (3x) de 1-metil-2-pirrolidinona (1,0 M en tolueno); se dejaron sedimentar ambos recipientes en un baño a 50°C durante ~30 minutos. A continuación, se coaguló cada uno de ellos en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Ejemplos 3-8: *Los polímeros reaccionaron con diisocianato y agentes funcionalizantes.*

- 25 Se repitió la secuencia de adición utilizada en los Ejemplos 1-2. Se calentó la camisa del reactor a 50°C y después de 38 minutos la temperatura del lote alcanzó un máximo a 58°C.

Después de 30 minutos más, se añadieron 5,2 ml de TMDIH (1,0 M en hexano) diluidos en 40 ml de hexano al cemento polimérico, que se agitaron a 50°C durante otros 20 min.

A continuación se transfirió el cemento polimérico del reactor a recipientes de vidrio secos. A los diversos recipientes se añadieron, respectivamente

- 30 Muestra 3: 0,4 ml (2x) de agua desionizada,

Muestra 4: 0,44 ml (2x) CHDA (1,0 M en hexano),

Muestra 5: 0,44 ml (2x) 1,6-hexanediamina (1,0 M en hexano),

Muestra 6: 0,44 ml (2x) APTEOS (1,0 M en hexano),

Muestra 7: 0,44 ml (2x) N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina (1,0 M en hexano) y

- 35 Muestra 8: 0,44 ml (2x) 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano (1,0 M en hexano).

Cada recipiente se dejó reposar en un baño a 50°C durante ~30 minutos. A continuación, se coaguló cada uno en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

Se prepararon ensayos adicionales en compuestos vulcanizables preparados conforme a la formulación de negro carbón que se muestra en la Tabla 1a. Los resultados de los ensayos físicos en estos compuestos se muestran más adelante en la Tabla 2. (Las determinaciones de la viscosidad Mooney se hicieron a 100°C.)

5

Tabla 2: Propiedades físicas, polímeros y compuestos con cargas de refuerzo

	1	2	3	4	5	6	7	8
M _n (kg/mol)	99	99	179	174	183	162	129	133
M _w /M _n	1,04	1,07	1,38	1,29	1,30	1,48	1,68	1,85
% de acoplamiento	0,0	0,0	71,8	75,0	77,8	73,4	66,8	59,2
T _g (°C)	-34,5	-33,8	-34,2	-34,2	-34,2	-34,2	-35,0	-35,4
Índice de dispersión	94,1	94,2	88,6	90,3	88,8	88,7	87,0	83,6
Caucho unido	7,2	36,4	24,1	32,3	25,5	24,7	25,9	48,8
ML ₁₊₄ , sólo polímero	8,6	12,0	73,8	66,4	71,5	70,3	79,1	84,0
ML ₁₊₄ , compuesto	28,1	77,9	72,3	79,5	83,3	83,4	85,4	88,1
MDR t ₅₀ 171 °C (min)	2,62	2,09	2,25	2,19	2,10	2,19	2,18	2,07
MH-ML 171 °C (kg-cm)	15,6	14,5	14,3	14,8	14,7	14,6	13,8	13,4
Módulo 300% a 23 °C (MPa)	9,030	11,641	10,457	10,755	11,104	11,595	11,082	11,447
Resistencia a la tracción a 23 °C (MPa)	19,1	18,8	19,6	20,1	21,2	21,4	17,7	20,5
Barrido temperatura tan δ 0 °C	0,476	0,612	0,493	0,486	0,477	0,491	0,494	0,485
Barrido temperatura tan δ 60 °C	0,246	0,104	0,155	0,144	0,143	0,132	0,124	0,111
RDA 0,25-14% ΔG' (MPa)	4,136	0,306	0,730	0,746	0,774	0,731	0,598	0,457
tan δ barrido deformación RDA 60 °C (deformación del 5%)	0,2513	0,0996	0,1299	0,1293	0,1256	0,1239	0,1165	0,1025
tan δ Dynastat 0 °C	0,3459	0,5598	0,4894	0,5094	0,5036	0,5054	0,5060	0,4529
tan δ Dynastat 30 °C	0,2613	0,1389	0,1617	0,1589	0,1598	0,1584	0,1532	0,1368
tan δ Dynastat 60 °C	0,2310	0,0964	0,1285	0,1219	0,1218	0,1177	0,1119	0,1035

Los datos de la Tabla 2 indican, *entre otras cosas*, que las composiciones con carga hechas de polímeros funcionalizados conforme a la presente invención (Ejemplos 3-8), comparadas con las composiciones con carga hechas con un polímero de control (Ejemplo 1), presentan reducciones significativas en tan δ (respectivamente, de barrido de temperatura, barrido de deformación y Dynastat a tanto a 30°C como 60°C), todas ellas indicativas de una histéresis reducida, así como aumentos del contenido de caucho unido, resistencia a la tracción y reducciones significativas de ΔG' (efecto Payne). Además, estas mejoras compiten con las obtenidas con la 1-metil-2-pirrolidinona, que es reconocido como un agente funcionalizante principal.

10

Ejemplos 9-13: *SBR de alto contenido en estireno reaccionado con diisocianato y agentes funcionalizantes*

15

A un reactor purgado con N₂ equipado con un agitador se añadió 1,75 kg de hexano, 0,76 kg de disolución de estireno y 1,98 kg de disolución de butadieno. El reactor se cargó con 3,2 ml de n-butil-litio y 0,32 ml de KTA seguido de 0,17 ml de solución de 2,2-bis(2'-tetrahydrofuril)propano. Se calentó la camisa del reactor a 82°C y después de 22 minutos la temperatura del lote alcanzó un máximo a 91°C. Después de 30 minutos adicionales a 50°C, se transfirió el cemento polimérico (que era de color rosa) del reactor a recipientes de vidrio secos.

20

Después de terminar un control (muestra 9) con isopropanol, se dejó reposar el recipiente en un baño a 65°C durante 60 minutos. A continuación, se coaguló el cemento polimérico en isopropanol que contenía BHT y se secó en tambor.

25

Se repitió esencialmente el procedimiento anterior. Después de calentar la camisa del reactor a 82°C y manteniéndola a esta temperatura durante 20 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a 90°C. Después de 30 minutos más a 50°C se añadieron al cemento polimérico 5,2 ml de TMDIH (1,0 M en hexano) diluido en 40 ml

hexano, que se agitó a 50°C durante otros 20 minutos. A continuación se transfirió el cemento polimérico del reactor a recipientes de vidrio secos. A los diversos recipientes se añadieron, respectivamente

Muestra 10: 0,4 ml (3x) de agua desionizada,

Muestra 11: 0,45 (4x) ml de N-[3-(trimetoxisilil)propil] etilendiamina (1,0 M en hexano) y

5 Muestra 12: 0,45 (4x) 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano (1,0 M en hexano).

Se dejó reposar cada recipiente en un baño a 50°C durante 40 minutos. A continuación, se coaguló cada una de ellas en isopropanol que contenía BHT y se secaron en tambor.

Se prepararon ensayos adicionales en compuestos vulcanizables preparados conforme a la formulación de sílice que se muestra en la Tabla 1b. Los resultados de los ensayos físicos en estos compuestos se muestran más adelante en la Tabla 3. (Las determinaciones de la viscosidad Mooney se hicieron a 100°C.)

10

Tabla 4: Propiedades físicas, polímeros y compuestos con cargas de refuerzo

	9	10	11	12
M _n (kg/mol)	131	175	183	175
M _w /M _n	1,07	1,55	1,58	1,50
% de acoplamiento	0,0	53,3	75,0	46,5
T _g (°C)	-39,4	-34,2	-37,0	-35,7
Índice de dispersión	82,6	84,1	74,2	86,1
Caucho unido	20,5	31,6	44,3	38,1
ML ₁₊₄ , sólo polímero	50,8	79,2	96,7	86,0
ML ₁₊₄ , compuesto	28,1	72,3	79,5	83,3
MDR t ₅₀ 171 °C (min)	1,99	2,1	2,34	2,18
MH-ML 171 °C (kg-cm)	20,7	19,8	18,3	19,1
Módulo 300% a 23 °C (MPa)	9,363	9,611	10,095	10,265
Resistencia a la tracción a 23 °C (MPa)	17,1	16,9	21,0	20,5
Barrido temperatura tan δ 0 °C	0,495	0,468	0,542	0,554
Barrido temperatura tan δ 60 °C	0,164	0,140	0,117	0,132
RDA 0,25-14% ΔG' (MPa)	5,359	3,284	2,282	2,722
tan δ barrido deformación RDA 60 °C (deformación del 5%)	0,1838	0,1433	0,1184	0,1284
tan δ Dynastat 0°C	0,3457	0,3898	0,4573	0,4942
tan δ Dynastat 30°C	0,1762	0,1522	0,1449	0,1591
tan δ Dynastat 60°C	0,1288	0,1089	0,0941	0,1011

Los datos de la Tabla 4 indican, *entre otras cosas*, que las composiciones con carga hechas de polímeros funcionalizados conforme a la presente invención (Ejemplos 11-12), comparadas con las composiciones con carga hechas a partir de un polímero de control (Ejemplo 9), así como las hechas con un polímero comparativo (Ejemplo 10), presentan reducciones significativas en tan δ a 60°C (respectivamente, de barrido de temperatura, barrido de deformación y Dynastat), todas ellas indicativas de una histéresis reducida, así como tracción en húmedo mejorada (aumentos en tan δ a 0 °C, tanto barrido temperatura y Dynastat).

15

REIVINDICACIONES

1. Un polímero funcionalizado que tiene la fórmula general π -Q-J_m, donde π es una cadena polimérica que comprende una unidad mer de dieno, J es un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo, m es un número entero de 1 a 3 inclusive y Q es un grupo de unión de la fórmula general



en donde cada Z es independientemente un átomo de oxígeno o azufre y R es un grupo hidrocarbilo aromático o alifático C₁-C₄₀, sustituido o no sustituido, caracterizado por que J es el radical de un nucleófilo HOR"NH₂, HSR"NH₂, HOR"SH, H₂NR"NH₂, donde R" representa a un grupo aromático o alifático divalente, sustituido o no sustituido, o un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de O, S, N y P, en los que los polímeros fabricados por los procedimientos 1 y 2 que figuran a continuación no están comprendidos:

en un reactor de acero de capas de 20 litros seco y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden a una solución agitada de 1,3-butadieno al 13% en peso en hexano de calidad técnica una solución de hidruro de diisobutilaluminio en hexano (DIBAH, Al(C₄H₉)₂H), una solución de sesquicloruro de etilaluminio en hexano (EASC, Al₂(C₂H₅)₃Cl₃) en una cantidad equimolar a la de neodimio y una solución de neodimio en hexano (NdV, Nd(O₂C₁₀H₁₉)₃),

15 se calienta la solución mezclada a 73°C durante 60 minutos,

a continuación se añade 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) (componente (A)) con 100 ml de hexano a través de una bureta mientras se agita, al cabo de 30 minutos más, se añadió el componente B junto con el catalizador de poliuretano laurato de dibutilestaño y 100 ml de hexano a través de una bureta mientras se agita, después de una hora de tiempo de reacción, la solución de polímero se estabiliza con 2,6 g del estabilizante Irganox 1520 disuelto en 100 ml de hexano y después se separa el polímero precipitándolo con 10 litros de etanol y entonces se seca a 60 °C en una estufa de secado al vacío, las cantidades de los materiales de reacción se muestran a continuación:

20

Material	Proceso 1	Proceso 2
Hexano [g]	8500	4350
1,3-butadieno [g]	1300	650
DIBAH 18,35% [ml]	23	12
EASC 20% [ml]	2,5	1,2
NdV 8,7% [ml]	2,8	1,4
Componente (A) [g]	2,3	1,2
Componente (B)	1,4-para-fenilendiamina	Etilendiamina
Componente (B) [g]	3	0,5
Laurato de dibutilestaño [ml]	0,5	0

2. El polímero funcionalizado de la reivindicación 1, en donde π es una cadena polimérica que tiene una 1,2-microestructura global no superior a 50%.

25 3. El polímero funcionalizado de la reivindicación 1, en donde π comprende además grupos aromáticos colgantes, distribuyéndose dichos grupos aromáticos opcionalmente de forma aleatoria a lo largo de dicha cadena polimérica.

4. El polímero funcionalizado de la reivindicación 3, que comprende una unidad mer de estireno, en donde el porcentaje en peso del estireno unido es al menos 20%.

5. Un método para proporcionar un polímero funcionalizado de la reivindicación 1 que comprende:

30 a) hacer reaccionar un polímero activo terminalmente con un poliiso(tio)cianato a fin de proporcionar un polímero con funcionalidad iso(tio)cianato terminal, y

b) hacer reaccionar dicho polímero con funcionalidad iso(tio)cianato terminal con un nucleófilo a fin de proporcionar dicho polímero funcionalizado, caracterizado por que el polímero con funcionalidad iso(tio)cianato terminal se hace reaccionar con un nucleófilo HOR"NH₂, HSR"NH₂, HOR"SH, H₂NR"NH₂, donde R" representa un grupo aromático o alifático divalente, sustituido o no sustituido, o un grupo que contiene un heteroátomo seleccionado de O, S, N y P.

35

6. El método de la reivindicación 5, en donde al menos se cumple uno de los siguientes: (a) dicho polímero terminalmente activo es una cadena polimérica que tiene una 1,2-microestructura global no superior a 50% y (b) dicho polímero terminalmente activo comprende una unidad mer de dieno conjugado.
- 5 7. El método de la reivindicación 6, en donde dicho polímero terminalmente activo comprende además grupos aromáticos colgantes, distribuyéndose dichos grupos aromáticos opcionalmente de forma aleatoria a lo largo de dicha cadena polimérica.
8. El método de la reivindicación 7, en donde dicho polímero terminalmente activo comprende una unidad mer de estireno, siendo el porcentaje en peso del estireno unido al menos 20%.