

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 039**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 36/00 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2008 E 08839730 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2203482**

54 Título: **Polímeros funcionalizados con compuestos de nitrilo heterocíclicos**

30 Prioridad:

12.10.2007 US 998674 P

19.10.2007 US 999679 P

31.12.2007 US 17845

23.06.2008 US 144504

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

10.03.2016

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (50.0%)

10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku

Tokyo, JP y

JSR CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

LUO, STEVEN;

TANAK, RYOUJI y

TANI, KOUICHIROU

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 563 039 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros funcionalizados con compuestos de nitrilo heterocíclicos

5 La presente invención reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional estadounidense con n.º de serie 61/017.845, presentada el 31 de diciembre de 2007, la solicitud de patente provisional estadounidense con n.º de serie 60/999.679, presentada el 19 de octubre de 2007, la solicitud de patente provisional estadounidense con n.º de serie 60/998.674, presentada el 12 de octubre de 2007 y la solicitud de patente no provisional estadounidense con n.º de serie 12/144.504, presentada el 23 de junio de 2008, que se incorporan en la presente memoria como referencia.

Campo de la invención

10 Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a polímeros funcionalizados y a métodos de fabricación de éstos.

Antecedentes de la invención

15 En la técnica de fabricación de neumáticos, es deseable emplear productos de vulcanización de caucho que presenten una histéresis reducida, es decir, menos pérdida de energía mecánica en calor. Por ejemplo, en los componentes para neumáticos se emplean de forma ventajosa productos de vulcanización de caucho, por ejemplo en las paredes laterales y en las bandas de rodadura, que presentan una histéresis reducida para obtener neumáticos que ofrecen de forma deseable baja resistencia al rodado. La histéresis de un vulcanizado de caucho se atribuye a menudo a los extremos libres de la cadena de polímero dentro de la red de caucho reticulado, así como a la disociación de los aglomerados de carga. Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la histéresis de vulcanizados de caucho. El grupo funcional del polímero funcionalizado puede reducir el número de extremos libres de la cadena de polímero mediante la interacción con las partículas de carga. Por otra parte, el grupo funcional puede reducir la aglomeración de la carga. No obstante, a menudo no puede predecirse si un determinado grupo funcional conferido a un polímero puede reducir la histéresis.

20 Los polímeros funcionalizados se pueden preparar mediante tratamiento de post-polimerización de polímeros reactivos con determinados agentes funcionalizantes. Sin embargo, no se puede predecir si un polímero reactivo se puede funcionalizar mediante tratamiento con un determinado agente funcionalizante. Por ejemplo, los agentes funcionalizantes que actúan con un tipo de polímero no lo hacen necesariamente con otro tipo de polímero, y viceversa.

25 Se sabe que los sistemas catalizadores basados en lantánido son útiles para la polimerización de monómeros de dieno conjugado para formar polidienos que tienen un alto contenido de enlaces *cis*-1,4. Los *cis*-1,4-polidienos resultantes pueden mostrar características pseudovivientes dado que, tras completarse la polimerización, algunas de las cadenas de polímero tienen extremos reactivos que pueden reaccionar con determinados agentes funcionalizantes dando lugar a *cis*-1,4-polidienos funcionalizados.

30 Los *cis*-1,4-polidienos obtenidos con sistemas de catalizador basados en lantánidos tienen de forma típica una cadena principal lineal, que se cree proporciona mejores propiedades bajo tracción, una mayor resistencia a la abrasión, una menor histéresis y una mayor resistencia a la fatiga en comparación con los *cis*-1,4-polidienos preparados con otros sistemas de catalizador tales como sistemas de catalizador basados en titanio, cobalto y níquel. Por lo tanto, los *cis*-1,4-polidienos obtenidos con sistemas de catalizador basados en lantánido son especialmente adecuados para usar en componentes para neumáticos tales como las paredes laterales y las bandas de rodadura. Sin embargo, una desventaja de los *cis*-1,4-polidienos preparados con catalizadores basados en lantánido es que los polímeros presentan una alta fluencia en frío debido a su estructura de cadena principal lineal. La alta fluencia en frío ocasiona problemas durante el almacenamiento y transporte de los polímeros y también limita el uso de equipos automáticos de alimentación en instalaciones de mezclado de compuestos de caucho.

35 Se sabe que los iniciadores aniónicos son útiles para la polimerización de monómeros de dieno conjugado para formar polidienos que tienen una combinación de enlaces 1,2, *cis*-1,4 y *trans*-1,4. Los iniciadores aniónicos son también útiles para la copolimerización de monómeros de dieno conjugado con compuestos aromáticos sustituidos con vinilo. Los polímeros preparados con iniciadores aniónicos pueden presentar características vivientes dado que, al completarse la polimerización, las cadenas de polímero poseen extremos vivientes que son capaces de reaccionar con monómeros adicionales para un crecimiento adicional de la cadena o de reaccionar con determinados agentes de funcionalización dando lugar a polímeros funcionalizados. Sin la introducción de estructuras acopladas o ramificadas, los polímeros preparados con iniciadores aniónicos pueden también presentar el problema de la alta fluencia en frío.

40 El documento US-A-4.927.887 describe un procedimiento de preparación de un polímero basado en dienos terminalmente modificado con un grupo heterocíclico. Los polímeros modificados se preparan mediante polimerización aniónica de dienos conjugados con litio y modificación de grupos aniónicos terminales con al menos un compuesto nitrogenado heterocíclico aromático sustituido con un grupo nitrilo.

El documento US-A-5.310.798 se refiere a polímeros de dieno funcionalizados obtenidos preparando un polímero de dieno viviente que contiene terminales de metales organoalcalino activos mediante polimerización aniónica con un compuesto de alquil-litio y terminando todas las cadenas de polímero de dieno vivientes haciendo reaccionar el terminal organoalcalino con un compuesto que tiene átomos de nitrógeno con enlaces múltiples como, por ejemplo, nitrilos aromáticos.

El documento EP-A-510.410 describe un método de preparación de polímeros de dieno funcionalizados obtenidos preparando un polímero de dieno viviente que contiene terminales de metales organoalcalino activos mediante polimerización aniónica con un compuesto de alquil-litio, haciendo reaccionar una parte de las cadenas poliméricas de dieno vivientes con un agente de acoplamiento de polihaluro de estaño y terminando el resto de extremos poliméricos vivientes con un compuesto de imina.

El documento US-A-2006 025539 se refiere a un método de preparación de un polímero funcionalizado que tiene una cantidad de unidades cis superior al 85% y que comprende las etapas de preparar un polímero pseudoviviente polimerizando un monómero de dieno conjugado con un catalizador basado en lantánido y hacer reaccionar el polímero pseudoviviente con al menos un agente de funcionalización que tiene uno o dos grupos imina y está sustituido por un grupo heterocíclico.

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

Sumario de la invención

Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de preparar un polímero reactivo y hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de nitrilo heterocíclico.

Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a un método de preparación de un polímero funcional, comprendiendo el método las etapas de introducir un monómero de dieno conjugado, de forma opcional un monómero copolimerizable con el mismo, y un catalizador o iniciador para formar una mezcla de polimerización; y añadir un compuesto de nitrilo heterocíclico a la mezcla de polimerización.

Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a un método de preparación de un polímero, comprendiendo el método preparar una mezcla de polimerización activa y añadir un compuesto de tipo nitrilo heterocíclico a la mezcla de polimerización activa.

Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a un polímero funcionalizado preparado mediante las etapas de polimerización de un monómero para formar un polímero reactivo y hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de nitrilo heterocíclico.

Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a un polímero funcionalizado definido por al menos una de las siguientes fórmulas:



donde π es una cadena de polímero, θ es un grupo heterocíclico y R es un grupo orgánico divalente.

Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a un método de preparación de un polímero, comprendiendo el método preparar una mezcla de polimerización activa, añadir un compuesto de nitrilo heterocíclico a la mezcla de polimerización activa y añadir un agente de cofuncionalización a la mezcla de polimerización activa.

Breve descripción de los dibujos

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

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

La Fig. 3 es una representación gráfica de calibre de fluencia en frío (mm en 8 min) frente a la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100°C) para poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado preparado según una o más realizaciones de la presente invención en comparación con poli(estireno-co-butadieno) no funcionalizado.

5 La Fig. 4 es una representación gráfica de pérdida de histéresis ($\tan \delta$) frente a la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100°C) para productos de vulcanización preparados a partir de poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado preparado según una o más realizaciones de la presente invención en comparación con productos de vulcanización preparados a partir de poli(estireno-co-butadieno) no funcionalizado.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

10 Según una o más realizaciones de la presente invención, se prepara un polímero reactivo mediante un proceso según la reivindicación 1. Los polímeros funcionalizados resultantes se pueden utilizar en la fabricación de componentes para neumáticos. En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados resultantes, que incluyen cis-1,4-polidienos y poli(estireno-co-butadieno), presentan ventajas de resistencia a la fluencia en frío y proporcionan componentes para neumáticos que presentan de forma ventajosa poca histéresis.

15 Ejemplos de monómero de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. En la copolimerización se pueden utilizar también mezclas de dos o más dienos conjugados.

Ejemplos de monómero copolimerizable con monómero de dieno conjugado incluyen compuestos aromáticos sustituidos con vinilo tales como estireno, p-metilestireno, alfa-metilestireno y vinilnaftaleno.

20 Los sistemas de catalizadores basados en lantánidos producen de forma ventajosa cis-1,4-polidienos que, antes de ser enfriados por inmersión, tienen extremos de cadena reactivos y se pueden denominar polímeros pseudovivientes. Se ha descubierto que los catalizadores basados en lantánidos son especialmente ventajosos y, por lo tanto, sin limitar el alcance de la presente invención, serán descritos con amplio grado de detalle.

25 La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no se limita a la selección de un catalizador basado en lantánido en particular. En una o más realizaciones, la composición del catalizador puede incluir un compuesto de lantánido, un agente alquilante y un compuesto que contiene halógeno que incluye uno o más átomos de halógeno lábiles. Si el compuesto de lantánido y/o el agente alquilante incluyen uno o más átomos de halógeno lábiles, no será necesario que el catalizador incluya un compuesto que contenga halógeno aparte; por ejemplo, el catalizador puede incluir simplemente un compuesto de lantánido halogenado y un agente alquilante. En determinadas realizaciones, el agente alquilante puede incluir tanto un aluminóxano como al menos otro compuesto de organoaluminio. En aún otras realizaciones, se puede emplear un compuesto que contiene un anión no coordinante, o un precursor de anión no coordinante, es decir, un compuesto que puede experimentar una reacción química para formar un anión no coordinante, en lugar de un compuesto que contiene halógeno. En una realización, si el agente alquilante incluye un compuesto de hidruro de organoaluminio, el compuesto que contiene halógeno puede ser un haluro de estaño como se describe en la patente de EE.UU. N° 7.008.899, que se incorpora en la presente memoria como referencia. En estas y en otras realizaciones, además de los ingredientes o componentes anteriormente indicados, se pueden utilizar otros compuestos organometálicos, bases de Lewis y/o modificadores del catalizador. Por ejemplo, en una realización, se puede emplear un compuesto que contiene níquel como regulador del peso molecular como se describe en la patente de EE.UU. N° 6.699.813, que se incorpora en la presente memoria como referencia.

40 Se pueden usar diversos compuestos de lantánido o mezclas de los mismos. En una o más realizaciones, dichos compuestos pueden ser solubles en disolventes hidrocarbonados tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos cicloalifáticos. En otras realizaciones son también útiles los compuestos de lantánido insolubles en hidrocarburos, que se pueden suspender en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas.

45 Los compuestos de lantánido pueden incluir al menos un átomo de lantano, neodimio, cerio, praseodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y didimio. El didimio puede incluir una mezcla comercial de elementos de tierras raras obtenidos a partir de arena de monacita.

50 El átomo de lantánido en los compuestos de lantánido puede estar en diversos estados de oxidación, incluidos, aunque no de forma limitativa, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Los compuestos de lantánido incluyen, aunque no de forma limitativa, carboxilatos de lantánido, organofosfatos de lantánidos, organofosfonatos de lantánido, organofosfinatos de lantánido, carbamatos de lantánido, ditiocarbamatos de lantánido, xantatos de lantánido, β -dicetonatos de lantánido, alcóxidos o arilóxidos de lantánido, haluros de lantánido, pseudo-haluros de lantánido, oxihaluros de lantánido y compuestos organolantánidos.

55 Sin pretender limitar la práctica de la presente invención, la siguiente descripción se centrará en los compuestos de neodimio, si bien el experto en la técnica será capaz de seleccionar compuestos similares basados en otros metales lantánidos.

Los carboxilatos de neodimio incluyen formato de neodimio, acetato de neodimio, acrilato de neodimio, metacrilato de neodimio, valerato de neodimio, gluconato de neodimio, citrato de neodimio, fumarato de neodimio, lactato de neodimio, maleato de neodimio, oxalato de neodimio, 2-etilhexanoato de neodimio, neodecanoato de neodimio (también conocido como versato de neodimio), naftenato de neodimio, estearato de neodimio, oleato de neodimio, benzoato de neodimio y picolinato de neodimio.

Los organofosfatos de neodimio incluyen dibutil fosfato de neodimio, dipentil fosfato de neodimio, dihexil fosfato de neodimio, diheptil fosfato de neodimio, dioctil fosfato de neodimio, bis(1-metilheptil)fosfato de neodimio, bis(2-etilhexil)fosfato de neodimio, didecil fosfato de neodimio, didodecil fosfato de neodimio, dioctadecil fosfato de neodimio, dioleil fosfato de neodimio, difenil fosfato de neodimio, bis(p-nonilfenil)fosfato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfato de neodimio, (1-metilheptil) (2-etilhexil) fosfato de neodimio y (2-etilhexil) (p-nonilfenil)fosfato de neodimio.

Los organofosfonatos de neodimio incluyen butil fosfonato de neodimio, pentil fosfonato de neodimio, hexil fosfonato de neodimio, heptil fosfonato de neodimio, octil fosfonato de neodimio, (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decil fosfonato de neodimio, dodecil fosfonato de neodimio, octadecil fosfonato de neodimio, oleil fosfonato de neodimio, fenil fosfonato de neodimio, (p-nonilfenil) fosfonato de neodimio, butil butilfosfonato de neodimio, pentil pentilfosfonato de neodimio, hexil hexilfosfonato de neodimio, heptil heptilfosfonato de neodimio, octil octilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil) (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, decil decilfosfonato de neodimio, dodecil dodecilfosfonato de neodimio, octadecil octadecilfosfonato de neodimio, oleil oleilfosfonato de neodimio, fenil fenilfosfonato de neodimio, (p-nonilfenil) (p-nonilfenil)fosfonato de neodimio, butil (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) butilfosfonato de neodimio, (1-metilheptil) (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (p-nonilfenil)fosfonato de neodimio y (p-nonilfenil) (2-etilhexil)fosfonato de neodimio.

Los organofosfinatos de neodimio incluyen butilfosfinato de neodimio, pentilfosfinato de neodimio, hexilfosfinato de neodimio, heptilfosfinato de neodimio, octilfosfinato de neodimio, (1-metilheptil)fosfinato de neodimio, (2-etilhexil)fosfinato de neodimio, decilfosfinato de neodimio, dodecilfosfinato de neodimio, octadecilfosfinato de neodimio, oleilfosfinato de neodimio, fenilfosfinato de neodimio, (p-nonilfenil)fosfinato de neodimio, dibutilfosfinato de neodimio, dipentilfosfinato de neodimio, dihexilfosfinato de neodimio, diheptilfosfinato de neodimio, dioctilfosfinato de neodimio, bis (1-metilheptil)fosfinato de neodimio, bis (2-etilhexil)fosfinato de neodimio, didecilfosfinato de neodimio, didodecilfosfinato de neodimio, dioctadecilfosfinato de neodimio, dioleilfosfinato de neodimio, difenilfosfinato de neodimio, bis(p-nonilfenil)fosfinato de neodimio, butil(2-etilhexil)fosfinato de neodimio, (1-metilheptil) (2-etilhexil)fosfinato de neodimio y (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfinato de neodimio.

Los carbamatos de neodimio incluyen dimetilcarbamato de neodimio, dietilcarbamato de neodimio, diisopropilcarbamato de neodimio, dibutilcarbamato de neodimio y dibencilcarbamato de neodimio.

Los ditiocarbamatos de neodimio incluyen dimetilditiocarbamato de neodimio, dietilditiocarbamato de neodimio, diisopropilditiocarbamato de neodimio, dibutilditiocarbamato de neodimio y dibencilditiocarbamato de neodimio.

Los xantatos de neodimio incluyen metilxantato de neodimio, etilxantato de neodimio, isopropilxantato de neodimio, butilxantato de neodimio y bencilxantato de neodimio.

Los β -dicetonatos de neodimio incluyen acetilacetato de neodimio, trifluoroacetilacetato de neodimio, hexafluoroacetilacetato de neodimio, benzoilacetato de neodimio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de neodimio.

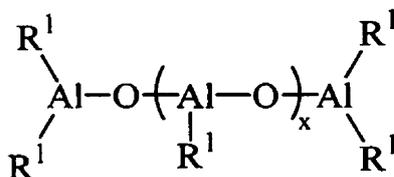
Los alcóxidos o arilóxidos de neodimio incluyen metóxido de neodimio, etóxido de neodimio, isopropóxido de neodimio, 2-etilhexóxido de neodimio, fenóxido de neodimio, nonilfenóxido de neodimio y naftóxido de neodimio.

Los haluros de neodimio incluyen fluoruro de neodimio, cloruro de neodimio, bromuro de neodimio y yoduro de neodimio. Los pseudohaluros de neodimio adecuados incluyen cianuro de neodimio, cianato de neodimio, tiocianato de neodimio, azida de neodimio y ferrocianuro de neodimio. Los oxihaluros de neodimio adecuados incluyen oxifluoruro de neodimio, oxiclорuro de neodimio y oxibromuro de neodimio. Cuando se emplean haluros de neodimio, oxihaluros de neodimio y otros compuestos de neodimio que contienen átomos de halógeno lábiles, el compuesto que contiene neodimio también puede actuar como compuesto que contiene halógeno. Se puede emplear una base de Lewis, tal como el tetrahidrofurano (THF), como coadyuvante para la solubilización de esta clase de compuestos de neodimio en disolventes orgánicos inertes.

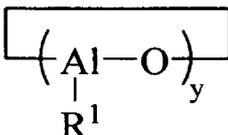
El término "compuesto de organolantánido" puede hacer referencia a cualquier compuesto de lantánido que contenga al menos un enlace lantánido-carbono. Dichos compuestos predominantemente, aunque no exclusivamente, aquellos que contienen ligandos ciclopentadienilo (Cp), ciclopentadienilo sustituido, alilo y alilo sustituido. Los compuestos organolantánidos adecuados incluyen Cp_3Ln , Cp_2LnR , Cp_2LnCl , $CpLnCl_2$, $CpLn$ (ciclooctatetraeno), $(C_5Me_5)_2LnR$, LnR_3 , $Ln(alilo)_3$ y $Ln(alilo)_2Cl$, donde Ln representa un átomo de lantánido y R representa un grupo hidrocarbilo.

- Se pueden utilizar diversos agentes alquilantes, o mezclas de los mismos. Los agentes alquilantes, que se pueden denominar también agentes hidrocarbílantes, incluyen compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. De forma típica, estos agentes incluyen compuestos organometálicos de metales electropositivos como metales de los Grupos 1, 2 y 3 (metales de los Grupos IA, IIA y IIIA). En una o más realizaciones, los agentes alquilantes incluyen compuestos de organoaluminio y organomagnesio. Si el agente alquilante incluye un átomo de halógeno lábil, el agente alquilante también puede servir de compuesto halogenado.
- El término “compuesto de organoaluminio” puede hacer referencia a cualquier compuesto de aluminio que contenga al menos un enlace aluminio-carbono. En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado.
- En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio incluyen aquellos representados por la fórmula AlR_nX_{3-n} , donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico monovalente que se une al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser el mismo o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y donde n es un número entero de 1 a 3. En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo.
- Los tipos de compuestos de organoaluminio representados por la fórmula AlR_nX_{3-n} incluyen compuestos de trihidrocarbílaluminio, hidruro de dihidrocarbílaluminio, dihidruro de hidrocarbílaluminio, carboxilato de dihidrocarbílaluminio, bis(carboxilato) de hidrocarbílaluminio, alcóxido de dihidrocarbílaluminio, dialcóxido de hidrocarbílaluminio, haluro de dihidrocarbílaluminio, dihaluro de hidrocarbílaluminio, arilóxido de dihidrocarbílaluminio y diarilóxido de hidrocarbílaluminio.
- Los compuestos de trihidrocarbílaluminio incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-t-butilaluminio, tri-n-pentilaluminio, trineopentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, triciclohexilaluminio, tris(1-metilciclopentil)aluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, dietilfenilaluminio, dietil-p-tolilaluminio, dietilbencilaluminio, etildifenilaluminio, etildi-p-tolilaluminio y etildibencilaluminio.
- Los compuestos de hidruro de dihidrocarbílaluminio incluyen hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio.
- Los compuestos de dihidruro de hidrocarbílaluminio incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio.
- Los compuestos de haluro de dihidrocarbílaluminio incluyen cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, cloruro de feniletaluminio, cloruro de fenil-n-propilaluminio, cloruro de fenilisopropilaluminio, cloruro de fenil-n-butilaluminio, cloruro de p-toliletaluminio, cloruro de p-tolil-n-propilaluminio, cloruro de p-tolilisopropilaluminio, cloruro de p-tolil-n-butilaluminio, cloruro de p-tolilisobutilaluminio, cloruro de p-tolil-n-octilaluminio, cloruro de benciletaluminio, cloruro de bencil-n-propilaluminio, cloruro de bencilisopropilaluminio, cloruro de bencil-n-butilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio y cloruro de bencil-n-octilaluminio.
- Los compuestos de dihaluro de hidrocarbílaluminio incluyen dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.
- Otros compuestos de organoaluminio representados por la fórmula AlR_nX_{3-n} incluyen hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio, 2-etilhexanoato de diisobutilaluminio, neodecanoato de dimetilaluminio, estearato de dietilaluminio, oleato de diisobutilaluminio, bis(hexanoato) de metilaluminio, bis(octoato) de etilaluminio, bis(2-etilhexanoato) de isobutilaluminio, bis(neodecanoato) de metilaluminio, bis(estearato) de etilaluminio, bis(oleato) de isobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de isobutilaluminio, dietóxido de metilaluminio, dietóxido de etilaluminio, dietóxido de isobutilaluminio, difenóxido de metilaluminio, difenóxido de etilaluminio y difenóxido de isobutilaluminio.

Otra clase de compuestos de organoaluminio incluye aluminóxanos. Los aluminóxanos incluyen aluminóxanos lineales oligoméricos que se pueden representar mediante la fórmula general:



y aluminóxanos cíclicos oligoméricos que se pueden representar mediante la fórmula general:



5

donde x puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 100 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 10 a aproximadamente 50; y puede ser un número entero de 2 a aproximadamente 100 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 3 a aproximadamente 20; y donde cada R¹, que puede ser el mismo o diferente, puede ser un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono. Los grupos monovalentes orgánicos se han definido anteriormente en la presente memoria. Cabe señalar que el número de moles del aluminóxano, tal y como se usa en esta solicitud, hace referencia al número de moles de los átomos de aluminio y no al número de moles de las moléculas de aluminóxano oligoméricas. Esta convención es de uso habitual en la técnica de catálisis que utiliza aluminóxanos.

10

Los aluminóxanos se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de trihidrocarbilaruminio con agua. Esta reacción se puede realizar de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo, (1) un método en el que el compuesto de trihidrocarbilaruminio se puede disolver en un disolvente orgánico y después entra en contacto con agua, (2) un método en el que el compuesto de trihidrocarbilaruminio se puede hacer reaccionar con el agua de cristalización contenida en, por ejemplo, sales metálicas o agua adsorbida en compuestos inorgánicos u orgánicos, y (3) un método en el que el compuesto de trihidrocarbilaruminio se puede hacer reaccionar con agua en presencia del monómero o de la solución monomérica que se vaya a polimerizar.

15

20

Los compuestos de aluminóxano incluyen metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, n-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, n-hexilaluminóxano, n-octilaluminóxano, 2-etilhexilaluminóxano, ciclohexilaluminóxano, 1-metilciclopentilaluminóxano, fenilaluminóxano y 2,6-dimetilfenilaluminóxano. El metilaluminóxano modificado se puede formar sustituyendo aproximadamente el 20-80% de los grupos metilo de metilaluminóxano con grupos hidrocarbilo C₂ a C₁₂, preferiblemente con grupos isobutilo, utilizando técnicas conocidas por el experto en la técnica.

25

Los aluminóxanos se pueden utilizar solos o en combinación con otros compuestos de organoaluminio. En una realización, se emplean en combinación metilaluminóxano y al menos otro compuesto de organoaluminio (por ejemplo, AlR_nX_{3-n}), tal como hidruro de diisobutil aluminio.

30

El término "compuesto de organomagnesio" puede aludir a cualquier compuesto de magnesio que contenga al menos un enlace magnesio-carbono. Los compuestos de organomagnesio pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado. Una clase de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar se puede representar mediante la fórmula MgR₂, donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono. En una o más realizaciones, cada R puede ser un grupo hidrocarbilo y los compuestos de organomagnesio resultantes son compuestos de dihidrocarbilmagnesio. Ejemplos de los grupos hidrocarbilo incluyen, aunque no de forma limitativa, alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y grupos alquinilo. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, estaño y fósforo.

35

40

Los ejemplos de compuestos de dihidrocarbilmagnesio adecuados incluyen dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, diisopropilmagnesio, dibutilmagnesio, dihexilmagnesio, difenilmagnesio y dibencilmagnesio.

Otra clase de compuestos de organomagnesio que se pueden utilizar incluyen los que se pueden representar mediante la fórmula RMgX, donde R es un grupo orgánico monovalente, con la condición de que el grupo esté unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. Los grupos monovalentes se han definido anteriormente en la presente memoria. En una o más realizaciones, X es un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido.

45

Tipos ilustrativos de compuestos de organomagnesio representados por la fórmula $RMgX$ incluyen hidruro de hidrocarbilmagnesio, haluro de hidrocarbilmagnesio, carboxilato de hidrocarbilmagnesio, alcóxido de hidrocarbilmagnesio y arilóxido de hidrocarbilmagnesio.

5 Ejemplos específicos de compuestos organometálicos representados por la fórmula $RMgX$ incluyen hidruro de metilmagnesio, hidruro de etilmagnesio, hidruro de butilmagnesio, hidruro de hexilmagnesio, hidruro de fenilmagnesio, hidruro de bencilmagnesio, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, cloruro de hexilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, bromuro de hexilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, bromuro de bencilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, hexanoato de etilmagnesio, hexanoato de butilmagnesio, hexanoato de hexilmagnesio, hexanoato de fenilmagnesio, hexanoato de bencilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, etóxido de etilmagnesio, etóxido de butilmagnesio, etóxido de hexilmagnesio, etóxido de fenilmagnesio, etóxido de bencilmagnesio, etóxido de metilmagnesio, fenóxido de etilmagnesio, fenóxido de butilmagnesio, fenóxido de hexilmagnesio, fenóxido de fenilmagnesio y fenóxido de bencilmagnesio.

15 Se pueden emplear diversos compuestos que contengan halógeno, o mezclas de los mismos, que contengan uno o más átomos de halógeno lábiles. Ejemplos de átomos de halógeno incluyen, aunque no de forma limitativa, flúor, cloro, bromo y yodo. También se puede utilizar una combinación de dos o más compuestos que contengan átomos de halógeno que tengan átomos de halógenos diferentes. En una o más realizaciones, los compuestos que contienen halógeno pueden ser solubles en un disolvente hidrocarbonado. En otras realizaciones pueden ser útiles los compuestos que contienen halógeno insolubles en hidrocarburos, que se pueden suspender en el medio de polimerización para formar especies catalíticamente activas.

20 Los tipos útiles de compuestos que contienen halógeno incluyen halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos y haluros organometálicos.

Los halógenos elementales incluyen el flúor, el cloro, el bromo y el yodo. Los halógenos mixtos incluyen el monocloruro de yodo, el monobromuro de yodo, el tricloruro de yodo y el pentafluoruro de yodo.

25 Los haluros de hidrógeno incluyen el fluoruro de hidrógeno, el cloruro de hidrógeno, el bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno.

30 Los haluros orgánicos incluyen el cloruro de t-butilo, los bromuros de t-butilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, bromo-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, bromuro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, bromuro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetiltriclorosilano, cloruro de benzoílo, bromuro de benzoílo, cloruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloroformato de metilo y bromoformato de metilo.

35 Los haluros inorgánicos incluyen tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclururo de fósforo, oxibromuro de fósforo, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, tetrafluoruro de silicio, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrayoduro de silicio, tricloruro de arsénico, tribromuro de arsénico, triyoduro de arsénico, tetracloruro de selenio, tetrabromuro de selenio, tetracloruro de telurio, tetrabromuro de telurio y tetrayoduro de telurio.

40 Los haluros metálicos incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, triyoduro de aluminio, trifluoruro de aluminio, tricloruro de galio, tribromuro de galio, triyoduro de galio, trifluoruro de galio, tricloruro de indio, tribromuro de indio, triyoduro de indio, trifluoruro de indio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, dicloruro de cinc, dibromuro de cinc, diyoduro de cinc y difluoruro de cinc.

45 Los haluros organometálicos incluyen cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, difluoruro de metilaluminio, difluoruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de isobutilaluminio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, cloruro de trimetilestaño, bromuro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, bromuro de trietilestaño, cloruro de di-t-butilestaño, dibromuro de di-t-butilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño y bromuro de tributilestaño.

55 En la técnica se conocen compuestos que contienen aniones no coordinantes. En general, los aniones no coordinantes son aniones estéricamente voluminosos que no forman enlaces coordinados con, por ejemplo, el centro activo de un sistema catalizador, debido al impedimento estérico. Aniones no coordinantes ilustrativos incluyen aniones de tetraarilborato y aniones de tetraarilborato fluorados. Los compuestos que contienen un anión no coordinante contienen también un contracatión como, por ejemplo, un catión carbonilo, amonio o fosfonio. Contracciones ilustrativas incluyen cationes de triarilcarbonio y cationes de N,N-dialquililanilinio. Ejemplos de compuestos que contienen un anión no coordinante y un contracatión incluyen tetrakis(pentafluorofenil)borato de

trifenilcarbonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbonio, y tetrakis [3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio.

5 Los precursores de aniones no coordinantes incluyen compuestos que pueden formar un anión no coordinante en condiciones de reacción. Precursores de anión no coordinante ilustrativos incluyen compuestos de triarilboro, BR_3 , donde R es un grupo arilo aceptor de electrones fuerte tal como un grupo pentafluorofenilo o 3,5-bis(trifluorometil)fenilo.

10 La composición catalizadora basada en lantánidos utilizada en esta invención se puede formar combinando o mezclando los ingredientes del catalizador anteriores. Aunque se cree que a partir de esta combinación de los ingredientes del catalizador basados en lantánido se forman una o más especies activas del catalizador, el grado de interacción o de reacción entre los diversos ingredientes o componentes del catalizador no se conoce con alto grado de certeza. Por lo tanto, el término "composición catalizadora" se ha empleado para abarcar una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes formado a causa de fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de los ingredientes o una combinación de los anteriores.

15 La composición catalizadora basada en lantánido anterior puede presentar una actividad catalítica elevada para la polimerización de dienos conjugados en cis-1,4-polidienos con una amplia gama de concentraciones de catalizador y relaciones de ingredientes del catalizador. Son varios los factores que pueden influir en la concentración óptima de cualquiera de los ingredientes del catalizador. Por ejemplo, dado que los ingredientes del catalizador pueden interactuar para formar una especie activa, la concentración óptima de cualquier ingrediente del catalizador puede depender de las concentraciones de los otros ingredientes del catalizador.

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

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

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

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

40 La composición catalizadora basada en lantánido puede obtenerse por diversos métodos.

45 En una realización, la composición catalizadora basada en lantánido se puede formar *in situ* añadiendo los ingredientes del catalizador a una solución que contiene monómero y disolvente, o monómero a granel, bien de forma gradual o simultánea. En una realización, el agente alquilante se puede añadir primero, seguido del compuesto de lantánido, y seguido a continuación del compuesto que contiene halógeno, si se usa, o del compuesto que contiene un anión no coordinante o el precursor de anión no coordinante.

50 En otra realización, la composición del catalizador basada en lantánido puede formarse previamente. Es decir, los ingredientes del catalizador se pueden mezclar previamente fuera del sistema de polimerización ya sea en ausencia de cualquier monómero o en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura adecuada, que puede ser de aproximadamente -20°C a aproximadamente 80°C . La cantidad de monómero de dieno conjugado que se puede utilizar para formar previamente el catalizador puede oscilar de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 moles, en otras realizaciones de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 moles y, en otras realizaciones, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 moles por mol del compuesto de lantánido. La composición del catalizador resultante puede someterse a envejecimiento, si se desea, antes de añadirla al monómero que se vaya a polimerizar.

55 En aún otra realización, la composición del catalizador basada en lantánido se puede formar utilizando un procedimiento en dos etapas. La primera etapa puede comprender la combinación del agente alquilante con el compuesto de lantánido, ya sea en ausencia de cualquier monómero o en presencia de una pequeña cantidad de al

menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura apropiada, que puede ser de aproximadamente -20°C a aproximadamente 80°C. La cantidad de monómero empleada en la primera etapa puede ser similar a la expuesta anteriormente para la obtención del catalizador. En la segunda etapa, la mezcla formada en la primera etapa y el compuesto que contiene halógeno, anión no coordinante o precursor de anión no coordinante se puede añadir ya sea de forma gradual o simultánea al monómero que se vaya a polimerizar.

Se puede preparar un disolvente como vehículo ya sea para disolver o para suspender el catalizador para facilitar el suministro del catalizador al sistema de polimerización. En otras realizaciones, se puede utilizar monómero como el vehículo. En aún otras realizaciones, el catalizador se puede utilizar en su estado puro sin disolvente alguno.

En una o más realizaciones, los disolventes adecuados incluyen los compuestos orgánicos que no experimentarán polimerización o incorporación en cadenas de polímero que se propagan durante la polimerización de monómero en presencia del catalizador o iniciador. En una o más realizaciones, dichas especies orgánicas son líquidas a temperatura y presión ambiental. En una o más realizaciones, dichos disolventes orgánicos son inertes al catalizador. Los disolventes orgánicos ilustrativos incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Ejemplos no limitativos de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Ejemplos no limitativos de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexano, isopentano, isooctano, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y fracciones ligeras del petróleo. Y ejemplos no limitativos de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclohexano, ciclohexano, metilciclohexano y metilciclohexano. Se pueden utilizar también mezclas de los hidrocarburos anteriores. Como se conoce en la técnica, por razones medioambientales puede ser deseable emplear hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. Los disolventes hidrocarbonados con bajo punto de ebullición se separan de forma típica del polímero una vez terminada la polimerización.

Otros ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición de alto peso molecular, tales como aceite parafínico, aceite aromático y otros aceites hidrocarbonados habitualmente utilizados para polímeros de extensión con aceite. Puesto que dichos hidrocarburos son no volátiles, de forma típica no requieren separación y permanecen incorporados en el polímero.

La producción del polímero reactivo según la presente invención se puede lograr polimerizando un monómero de dieno conjugado, de forma opcional junto con un monómero copolimerizable con monómero de dieno conjugado, en presencia de una cantidad eficaz de un catalizador. La introducción del catalizador, el monómero de dieno conjugado, de forma opcional el comonómero, y cualquier disolvente si se emplea, forma una mezcla de polimerización en la que se forma el polímero reactivo. La cantidad del catalizador que se debe emplear puede depender de la interacción de diversos factores como, por ejemplo, el tipo de catalizador empleado, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y la conversión deseadas, el peso molecular deseado y muchos otros factores. En consonancia con ello, no se puede emplear definitivamente una cantidad del catalizador, sino que se pueden utilizar cantidades catalíticamente eficaces del catalizador.

En una o más realizaciones, la cantidad del compuesto de lantánido utilizado puede variar de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 2 mmoles, en otras realizaciones de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 1 mmol y, en aún otras realizaciones, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2 mmoles por 100 g de monómero.

En una o más realizaciones, la polimerización se puede llevar a cabo en un sistema de polimerización que incluye una cantidad sustancial de disolvente. En una realización, se puede utilizar un sistema de polimerización en solución, en el que tanto el monómero que se va a polimerizar como el polímero formado son solubles en el disolvente. En otra realización, se puede usar un sistema de polimerización de precipitación eligiendo un disolvente en el que el polímero formado es insoluble. En ambos casos, se añade habitualmente al sistema de polimerización una cantidad de disolvente aparte de la cantidad de disolvente que se puede utilizar para preparar el catalizador. El disolvente adicional puede ser el mismo o diferente del disolvente utilizado para preparar el catalizador. Previamente, en la presente memoria, se han descrito disolventes ilustrativos. En una o más realizaciones, el contenido en disolvente de la mezcla de polimerización puede ser superior al 20% en peso, para otras realizaciones superior al 50% en peso y, en otras realizaciones, superior al 80% en peso con respecto al peso total de la mezcla de polimerización.

En otras realizaciones, el sistema de polimerización empleado se puede considerar generalmente un sistema de polimerización a granel que no incluye sustancialmente disolvente o incluye una cantidad mínima de disolvente. Los expertos en la técnica apreciarán las ventajas de los procesos de polimerización a granel (es decir, procesos en los que el monómero actúa como disolvente) y, por lo tanto, el sistema de polimerización incluye menos disolvente que el que influiría negativamente en las ventajas deseadas al llevar a cabo la polimerización a granel. En una o más realizaciones, el contenido en disolvente de la mezcla de polimerización puede ser inferior a aproximadamente el 20% en peso, en otras realizaciones inferior a aproximadamente el 10% en peso y, en otras realizaciones, inferior a aproximadamente el 5% en peso con respecto al peso total de la mezcla de polimerización. En aún otra realización, la mezcla de polimerización está sustancialmente exenta de disolvente, lo que significa la ausencia de la cantidad de disolvente que tendría de otro modo un efecto apreciable en el proceso de polimerización. Los sistemas de

polimerización que están sustancialmente exentos de disolvente pueden denominarse como que no incluyen prácticamente disolvente. En realizaciones específicas, la mezcla de polimerización está exenta de disolvente.

5 La polimerización puede llevarse a cabo en cualquier recipiente de polimerización convencional conocido en la técnica. En una o más realizaciones, la polimerización en solución puede llevarse a cabo en un reactor de tanque agitado convencional. En otras realizaciones, la polimerización a granel se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado convencional, especialmente si la conversión monomérica es inferior a aproximadamente el 60%. En aún otras realizaciones, especialmente si la conversión monomérica en un proceso de polimerización a granel es superior a aproximadamente el 60%, lo que da lugar de forma típica a un cemento altamente viscoso, la polimerización a granel se puede llevar a cabo en un reactor alargado en el que el cemento viscoso bajo
10 polimerización se acciona para moverse mediante un pistón, o sustancialmente mediante un pistón. Por ejemplo, para este fin son adecuadas las extrusoras en las que el cemento se inyecta mediante un agitador de un solo tornillo o doble tornillo con autolimpieza. Ejemplos de procesos de polimerización a granel útiles se describen en el documento de publicación de patente estadounidense n.º 2005/0197474 A1, que se incorpora en la presente memoria a modo de referencia.

15 En una, o más realizaciones, se pueden combinar todos los ingredientes utilizados para la polimerización en un único recipiente (por ejemplo, un reactor de tanque agitado convencional), y todas las etapas del proceso de polimerización se pueden llevar a cabo dentro de dicho recipiente. En otras realizaciones, se pueden combinar previamente dos o más de los ingredientes en un recipiente y transferirse después a otro recipiente en el que se puede llevar a cabo la polimerización del monómero (o al menos una parte mayoritaria de la misma).

20 La polimerización se puede realizar como un proceso en discontinuo, un proceso continuo o un proceso semicontinuo. En el proceso semicontinuo, el monómero se carga de forma intermitente según sea necesario para reemplazar el monómero ya polimerizado. En una o más realizaciones, se pueden controlar las condiciones en las que tiene lugar la polimerización para mantener la temperatura de la mezcla de polimerización dentro de un intervalo de aproximadamente -10°C a aproximadamente 200°C, en otras realizaciones de aproximadamente 0°C a
25 aproximadamente 150°C y, en otras realizaciones, de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C. En una o más realizaciones, el calor de polimerización se puede retirar por enfriamiento externo mediante una camisa de reactor térmicamente controlada, enfriamiento interno por evaporación y condensación del monómero mediante el uso de un condensador de reflujo conectado al reactor, o una combinación de los dos métodos. Además, las condiciones de polimerización se pueden controlar para llevar a cabo la polimerización a una presión de
30 aproximadamente 0,01 megapascuales a aproximadamente 5 megapascuales (de aproximadamente 0,1 atmósferas a aproximadamente 50 atmósferas), en otras realizaciones de aproximadamente 0,05 megapascuales a aproximadamente 2 megapascuales (de aproximadamente 0,5 atmósferas a aproximadamente 20 atmósferas) y, en otras realizaciones, de aproximadamente 0,1 megapascuales a aproximadamente 1 megapascal (de aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 10 atmósferas). En una o más realizaciones, las presiones a las
35 que se puede llevar a cabo la polimerización incluyen las que garanticen que la mayor parte del monómero esté en fase líquida. En estas o en otras realizaciones, la mezcla de polimerización se puede mantener en condiciones anaeróbicas.

Algunas o todas las cadenas de polímero resultantes pueden tener extremos reactivos, que son pseudovivientes, antes de enfriar por inmersión la mezcla de polimerización. Como se ha indicado previamente en la presente
40 memoria, se puede decir que el polímero reactivo es un polímero pseudoviviente en el que se emplea un catalizador de coordinación. En una o más realizaciones, se puede decir que una mezcla de polimerización que incluye polímero reactivo es una mezcla de polimerización activa. El porcentaje de cadenas de polímero que poseen un extremo reactivo depende de diversos factores, tales como el tipo de catalizador, el tipo de monómero, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la conversión de monómero y muchos otros factores. En una o más
45 realizaciones, al menos aproximadamente el 20% de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo y, en otras realizaciones, al menos aproximadamente el 50% de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo y, en aún otras realizaciones, al menos aproximadamente el 80% de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo. En cualquier caso, se puede hacer reaccionar el polímero reactivo con compuestos de nitrilo heterocíclicos o mezclas de los mismos para formar el polímero funcionalizado de la presente invención.

50 En una o más realizaciones, los compuestos de nitrilo heterocíclicos incluyen al menos un grupo $-C\equiv N$ (es decir, un grupo ciano o nitrilo) y al menos un grupo heterocíclico. En realizaciones específicas, al menos un grupo ciano está directamente unido a un grupo heterocíclico. En estas o en otras realizaciones, al menos un grupo ciano está indirectamente unido a un grupo heterocíclico.

55 En una o más realizaciones, los compuestos de nitrilo heterocíclicos se pueden representar mediante la fórmula, $\theta-C\equiv N$, en donde θ representa un grupo heterocíclico. En otras realizaciones, los compuestos de nitrilo heterocíclicos se pueden representar mediante la fórmula $\theta-R-C\equiv N$, en donde θ representa un grupo heterocíclico y R representa un grupo orgánico divalente.

60 En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir grupos hidrocarbilenos o grupos hidrocarbilenos sustituidos como, aunque no de forma limitativa, alquilenos, cicloalquilenos, alquilenos sustituidos, cicloalquilenos sustituidos, alquilenos, cicloalquilenos, alquilenos sustituidos, cicloalquilenos sustituidos, arilenos y

arileno sustituido. En una o más realizaciones, cada grupo puede contener de 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen un grupo hidrocarbilo en el que se ha sustituido uno o más átomos de hidrógeno por un sustituyente tal como un grupo alquilo. Los grupos orgánicos divalentes pueden también contener uno o más heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo.

En una o más realizaciones, θ puede contener uno o más grupos ciano adicionales (es decir, $-C\equiv N$), y como resultado los compuestos de nitrilo heterocíclicos pueden contener dos o más grupos ciano. En estas o en otras realizaciones, el grupo heterocíclico puede contener insaturaciones y puede ser aromático o no aromático. El grupo heterocíclico puede contener un heteroátomo o múltiples heteroátomos ya sean idénticos o diferentes. En realizaciones específicas, los heteroátomos se pueden seleccionar del grupo que consiste en átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre, boro, silicio, estaño y fósforo. El grupo heterocíclico puede ser monocíclico, bicíclico, tricíclico o multicíclico.

En una o más realizaciones, el grupo heterocíclico puede ser un grupo heterocíclico sustituido, que es un grupo heterocíclico en donde se ha sustituido uno o más átomos de hidrógeno del anillo heterocíclico por un sustituyente tal como un grupo orgánico monovalente. En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos tal como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo o grupos alquinilo. En una o más realizaciones, dichos grupos pueden incluir de uno, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

Ejemplos representativos de grupos heterocíclicos que contienen uno o más heteroátomos de nitrógeno incluyen los grupos 2-piridilo, 3-piridilo, 4-piridilo, pirazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, N-metil-2-pirrolilo, N-metil-3-pirrolilo, N-metil-2-imidazolilo, N-metil-4-imidazolilo, N-metil-5-imidazolilo, N-metil-3-pirazolilo, N-metil-4-pirazolilo, N-metil-5-pirazolilo, N-metil-1,2,3-triazol-4-ilo, N-metil-1,2,3-triazol-5-ilo, N-metil-1,2,4-triazol-3-ilo, N-metil-1,2,4-triazol-5-ilo, 1,2,4-triazin-3-ilo, 1,2,4-triazin-5-ilo, 1,2,4-triazin-6-ilo, 1,3,5-triazinilo, N-metil-2-pirrolin-2-ilo, N-metil-2-pirrolin-3-ilo, N-metil-2-pirrolin-4-ilo, N-metil-2-pirrolin-5-ilo, N-metil-3-pirrolin-2-ilo, N-metil-3-pirrolin-3-ilo, N-metil-2-imidazolin-2-ilo, N-metil-2-imidazolin-4-ilo, N-metil-2-imidazolin-5-ilo, N-metil-2-pirazolin-3-ilo, N-metil-2-pirazolin-4-ilo, N-metil-2-pirazolin-5-ilo, 2-quinolilo, 3-quinolilo, 4-quinolilo, 1-isoquinolilo, 3-isoquinolilo, 4-isoquinolilo, N-metilindol-2-ilo, N-metilindol-3-ilo, N-metilisoindol-1-ilo, N-metilisoindol-3-ilo, 1-indolizino, 2-indolizino, 3-indolizino, 1-ftalazino, 2-quinazolino, 4-quinazolino, 2-quinoxalino, 3-cinolino, 4-cinolino, 1-metilindazol-3-ilo, 1,5-naftiridin-2-ilo, 1,5-naftiridin-3-ilo, 1,5-naftiridin-4-ilo, 1,8-naftiridin-2-ilo, 1,8-naftiridin-3-ilo, 1,8-naftiridin-4-ilo, 2-pteridino, 4-pteridino, 6-pteridino, 7-pteridino, 1-metilbenzimidazol-2-ilo, 6-fenantridino, N-metil-2-purino, N-metil-6-purino, N-metil-8-purino, N-metil- β -carbolin-1-ilo, N-metil- β -carbolin-3-ilo, N-metil- β -carbolin-4-ilo, 9-acridino, 1,7-fenantrolin-2-ilo, 1,7-fenantrolin-3-ilo, 1,7-fenantrolin-4-ilo, 1,10-fenantrolin-2-ilo, 1,10-fenantrolin-3-ilo, 1,10-fenantrolin-4-ilo, 4,7-fenantrolin-1-ilo, 4,7-fenantrolin-2-ilo, 4,7-fenantrolin-3-ilo, 1-fenazino, 2-fenazino, pirrolidino y piperidino.

Ejemplos representativos de grupos heterocíclicos que contienen uno o más heteroátomos de oxígeno incluyen los grupos 2-furilo, 3-furilo, 2-benzo[b]furilo, 3-benzo[b]furilo, 1-isobenzo[b]furilo, 3-isobenzo[b]furilo, 2-nafto[2,3-b]furilo y 3-nafto[2,3-b]furilo.

Ejemplos representativos de grupos heterocíclicos que contienen uno o más heteroátomos de azufre incluyen los grupos 2-tienilo, 3-tienilo, 2-benzo[b]tienilo, 3-benzo[b]tienilo, 1-isobenzo[b]tienilo, 3-isobenzo[b]tienilo, 2-nafto[2,3-b]tienilo y 3-nafto[2,3-b]tienilo.

Ejemplos representativos de grupos heterocíclicos que contienen dos o más heteroátomos diferentes incluyen los grupos 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 1,2,3-oxadiazol-4-ilo, 1,2,3-oxadiazol-5-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,2,3-tiadiazol-4-ilo, 1,2,3-tiadiazol-5-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, 2-oxazolin-2-ilo, 2-oxazolin-4-ilo, 2-oxazolin-5-ilo, 3-isoxazolinilo, 4-isoxazolinilo, 5-isoxazolinilo, 2-tiazolin-2-ilo, 2-tiazolin-4-ilo, 2-tiazolin-5-ilo, 3-isotiazolinilo, 4-isotiazolinilo, 5-isotiazolinilo, 2-benzotiazolilo y morfolino.

Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta-C\equiv N$, donde θ contiene uno o más heteroátomos de nitrógeno, incluyen los grupos 2-piridincarbonitrilo, 3-piridincarbonitrilo, 4-piridincarbonitrilo, pirazincarbonitrilo, 2-pirimidincarbonitrilo, 4-pirimidincarbonitrilo, 5-pirimidincarbonitrilo, 3-piridazincarbonitrilo, 4-piridazincarbonitrilo, N-metil-2-pirrolcarbonitrilo, N-metil-3-pirrolcarbonitrilo, N-metil-2-imidazolcarbonitrilo, N-metil-4-imidazolcarbonitrilo, N-metil-5-imidazolcarbonitrilo, N-metil-3-pirazolcarbonitrilo, N-metil-4-pirazolcarbonitrilo, N-metil-5-pirazolcarbonitrilo, N-metil-1,2,3-triazol-4-carbonitrilo, N-metil-1,2,3-triazol-5-carbonitrilo, N-metil-1,2,4-triazol-3-carbonitrilo, N-metil-1,2,4-triazol-5-carbonitrilo, 1,2,4-triazin-3-carbonitrilo, 1,2,4-triazin-5-carbonitrilo, 1,2,4-triazin-6-carbonitrilo, 1,3,5-triazincarbonitrilo, N-metil-2-pirrolin-2-carbonitrilo, N-metil-2-pirrolin-3-carbonitrilo, N-metil-2-pirrolin-4-carbonitrilo, N-metil-2-pirrolin-5-carbonitrilo, N-metil-3-pirrolin-2-carbonitrilo, N-metil-3-pirrolin-3-carbonitrilo, N-metil-2-imidazolin-2-carbonitrilo, N-metil-2-imidazolin-4-carbonitrilo, N-metil-2-

imidazolin-5-carbonitrilo, N-metil-2-pirazolin-3-carbonitrilo, N-metil-2-pirazolin-4-carbonitrilo, N-metil-2-pirazolin-5-carbonitrilo, 2-quinolincarbonitrilo, 3-quinolincarbonitrilo, 4-quinolincarbonitrilo, 1-isoquinolincarbonitrilo, 3-isoquinolincarbonitrilo, 4-isoquinolincarbonitrilo, N-metilindol-2-carbonitrilo, N-metilindol-3-carbonitrilo, N-metilisoindol-1-carbonitrilo, N-metilisoindol-3-carbonitrilo, 1-indolizincarbonitrilo, 2-indolizincarbonitrilo, 3-indolizincarbonitrilo, 1-ftalazincarbonitrilo, 2-quinazolincarbonitrilo, 4-quinazolincarbonitrilo, 2-quinoxalincarbonitrilo, 3-cinolincarbonitrilo, 4-cinolincarbonitrilo, 1-metilindazol-3-carbonitrilo, 1,5-naftiridin-2-carbonitrilo, 1,5-naftiridin-3-carbonitrilo, 1,5-naftiridin-4-carbonitrilo, 1,8-naftiridin-2-carbonitrilo, 1,8-naftiridin-3-carbonitrilo, 1,8-naftiridin-4-carbonitrilo, 2-pteridincarbonitrilo, 4-pteridincarbonitrilo, 6-pteridincarbonitrilo, 7-pteridincarbonitrilo, 1-metilbenzimidazol-2-carbonitrilo, fenantridin-6-carbonitrilo, N-metil-2-purincarbonitrilo, N-metil-6-purincarbonitrilo, N-metil-8-purincarbonitrilo, N-metil- β -carbolin-1-carbonitrilo, N-metil- β -carbolin-3-carbonitrilo, N-metil- β -carbolin-4-carbonitrilo, 9-acridincarbonitrilo, 1,7-fenantrolin-2-carbonitrilo, 1,7-fenantrolin-3-carbonitrilo, 1,7-fenantrolin-4-carbonitrilo, 1,10-fenantrolin-2-carbonitrilo, 1,10-fenantrolin-3-carbonitrilo, 1,10-fenantrolin-4-carbonitrilo, 4,7-fenantrolin-1-carbonitrilo, 4,7-fenantrolin-2-carbonitrilo, 4,7-fenantrolin-3-carbonitrilo, 1-fenazincarbonitrilo, 2-fenazincarbonitrilo, 1-pirrolidincarbonitrilo y 1-piperidincarbonitrilo.

15 Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta-C\equiv N$, donde θ contiene uno o más heteroátomos de oxígeno, incluyen 2-furonitrilo, 3-furonitrilo 2-benzo [b] furanocarbonitrilo, 3-benzo[b]furanocarbonitrilo, isobenzo[b]furano-1-carbonitrilo, isobenzo[b]furano-3-carbonitrilo, nafto[2,3-b]furano-2-carbonitrilo y nafto [2,3-b] furano-3-carbonitrilo.

20 Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta-C\equiv N$, donde θ contiene uno o más heteroátomos de azufre, incluyen 2-tiofencarbonitrilo, 3-tiofencarbonitrilo, benzo[b]tiofen-2-carbonitrilo, benzo[b]tiofen-3-carbonitrilo, isobenzo[b]tiofen-1-carbonitrilo, isobenzo[b]tiofen-3-carbonitrilo, nafto[2,3-b]tiofen-2-carbonitrilo y nafto[2,3-b]tiofen-3-carbonitrilo.

25 Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta=\equiv N$, donde θ contiene dos o más heteroátomos distintos, incluyen 2-oxazolcarbonitrilo, 4-oxazolcarbonitrilo, 5-oxazolcarbonitrilo, 3-isoxazolcarbonitrilo, 4-isoxazolcarbonitrilo, 5-isoxazolcarbonitrilo, 2-tiazolcarbonitrilo, 4-tiazolcarbonitrilo, 5-tiazolcarbonitrilo, 3-isotiazolcarbonitrilo, 4-isotiazolcarbonitrilo, 5-isotiazolcarbonitrilo, 1,2,3-oxadiazol-4-carbonitrilo, 1,2,3-oxadiazol-5-carbonitrilo, 1,3,4-oxadiazol-2-carbonitrilo, 1,2,3-tiadiazol-4-carbonitrilo, 1,2,3-tiadiazol-5-carbonitrilo, 1,3,4-tiadiazol-2-carbonitrilo, 2-oxazolin-2-carbonitrilo, 2-oxazolin-4-carbonitrilo, 2-oxazolin-5-carbonitrilo, 3-isoxazolincarbonitrilo, 4-isoxazolincarbonitrilo, 5-isoxazolincarbonitrilo, 2-tiazolin-2-carbonitrilo, 2-tiazolin-4-carbonitrilo, 2-tiazolin-5-carbonitrilo, 3-isotiazolin-2-carbonitrilo, 4-isotiazolin-2-carbonitrilo, 5-isotiazolin-2-carbonitrilo, benzotiazol-2-carbonitrilo y 4-morfolincarbonitrilo.

30 Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta-C\equiv N$, donde θ contiene uno o más grupos ciano incluyen 2,3-piridindicarbonitrilo, 2,4-piridindicarbonitrilo, 2,5-piridindicarbonitrilo, 2,6-piridindicarbonitrilo, 3,4-piridindicarbonitrilo, 2,4-pirimidindicarbonitrilo, 2,5-pirimidindicarbonitrilo, 4,5-pirimidindicarbonitrilo, 4,6-pirimidindicarbonitrilo, 2,3-pirazindicarbonitrilo, 2,5-pirazindicarbonitrilo, 2,6-pirazindicarbonitrilo, 2,3-furandicarbonitrilo, 2,4-furandicarbonitrilo, 2,5-furandicarbonitrilo, 2,3-tiofendicarbonitrilo, 2,4-tiofendicarbonitrilo, 2,5-tiofendicarbonitrilo, N-metil-2,3-pirrolidicarbonitrilo, N-metil-2,4-pirrolidicarbonitrilo, N-metil-2,5-pirrolidicarbonitrilo, 1,3,5-triazin-2,4-dicarbonitrilo, 1,2,4-triazin-3,5-dicarbonitrilo, 1,2,4-triazin-3,6-dicarbonitrilo, 2,3,4-piridintricarbonitrilo, 2,3,5-piridintricarbonitrilo, 2,3,6-piridintricarbonitrilo, 2,4,5-piridintricarbonitrilo, 2,4,6-piridintricarbonitrilo, 3,4,5-piridintricarbonitrilo, 2,4,5-pirimidintricarbonitrilo, 2,4,6-pirimidintricarbonitrilo, 4,5,6-pirimidintricarbonitrilo, pirazintricarbonitrilo, 2,3,4-furantricarbonitrilo, 2,3,5-furantricarbonitrilo, 2,3,4-tiofentricarbonitrilo, 2,3,5-tiofentricarbonitrilo, N-metil-2,3,4-pirroltricarbonitrilo, N-metil-2,3,5-pirroltricarbonitrilo, 1,3,5-triazin-2,4,6-tricarbonitrilo y 1,2,4-triazin-3,5,6-tricarbonitrilo.

45 Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta-R-C\equiv N$, donde θ contiene uno o más heteroátomos de nitrógeno, incluyen 2-piridilacetónitrilo, 3-piridilacetónitrilo, 4-piridilacetónitrilo, pirazinilacetónitrilo, 2-pirimidinilacetónitrilo, 4-pirimidinilacetónitrilo, 5-pirimidinilacetónitrilo, 3-piridazinilacetónitrilo, 4-piridazinilacetónitrilo, N-metil-2-pirrolilacetónitrilo, N-metil-3-pirrolilacetónitrilo, N-metil-2-imidazolilacetónitrilo, N-metil-4-imidazolilacetónitrilo, N-metil-5-imidazolilacetónitrilo, N-metil-3-pirazolilacetónitrilo, N-metil-4-pirazolilacetónitrilo, N-metil-5-pirazolilacetónitrilo, 1,3,5-triazinilacetónitrilo, 2-quinolilacetónitrilo, 3-quinolilacetónitrilo, 4-quinolilacetónitrilo, 1-isoquinolilacetónitrilo, 3-isoquinolilacetónitrilo, 4-isoquinolilacetónitrilo, 1-indolizililacetónitrilo, 2-indolizililacetónitrilo, 3-indolizililacetónitrilo, 1-ftalazinilacetónitrilo, 2-quinazolililacetónitrilo, 4-quinazolililacetónitrilo, 2-quinoxalililacetónitrilo, 3-cinolinililacetónitrilo, 4-cinolinililacetónitrilo, 2-pteridinililacetónitrilo, 4-pteridinililacetónitrilo, 6-pteridinililacetónitrilo, 7-pteridinililacetónitrilo, 6-fenantridinililacetónitrilo, N-metil-2-purinililacetónitrilo, N-metil-6-purinililacetónitrilo, N-metil-8-purinililacetónitrilo, 9-acridinililacetónitrilo, 1,7-fenantrolin-2-ilacetónitrilo, 1,7-fenantrolin-3-ilacetónitrilo, 1,7-fenantrolin-4-ilacetónitrilo, 1,10-fenantrolin-2-ilacetónitrilo, 1,10-fenantrolin-3-ilacetónitrilo, 1,10-fenantrolin-4-ilacetónitrilo, 4,7-fenantrolin-1-ilacetónitrilo, 4,7-fenantrolin-2-ilacetónitrilo, 4,7-fenantrolin-3-ilacetónitrilo, 1-fenazinilacetónitrilo, 2-fenazinilacetónitrilo, pirrolidinoacetónitrilo y piperidinoacetónitrilo.

60 Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta-R-C\equiv N$, donde θ contiene uno o más heteroátomos de oxígeno, incluyen 2-furilacetónitrilo, 3-furilacetónitrilo, 2-benzo[b]furilacetónitrilo, 3-benzo[b]furilacetónitrilo, 1-isobenzo[b]furilacetónitrilo, 3-isobenzo[b]furilacetónitrilo, 2-nafto[2,3-b]furilacetónitrilo y 3-nafto[2,3-b]furilacetónitrilo.

Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta\text{-R-C}\equiv\text{N}$, donde θ contiene uno o más heteroátomos de azufre, incluyen 2-tienilacetónitrilo, 3-tienilacetónitrilo, 2-benzo[b]tienilacetónitrilo, 3-benzo[b]tienilacetónitrilo, 1-isobenzo[b]tienilacetónitrilo, 3-isobenzo[b]tienilacetónitrilo, 2-nafto[2,3-b]tienilacetónitrilo y 3-nafto[2,3-b]tienilacetónitrilo.

- 5 Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta\text{-R-C}\equiv\text{N}$, donde θ contiene dos o más heteroátomos distintos, incluyen 2-oxazolilacetónitrilo, 4-oxazolilacetónitrilo, 5-oxazolilacetónitrilo, 3-isoxazolilacetónitrilo, 4-isoxazolilacetónitrilo, 5-isoxazolilacetónitrilo, 2-tiazolilacetónitrilo, 4-tiazolilacetónitrilo, 5-tiazolilacetónitrilo, 3-isotiazolilacetónitrilo, 4-isotiazolilacetónitrilo, 5-isotiazolilacetónitrilo, 3-isoxazolinilacetónitrilo, 4-isoxazolinilacetónitrilo, 5-isoxazolinilacetónitrilo, 3-isotiazolinilacetónitrilo, 4-isotiazolinilacetónitrilo, 5-isotiazolinilacetónitrilo, 2-benzotiazolilacetónitrilo y morfolinoacetónitrilo.

- 10 Ejemplos representativos de compuestos de nitrilo heterocíclicos definidos por la fórmula $\theta\text{-R-C}\equiv\text{N}$, donde θ contiene uno o más grupos ciano, incluyen 2,3-piridindiacetonitrilo, 2,4-piridindiacetonitrilo, 2,5-piridindiacetonitrilo, 2,6-piridindiacetonitrilo, 3,4-piridindiacetonitrilo, 2,4-pirimidindiacetonitrilo, 2,5-pirimidindiacetonitrilo, 4,5-pirimidindiacetonitrilo, 4,6-pirimidindiacetonitrilo, 2,3-pirazindiacetonitrilo, 2,5-pirazindiacetonitrilo, 2,6-pirazindiacetonitrilo, 2,3-furandiacetonitrilo, 2,4-furandiacetonitrilo, 2,5-furandiacetonitrilo, 2,3-tiofendiacetonitrilo, 2,4-tiofendiacetonitrilo, 2,5-tiofendiacetonitrilo, N-metil-2,3-pirrolidiacetonitrilo, N-metil-2,4-pirrolidiacetonitrilo, N-metil-2,5-pirrolidiacetonitrilo, 1,3,5-triazin-2,4-dicarbonitrilo, 1,2,4-triazin-3,5-diacetonitrilo, 1,2,4-triazin-3,6-diacetonitrilo, 2,3,4-piridinriacetónitrilo, 2,3,5-piridinriacetónitrilo, 2,3,6-piridinriacetónitrilo, 2,4,5-piridinriacetónitrilo, 2,4,6-piridinriacetónitrilo, 3,4,5-piridinriacetónitrilo, 2,4,5-pirimidinriacetónitrilo, 2,4,6-pirimidinriacetónitrilo, 4,5,6-pirimidinriacetónitrilo, pirazinriacetónitrilo, 2,3,4-furanriacetónitrilo, 2,3,5-furanriacetónitrilo, 2,3,4-tiofentriacetónitrilo, 2,3,5-tiofentriacetónitrilo, N-metil-2,3,4-pirroltriacetonitrilo, N-metil-2,3,5-pirroltriacetonitrilo, 1,3,5-triazin-2,4,6-tricarbonitrilo y 1,2,4-triazin-3,5,6-triacetonitrilo.

- 15 La cantidad de compuesto de nitrilo heterocíclico que se puede añadir a la mezcla de polimerización puede depender de diversos factores, incluidos el tipo y la cantidad de catalizador utilizado para iniciar la polimerización y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, en donde el polímero reactivo se prepara empleando un catalizador basado en lantánido, la cantidad de compuesto de nitrilo heterocíclico empleado se puede describir con referencia al metal lantánido del compuesto de lantánido. Por ejemplo, la relación molar del compuesto de nitrilo heterocíclico al metal lantánido puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 150:1 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 100:1.

- 20 En una o más realizaciones, a la mezcla de polimerización se puede añadir también un agente de cofuncionalización. También se puede emplear una mezcla de dos o más agentes de cofuncionalización. El agente de cofuncionalización se puede añadir a la mezcla de polimerización antes de, junto con, o después de la introducción del compuesto de nitrilo heterocíclico. En una o más realizaciones, el agente de cofuncionalización se añade a la mezcla de reacción al menos 5 minutos después, en otras realizaciones al menos 10 minutos después y en otras realizaciones al menos 30 minutos después de introducir el compuesto de nitrilo heterocíclico.

- 25 En una o más realizaciones, los agentes de cofuncionalización incluyen compuestos o reactivos que pueden reaccionar con un polímero reactivo producido mediante la presente invención y proporcionar de ese modo al polímero un grupo funcional que es distinto de una cadena que se propaga que no ha reaccionado con el agente de cofuncionalización. El grupo funcional puede ser reactivo o interactivo con otras cadenas de polímero (que se propagan y/o que no se propagan) o con otros constituyentes tales como cargas de refuerzo (por ejemplo, negro de carbón) que se pueden combinar con el polímero. En una o más realizaciones, la reacción entre el agente de cofuncionalización y el polímero reactivo tiene lugar mediante una reacción de adición o de sustitución.

- 30 Los agentes de cofuncionalización útiles pueden incluir compuestos que simplemente proporcionan un grupo funcional al final de una cadena de polímero sin unir dos o más cadenas de polímero, así como compuestos que pueden acoplar o unir dos o más cadenas de polímero mediante una unión funcional para formar una sola macromolécula. Este último tipo de agentes de cofuncionalización se pueden denominar también agentes de acoplamiento.

- 35 En una o más realizaciones, los agentes de cofuncionalización incluyen compuestos que añadirán o impartirán un heteroátomo a la cadena de polímero. En realizaciones específicas, los agentes de cofuncionalización incluyen los compuestos que impartirán un grupo funcional a la cadena de polímero para formar un polímero funcionalizado que reduce la pérdida de histéresis a 50°C de productos de vulcanización cargados con negro de carbón preparados a partir del polímero funcionalizado en comparación con productos de vulcanización cargados de negro de carbón similares preparados a partir de polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción en la pérdida de histéresis es de al menos el 5%, en otras realizaciones de al menos el 10% y, en otras realizaciones, al menos el 15%.

40 En una o más realizaciones, agentes de cofuncionalización adecuados incluyen los compuestos que contienen grupos que pueden reaccionar con polímeros pseudovivientes (por ejemplo, los producidos según la presente invención). Agentes de cofuncionalización ilustrativos incluyen cetonas, quinonas, aldehídos, amidas, ésteres,

isocianatos, isotiocianatos, epóxidos, iminas, aminocetonas, aminotiocetonas y anhídridos de ácidos. Se describen ejemplos de dichos compuestos en las patentes estadounidenses US-4.906.706, US-4.990.573, US-5.064.910, US-5.567.784, US-5.844.050, US-6.838.526, US-6.977.281, y US-6.992.147; los documentos de publicación de patente estadounidense n.º 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1, y 2004/0147694 A1; los documentos de solicitud de patente japonesa n.º 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A; que se incorporan en la presente memoria como referencia. Otros ejemplos de agentes de cofuncionalización incluyen compuestos de azina como se describe en el documento con n.º de serie US-11/640.711, compuestos de hidrobencamida como se describe en el documento con n.º de serie US-11/710.713, compuestos nitro como se describe en el documento con n.º de serie US-11/710.845 y compuestos de tipo oxima protegidos como se describe en el documento con n.º de serie US-60/875.484, todos los cuales se incorporan como referencia en la presente memoria.

En realizaciones específicas, los agentes de cofuncionalización incluyen haluros de metal, haluros metaloides, alcoxisilanos, carboxilatos de hidrocarbilmetal, carboxilatos de éster de hidrocarbilmetal y alcoxiestannanos.

En una o más realizaciones, los haluros de metal o haluros metaloides útiles se pueden seleccionar del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas (1) $R^1M^1X_{4-n}$, (2) M^1X_4 y (3) M^2X_3 , donde cada R^1 de la fórmula (1) es de forma individual un grupo orgánico monovalente que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, M^1 de las fórmulas (1) y (2) representa un átomo de estaño, átomo de silicio o átomo de germanio, M^2 de la fórmula (3) representa un átomo de fósforo, X de las fórmulas (1)-(3) representa un átomo de halógeno y n de la fórmula (1) representa un número entero de 0 a aproximadamente 3.

Los compuestos ilustrativos representados por la fórmula (1) pueden incluir compuestos de metal orgánicos halogenados y los compuestos representados por las fórmulas (2) y (3) pueden incluir compuestos de metal halogenados.

Si M^1 representa un átomo de estaño, los compuestos representados por la fórmula (1) incluyen 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 y tricloruro de octilestaño. Además, los compuestos representados por la fórmula (2) incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño y tetrayoduro de estaño.

Si M^1 representa un átomo de silicio, los compuestos representados por la fórmula (1) incluyen trifenilclorosilano, trihexilclorosilano, trioctilclorosilano, tributilclorosilano, trimetilclorosilano, difenildiclorosilano, dihexildiclorosilano, dioctildiclorosilano, dibutildiclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, hexiltriclorosilano, octiltriclorosilano, butiltriclorosilano y metiltriclorosilano. Además, los compuestos representados por la fórmula (2) incluyen tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio y tetrayoduro de silicio.

Cuando M^1 representa un átomo de germanio, los compuestos representados por la fórmula (1) incluyen cloruro de trifenilgermanio, dicloruro de dibutilgermanio, dicloruro de difenilgermanio y tricloruro de butilgermanio. Además, los compuestos representados por la fórmula (2) incluyen tetracloruro de germanio, tetrabromuro de germanio y tetrayoduro de germanio.

Los compuestos representados por la fórmula (3) incluyen tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo y triyoduro de fósforo.

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

Compuestos de alcoxisilano ilustrativos que incluyen un grupo epoxi incluyen 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrifenoxisilano, (3-glicidiloxipropil)metildimetoxisilano, (3-glicidiloxipropil)metildietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)metildifenoxisilano, producto de condensación de (3-glicidiloxipropil)metildimetoxisilano, producto de condensación de (3-glicidiloxipropil)metildietoxisilano, β -3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, producto de condensación de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y producto de condensación de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano.

Compuestos de alcoxisilano ilustrativos que incluyen un grupo isocianato incluyen 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropiltrifenoxisilano, (3-isocianatopropil)metildimetoxisilano, (3-isocianatopropil)metildietoxisilano, (3-isocianatopropil)metildifenoxisilano, producto de condensación de (3-isocianatopropil)metildimetoxisilano, producto de condensación de (3-isocianatopropil)metiletoxisilano, β -(isocianatociclohexil)etiltrimetoxisilano, producto de condensación de (3-isocianatopropil)trimetoxisilano y producto de condensación de (3-isocianatopropil)triethoxisilano.

En una o más realizaciones, los carboxilatos de hidrocarbilmetal se pueden representar mediante la fórmula (4) $R^2_mM^3(OC(O)R^2)_{4-m}$, donde cada R^2 es, de forma individual, un grupo orgánico monovalente que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, M^3 representa un átomo de estaño, un átomo de silicio o un átomo de germanio y m representa un número entero de 0 a 2.

Carboxilatos de hidrocarbilmetal ilustrativos incluyen laurato de trifenilestaño, 2-etilhexanoato de trifenilestaño, naftenato de trifenilestaño, acetato de trifenilestaño, acrilato de trifenilestaño, laurato de tri-n-butilestaño, 2-etilhexanoato de tri-n-butilestaño, naftenato de tri-n-butilestaño, acetato de tri-n-butilestaño, acrilato de tri-n-butilestaño, laurato de t-butilestaño, 2-etilhexanoato de tri-t-butilestaño, naftenato de tri-t-butilestaño, acetato de tri-t-butilestaño, acrilato de tri-t-butilestaño, laurato de triisobutilestaño, 2-etilhexanoato de triisobutilestaño, naftenato de triisobutilestaño, acetato de triisobutilestaño, acrilato de triisobutilestaño, laurato de triisopropilestaño, 2-etilhexanoato de triisopropilestaño, naftenato de triisopropilestaño, acetato de triisopropilestaño, acrilato de triisopropilestaño, laurato de trihexilestaño, 2-etilhexanoato de trihexilestaño, acetato de trihexilestaño, acrilato de trihexilestaño, laurato de trioctilestaño, 2-etilhexanoato de trioctilestaño, naftenato de trioctilestaño, acetato de trioctilestaño, acrilato de trioctilestaño, laurato de tri-2-etilhexilestaño, 2-etilhexanoato de tri-2-etilhexilestaño, naftenato de tri-2-etilhexilestaño, acetato de tri-2-etilhexilestaño, acrilato de tri-2-etilhexilestaño, laurato de triestearilestaño, 2-etilhexanoato de triestearilestaño, naftenato de triestearilestaño, acetato de triestearilestaño, acrilato de triestearilestaño, laurato de tribencilestaño, 2-etilhexanoato de tribencilestaño, naftenato de tribencilestaño, acetato de tribencilestaño, acrilato de tribencilestaño, dilaurato de difenilestaño, di-2-etilhexanoato de difenilestaño, diacetato de difenilestaño, diacrilato de difenilestaño, dilaurato de di-n-butilestaño, di-2-etilhexanoato de di-n-butilestaño, diestearato de di-n-butilestaño, naftenato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, diacrilato de di-n-butilestaño, dilaurato de di-t-butilestaño, di-2-etilhexanoato de di-t-butilestaño, diestearato de di-t-butilestaño, dinaftenato de di-t-butilestaño, diacetato de di-t-butilestaño, diacrilato de di-t-butilestaño, dilaurato de diisobutilestaño, di-2-etilhexanoato de diisobutilestaño, diestearato de diisobutilestaño, dinaftenato de diisobutilestaño, diacetato de diisobutilestaño, diacrilato de diisobutilestaño, dilaurato de diisopropilestaño, di-2-etilhexanoato de diisopropilestaño, diestearato de diisopropilestaño, dinaftenato de diisopropilestaño, diacetato de diisopropilestaño, diacrilato de diisopropilestaño, dilaurato de dihexilestaño, di-2-etilhexanoato de dihexilestaño, diestearato de dihexilestaño, dinaftenato de dihexilestaño, diacetato de dihexilestaño, diacrilato de dihexilestaño, dilaurato de di-2-etilhexilestaño, di-2-etilhexilestaño di-2-etilhexanoato, di-2-etilhexilestaño diestearato, di-2-etilhexilestaño dinaftenato, diacetato de di-2-etilhexilestaño, diacrilato de di-2-etilhexilestaño, dilaurato de dioctilestaño, di-2-etilhexanoato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño, diacrilato de dioctilestaño, dilaurato de diestearilestaño, di-2-etilhexanoato de diestearilestaño, diestearato de diestearilestaño, dinaftenato de diestearilestaño, diacetato de diestearilestaño, diacrilato de diestearilestaño, dilaurato de dibencilestaño, di-2-etilhexanoato de dibencilestaño, diestearato de dibencilestaño, dinaftenato de dibencilestaño, diacetato de dibencilestaño, diacrilato de dibencilestaño, trilaurato de fenilestaño, tri-2-etilhexanoato de fenilestaño, trinaftenato de fenilestaño, triacetato de fenilestaño, triacrilato de fenilestaño, trilaurato de n-butilestaño, tri-2-etilhexanoato de n-butilestaño, trinaftenato de n-butilestaño, triacetato de n-butilestaño, triacrilato de n-butilestaño, trilaurato de terc-butilestaño, tri-2-etilhexanoato de terc-butilestaño, trinaftenato de terc-butilestaño, triacetato de terc-butilestaño, triacrilato de terc-butilestaño, trilaurato de isobutilestaño, tri-2-etilhexanoato de isobutilestaño, trinaftenato de isobutilestaño, triacetato de isobutilestaño, triacrilato de isobutilestaño, trilaurato de isopropilestaño, tri-2-etilhexanoato de isopropilestaño, trinaftenato de isopropilestaño, triacetato de isopropilestaño, triacrilato de isopropilestaño, trilaurato de hexilestaño, tri-2-etilhexanoato de hexilestaño, trinaftenato de hexilestaño, triacetato de hexilestaño, triacrilato de hexilestaño, trilaurato de octilestaño, tri-2-etilhexanoato de octilestaño, trinaftenato de octilestaño, triacetato de octilestaño, triacrilato de octilestaño, trilaurato de 2-etilhexilestaño, tri-2-etilhexanoato de 2-etilhexilestaño, trinaftenato de 2-etilhexilestaño, triacetato de 2-etilhexilestaño, triacrilato de 2-etilhexilestaño, trilaurato de estearilestaño, tri-2-etilhexanoato de estearilestaño, trinaftenato de estearilestaño, triacetato de estearilestaño, triacrilato de estearilestaño, trilaurato de bencilestaño, tri-2-etilhexanoato de bencilestaño, trinaftenato de bencilestaño, triacetato de bencilestaño y triacrilato de bencilestaño.

En una o más realizaciones, los ester-carboxilatos de hidrocarbilmetal se pueden representar mediante la fórmula (5) $R^2_m M^3 (OCO-R^3-CO(O)R^2)_{4-m}$, donde cada R^2 es de forma individual un grupo orgánico monovalente que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, R^3 es un grupo orgánico divalente, M^3 representa un átomo de estaño, un átomo de silicio o un átomo de germanio y m representa un número entero de 0 a 2.

Los carboxilatos de éster de hidrocarbilmetal ilustrativos incluyen bis(metilmaleato) de difenilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de difenilestaño, bis(octilmaleato) de difenilestaño, bis(bencilmaleato) de difenilestaño, bis(metilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(octilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(bencilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(metilmaleato) de di-t-butilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de di-t-butilestaño, bis(octilmaleato) de di-t-butilestaño, bis(bencilmaleato) de diisobutilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de diisobutilestaño, bis(octilmaleato) de diisobutilestaño, bis(bencilmaleato) de diisobutilestaño, bis(metilmaleato) de diisopropilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de diisopropilestaño, bis(octilmaleato) de diisopropilestaño, bis(bencilmaleato) de diisopropilestaño, bis(metilmaleato) de dihexilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de dihexilestaño, bis(octilmaleato) de dihexilestaño, bis(bencilmaleato) de dihexilestaño, bis(metilmaleato) de di-2-etilhexilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de di-2-etilhexilestaño, bis(octilmaleato) de di-2-etilhexilestaño, bis(bencilmaleato) de di-2-etilhexilestaño, bis(metilmaleato) de dioctilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de dioctilestaño, bis(octilmaleato) de dioctilestaño, bis(bencilmaleato) de dioctilestaño, bis(metilmaleato) de diestearilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de diestearilestaño, bis(octilmaleato) de diestearilestaño, bis(bencilmaleato) de diestearilestaño, bis(metilmaleato) de dibencilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de dibencilestaño, bis(octilmaleato) de dibencilestaño, bis(bencilmaleato) de dibencilestaño, bis(metiladipato) de difenilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de difenilestaño, bis(octiladipato) de difenilestaño, bis(benciladipato) de difenilestaño, bis(metiladipato) de di-n-

butilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de di-n-butilestaño, bis(octiladipato) de di-n-butilestaño, bis(benciladipato) de di-n-butilestaño, bis(metiladipato) de di-t-butilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de di-t-butilestaño, bis(octiladipato) de di-t-butilestaño, bis(benciladipato) de di-t-butilestaño, bis(metiladipato) de diisobutilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de diisobutilestaño, bis(octiladipato) de diisobutilestaño, bis(benciladipato) diisobutilestaño, bis(metiladipato) de diisopropilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de diisopropilestaño, bis(octiladipato) de diisopropilestaño, bis(benciladipato) de diisopropilestaño, bis(metiladipato) de dihexilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de dihexilestaño, bis(metiladipato) de dihexilestaño, bis(benciladipato) de dihexilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de di-2-etilhexilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de di-2-etilhexilestaño, bis(octiladipato) de di-2-etilhexilestaño, bis(benciladipato) de di-2-etilhexilestaño, bis(metiladipato) de dioctilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de dioctilestaño, bis(octiladipato) de dioctilestaño, bis(benciladipato) de dioctilestaño, bis(metiladipato) de diestearilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de diestearilestaño, bis(octiladipato) de diestearilestaño, bis(benciladipato) de diestearilestaño, bis(metiladipato) de dibencilestaño, bis(2-etilhexiladipato) de dibencilestaño, bis(octiladipato) de dibencilestaño y bis(benciladipato) de dibencilestaño.

La cantidad del agente de cofuncionalización que se puede añadir a la mezcla de polimerización puede depender de diversos factores, incluidos el tipo y la cantidad de catalizador utilizado para iniciar la polimerización y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, en donde el polímero reactivo se prepara empleando un catalizador basado en lantánido, la cantidad del agente de cofuncionalización empleado se puede describir con referencia al metal lantánido del compuesto de lantánido. Por ejemplo, la relación molar del agente de cofuncionalización al metal lantánido puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, en otras realizaciones de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 150:1 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 100:1. En una o más realizaciones, la relación molar del agente de cofuncionalización al compuesto de nitrilo heterocíclico puede ser de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 1:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,8:1 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 0,6:1.

En una o más realizaciones, se puede hacer reaccionar el compuesto de nitrilo heterocíclico (y, de forma opcional, el agente de cofuncionalización) con el polímero reactivo después de lograr una conversión de monómero deseada pero antes la mezcla de polimerización se enfría por inmersión con un agente de enfriamiento por inmersión. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo heterocíclico y el polímero reactivo puede producirse en el transcurso de 30 minutos, en otras realizaciones en el transcurso de 5 minutos y, en otras realizaciones, en el transcurso de un minuto después de alcanzar la temperatura máxima de polimerización. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo heterocíclico y el polímero reactivo se puede producir una vez alcanzada la temperatura máxima de polimerización. En otras realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo heterocíclico y el polímero reactivo se puede producir después de haberse almacenado el polímero reactivo. En una o más realizaciones, el almacenamiento del polímero reactivo se produce a temperatura ambiente o inferior a esta en atmósfera inerte. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo heterocíclico y el polímero reactivo puede tener lugar a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 150°C y, en otras realizaciones, de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C. El tiempo requerido para completar la reacción entre el compuesto de nitrilo heterocíclico y el polímero reactivo depende de diversos factores tales como el tipo y la cantidad de catalizador utilizado para preparar el polímero reactivo, el tipo y la cantidad de compuesto de nitrilo heterocíclico, así como la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de funcionalización. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo heterocíclico y el polímero reactivo se puede llevar a cabo durante un período de aproximadamente 10 a 60 minutos.

En una o más realizaciones, después de que se haya conseguido o completado la reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo heterocíclico (y, de forma opcional, el agente de cofuncionalización), se puede añadir un agente de enfriamiento por inmersión a la mezcla de polimerización para inactivar cualquier cadena de polímero reactivo residual y el catalizador o componentes del catalizador. El agente de enfriamiento por inmersión puede incluir un compuesto prótico, lo que incluye, aunque no de forma limitativa, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua o una mezcla de los mismos. Se puede añadir un antioxidante tal como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol con la adición del agente de enfriamiento por inmersión, antes o después de ésta. La cantidad del antioxidante empleado puede estar en el intervalo del 0,2% al 1% en peso del producto de polímero.

Cuando la mezcla de polimerización se ha enfriado por inmersión, el producto polimérico se puede recuperar de la mezcla de polimerización utilizando procedimientos convencionales de eliminación de disolvente y secado conocidos en la técnica. El polímero se puede recuperar, por ejemplo, sometiendo el cemento polimérico a eliminación de disolvente mediante vapor, seguido de secado de los trozos de polímero resultantes en un túnel de aire caliente. De forma alternativa, el polímero se puede recuperar mediante secado directo del cemento polimérico en un tambor de secado. El contenido de las sustancias volátiles en el polímero seco puede ser inferior al 1% y, en otras realizaciones, inferior al 0,5% en peso del polímero.

Aunque se cree que el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo heterocíclico (y, de forma opcional, el agente de cofuncionalización) reaccionan produciendo polímeros funcionalizados novedosos, no se conoce con ningún alto grado de certeza la estructura química exacta del polímero funcionalizado producido en cada realización, especialmente debido a que la estructura guarda relación con el residuo transmitido al extremo de la cadena de polímero por parte del compuesto de nitrilo heterocíclico. De hecho, se cree que la estructura del polímero funcionalizado puede depender de diversos factores tales como las condiciones empleadas para preparar el

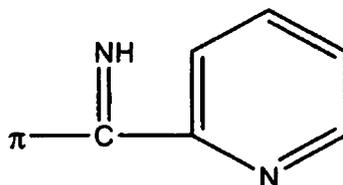
polímero reactivo (por ejemplo, el tipo y la cantidad del catalizador o iniciador) y las condiciones empleadas para hacer reaccionar el compuesto de nitrilo heterocíclico (y, de forma opcional, el agente de cofuncionalización) con el polímero reactivo (por ejemplo, los tipos y cantidades de compuesto de nitrilo heterocíclico y el agente de cofuncionalización).

- 5 En una o más realizaciones, uno de los productos resultantes de la reacción entre el compuesto de nitrilo heterocíclico y el polímero reactivo puede ser un polímero funcionalizado definido por una de las fórmulas:



donde π es una cadena de polímero y θ es un grupo heterocíclico como se ha definido anteriormente y R es un grupo orgánico divalente como se ha definido anteriormente.

- 10 Por ejemplo, se cree que al menos uno de los productos de reacción entre un polímero reactivo y el 2-piridincarbonitrilo es un polímero funcionalizado que se puede definir mediante la fórmula:



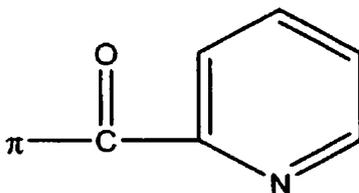
donde π es una cadena de polímero como, por ejemplo, una cadena larga *cis*-1,4-polibutadieno.

- 15 Se cree que los polímeros funcionalizados descritos por las fórmulas anteriores, al ser expuestos a la humedad, se pueden transformar en polímeros funcionalizados que tienen una estructura de tipo cetona y se pueden definir mediante una de las fórmulas:



donde π es una cadena de polímero y θ es un grupo heterocíclico como se ha definido anteriormente y R es un grupo orgánico divalente como se ha definido anteriormente.

- 20 Por ejemplo, se cree que uno de los productos de reacción de 2-piridincarbonitrilo y un polímero reactivo se transforma en una estructura cetónica que se puede definir por la fórmula:



donde π es una cadena de polímero como, por ejemplo, una cadena larga *cis*-1,4-polibutadieno.

- 25 En una o más realizaciones, la cadena de polímero (π) contiene alguna insaturación. En estas o en otras realizaciones, la cadena de polímero es vulcanizable. En una o más realizaciones, la cadena de polímero (π) puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) que es inferior a 0°C , en otras realizaciones inferior a -20°C y, en otras realizaciones, inferior a -30°C . En una realización, los polímeros pueden presentar una única temperatura de transición vítrea.

- 30 La cadena de polímero (por ejemplo, $\pi\theta$), preparada según la presente invención es de tipo *cis*-1,4-polidienos con un contenido en enlaces *cis*-1,4 (que puede denominarse contenido métrico) que es superior al 60%, en otras realizaciones superior a aproximadamente el 75%, en otras realizaciones superior a aproximadamente el 90% y, en otras realizaciones, superior a aproximadamente el 95%. Asimismo, dichos polímeros pueden tener una cantidad de enlaces 1,2 inferior a aproximadamente el 7%, en otras realizaciones inferior al 5%, en otras realizaciones inferior al 2% y, en otras realizaciones, inferior al 1%. La cantidad de enlaces *cis*-1,4 y 1,2 se puede determinar mediante espectroscopía de infrarrojo. El peso molecular promedio en número (M_n) de dichos polímeros puede ser de
- 35

aproximadamente 1.000 a aproximadamente 1.000.000, en otras realizaciones de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000, en otras realizaciones de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 150.000 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 120.000, determinado utilizando cromatografía de permeación en gel (CPG) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La polidispersidad (M_w/M_n) de dichos polímeros puede ser de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,0 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0.

En realizaciones específicas, la cadena polimérica (por ejemplo, π) está constituida por copolímeros de butadieno, estireno y, de forma opcional, isopreno. Estos pueden incluir copolímeros al azar. En otras realizaciones, los polímeros son copolímeros en bloques de polibutadieno, poliestireno y, de forma opcional, poliisopreno. En realizaciones específicas, los polímeros son hidrogenados o parcialmente hidrogenados.

De forma ventajosa, los polímeros funcionalizados de la presente invención presentan una resistencia a la fluencia en frío mejorada y proporcionan productos de vulcanización que presentan una menor histéresis. Los polímeros funcionalizados son especialmente útiles en la preparación de componentes para neumáticos. Dichos componentes para neumáticos se pueden preparar utilizando los polímeros funcionalizados solos o junto con otros polímeros de caucho (es decir, polímeros que se pueden vulcanizar para formar composiciones que poseen propiedades elastoméricas). Otros polímeros de caucho que se pueden utilizar incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos se obtienen de forma típica a partir de la polimerización de monómeros de dieno conjugado. Dichos monómeros de dieno conjugado se pueden copolimerizar con otros monómeros tales como monómeros aromáticos sustituidos con vinilo. Otros polímeros de caucho se pueden obtener mediante la polimerización de etileno con una o más α -olefinas y, de forma opcional, con uno o más monómeros de dieno.

Polímeros de caucho útiles incluyen 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 de uretano, caucho de silicona, caucho de epíclorhidrina y mezclas de los mismos. Dichos elastómeros pueden tener innumerables estructuras macromoleculares, incluidas de forma lineal, ramificada y de estrella. Se pueden añadir también otros ingredientes que son utilizados de forma típica en la preparación de composiciones de caucho.

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

Se puede utilizar una multitud de agentes de curado del caucho (también llamados agentes de vulcanización), incluyendo sistemas de curado basados en azufre o en peróxido. Se describen agentes de curado en *Kirk-Othmer*, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, vol. 20, págs. 365-468, (3ª ed. 1982), especialmente Agentes Vulcanizantes y Materiales Auxiliares, págs. 390-402, así como en A.Y. Coran, Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE. AND ENGINEERING, (2ª ed. 1989), que se incorporan en la presente memoria como referencia. Los agentes de vulcanización se pueden utilizar solos o combinados.

Otros ingredientes que se pueden utilizar incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de la vulcanización prematura, coadyuvantes de procesamiento, óxido de cinc, resinas para aumentar la capacidad adhesiva, resinas reforzantes, ácidos grasos tales como ácido esteárico, agentes peptizantes y uno o más cauchos adicionales.

Dichas composiciones de caucho son útiles para formar componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, subbandas de rodadura, paredes laterales negras, capas del cuerpo del neumático, materiales de relleno y similares. Preferiblemente, los polímeros funcionales se emplean en formulaciones de bandas de rodadura y de paredes laterales. En una o más realizaciones, dichas formulaciones para bandas de rodadura pueden incluir de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 100% en peso, en otras realizaciones de aproximadamente un 35% a aproximadamente un 90% en peso y, en otras realizaciones, de aproximadamente un 50% a un 80% en peso del polímero funcionalizado con respecto al peso total del caucho en la formulación.

En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable se puede preparar formando una mezcla maestra inicial que incluye el componente de caucho y carga (comprendiendo el componente de caucho de forma opcional el polímero funcionalizado de la presente invención). Esta mezcla maestra inicial se puede mezclar a una temperatura inicial de aproximadamente 25°C a aproximadamente 125°C con una temperatura de descarga de aproximadamente 135°C a aproximadamente 180°C. Para evitar la vulcanización prematura (también conocida como scorch), esta mezcla maestra inicial puede no contener agentes de vulcanización. Una vez procesada la mezcla maestra inicial, los agentes de vulcanización se pueden introducir y mezclar con la mezcla maestra inicial a temperaturas bajas en una etapa de mezclado final, que preferiblemente no inicia el proceso de vulcanización. De forma opcional, entre la etapa de mezclado de la mezcla maestra y la etapa de mezclado final pueden emplearse etapas de mezclado adicionales, a veces conocidas como de remolienda. Durante dichas remoliendas se pueden añadir diversos ingredientes, incluyendo el polímero funcionalizado de la presente invención. Las técnicas de

formación de la composición de caucho y los aditivos utilizados en dichas técnicas se conocen generalmente como se describe en *The Compounding and Vulcanization of Rubber, Rubber Technology* (2ª ed. 1973).

5 Las condiciones de mezclado y los procedimientos aplicables a las formulaciones para neumáticos rellenos de sílice también son bien conocidos y se describen en las patentes US-5.227.425, US-5.719.207, US-5.717.022 y en la patente europea n.º 890.606, que se incorporan en la presente memoria como referencia. En una o más realizaciones, si se emplea sílice como agente de carga (solo o en combinación con otras cargas), se puede añadir un agente de acoplamiento y/o de protección a la formulación de caucho durante el mezclado. Se describen agentes de acoplamiento y de protección útiles en las patentes US-3.842.111, 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-5.674.932, US-5.684.171, US-5.684.172, US-10 5.696.197, US-6.608.145, US-6.667.362, US-6.579.949, US-6.590.017, US-6.525.118, US-6.342.552 y US-6.683.135, que se incorporan en la presente memoria como referencia. En una realización, la mezcla maestra inicial se prepara incluyendo el polímero funcionalizado de la presente invención y sílice prácticamente en ausencia de agentes de acoplamiento y de protección.

15 Si se emplean las composiciones de caucho vulcanizable en la fabricación de neumáticos, dichas composiciones se pueden transformar en componentes de neumáticos de acuerdo con técnicas habituales de fabricación de neumáticos, incluidas las técnicas estándar de conformado, moldeo y curado del caucho. De forma típica, la vulcanización se lleva a cabo calentando la composición vulcanizable en un molde; por ejemplo, se puede calentar a una temperatura de aproximadamente 140 a aproximadamente 180°C. Las composiciones de caucho curado o reticulado se pueden denominar vulcanizados, que generalmente contienen redes poliméricas tridimensionales termoendurecidas. El resto de ingredientes, tales como los coadyuvantes de procesamiento y las cargas se pueden dispersar de manera uniforme por toda la red vulcanizada. Los neumáticos se pueden fabricar como se describe en las patentes US-5.866.171, US-5.876.527, US-5.931.211 y US-5.971.046, que se incorporan en la presente memoria como referencia.

25 Los siguientes ejemplos fueron preparados y probados con el fin de demostrar la práctica de la presente invención. No obstante, dichos ejemplos no deben ser vistos como limitativos del ámbito de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

Ejemplos

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

30 A un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 litros (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1.383 g de hexano y 3.083 g de butadieno al 20,6% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preformado mezclando 8,08 ml de metilaluminoxano (MAO) 4,32 M en tolueno, 1,83 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 0,65 ml de versatato de neodimio (NdV) 0,537 M en ciclohexano, 7,33 ml de hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) 1,0 M en hexano y 1,40 ml de cloruro de dietilaluminio (DEAC) 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se cargó en el reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó entonces a 65°C.

35 Cuarenta y cinco minutos después de añadir el catalizador la mezcla se polimerización se enfrió a temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor de secado. La viscosidad Mooney (ML₁₊₄) del polímero resultante se determinó que era de 26,5 a 100°C, medida utilizando un viscosímetro Monsanto Mooney con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Como se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), el peso molecular promedio en número (M_n) del polímero era 111.800, el peso molecular promedio en peso (M_w) 209.500 y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,87. El análisis espectroscópico de infrarrojos del polímero indicó una cantidad de enlaces cis-1,4 del 94,4%, una cantidad de enlaces trans-1,4 del 5,1% y una cantidad de enlaces 1,2 del 0,5%. La resistencia a la fluencia en frío del polímero se midió utilizando un medidor de plasticidad Scott. Se moldearon aproximadamente 2,6 g del polímero a 100°C durante 20 minutos en un botón cilíndrico con un diámetro de 15 mm y una altura de 12 mm. Después de enfriar a temperatura ambiente, se retiró el botón del molde y se colocó en un medidor de plasticidad Scott a temperatura ambiente. Se aplicó una carga de 49 Newtons (5 kg) a la muestra. Al cabo de 8 minutos, se midió el calibre residual (es decir, el espesor de la muestra) y se tomó como indicador de la resistencia de fluencia en frío del polímero. Generalmente, un valor de calibre residual alto indica una mejor resistencia a la fluencia en frío. Las propiedades del cis-1,4-polibutadieno no modificado se resumen en la Tabla 1.

50

Tabla 1. Propiedades físicas del cis-1,4-polibutadieno no modificado y modificado

Ejemplo n.º	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6 (comparativo)	Ejemplo (comparativo)
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con 2-PICN	modificado con PICN	modificado con PZCN	modificado con PhCN	mod. con CH ₃ CN
ML ₁₊₄	26,5	44,2	44,0	57,9	50,6	29,1	33,4
M _n	111.800	130.700	109.400	94.900	106.300	111.400	111.500
M _w	209.500	260.500	213.200	182.600	199.100	200.900	209.300
M _w /M _n	1,87	1,99	1,95	1,92	1,87	1,80	1,81
Calibre de fluencia en frío (mm en 8 min)	1,72	2,28	2,88	3,55	3,61	1,95	2,08
% cis-1,4	94,5	95,0	94,8	94,3	94,3	94,4	94,5
% trans-1,4	5,0	4,5	4,7	5,2	5,2	5,0	4,9
% 1,2-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6

Ejemplo 2. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno no modificado

A un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 litros (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1.631 g de hexano y 2.835 g de butadieno al 22,4% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preformado mezclando 6,10 ml de MAO 4,32 M en tolueno, 1,27 g de 1,3-butadieno al 22,4% en peso en hexano, 0,49 ml de NdV 0,537 M en ciclohexano, 5,53 ml de DIBAH 1,0 M en hexano y 1,05 ml de DEAC 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se añadió al reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó a 65°C. Setenta y dos minutos después de añadir el catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor de secado. Las propiedades del cis-1,4-polibutadieno no modificado resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 3. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 2-piridincarbonitrilo (2-PiCN)

A un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 litros (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1.670 g de hexano y 2.810 g de butadieno al 22,6% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preformado mezclando 7,35 ml de MAO 4,32 M en tolueno, 1,52 g de 1,3-butadieno al 22,6% en peso en hexano, 0,59 ml de NdV 0,537 M en ciclohexano, 6,67 ml de DIBAH 1,0 M en hexano y 1,27 ml de DEAC 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se añadió al reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó a 65°C. Sesenta minutos después de añadir el catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente.

Se transfirieron 425 g del cemento de polímero no modificado resultante (es decir, cemento de polímero pseudoviviente) del reactor a una botella purgada con nitrógeno y, a continuación, se añadieron 5,93 ml de 2-piridincarbonitrilo (2-PiCN) 0,442 M en tolueno. La botella se volteó durante 25 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. La mezcla de reacción se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 2-PiCN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 4. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 2-pirimidincarbonitrilo (PICN)

Se preparó cis-1,4-polibutadieno modificado con 2-pirimidincarbonitrilo (PICN) haciendo reaccionar 422 g del cemento de polímero pseudoviviente del Ejemplo 3 con 3,94 ml de PICN 0,779 M en tolueno. Las condiciones de reacción y el procedimiento de preparación del polímero fueron idénticos a los del Ejemplo 3. Las propiedades del cis-1,4-polibutadieno modificado con PICN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 5. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con pirazincarbonitrilo (PZCN)

Se preparó cis-1,4-polibutadieno modificado con pirazincarbonitrilo (PZCN) haciendo reaccionar 426 g del cemento de polímero pseudoviviente del Ejemplo 3 con 3,84 ml de PZCN 0,808 M en tolueno. Las condiciones de reacción y el procedimiento de preparación del polímero fueron idénticos a los del Ejemplo 3. Las propiedades del cis-1,4-polibutadieno modificado con PZCN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 6 (Ejemplo comparativo). Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con benzonitrilo (PhCN)

Se preparó cis-1,4-polibutadieno modificado con benzonitrilo (PhCN) haciendo reaccionar 423 g del cemento de polímero pseudoviviente del Ejemplo 3 con 4,03 ml de PhCN 0,676 M en tolueno. Las condiciones de reacción y el procedimiento de preparación del polímero fueron idénticos a los del Ejemplo 3. Las propiedades del cis-1,4-polibutadieno modificado con PhCN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo). Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con acetonitrilo (CH₃CN)

Se preparó cis-1,4-polibutadieno modificado con acetonitrilo (CH₃CN) haciendo reaccionar 437 g del cemento de polímero pseudoviviente del Ejemplo 3 con 5,00 ml de CH₃CN 0,539 M en tolueno. Las condiciones de reacción y el procedimiento de preparación del polímero fueron idénticos a los del Ejemplo 3. Las propiedades del cis-1,4-polibutadieno modificado con CH₃CN resultante se resumen en la Tabla 1.

En la Figura 1, se representa la resistencia a la fluencia en frío de las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado o no modificado sintetizadas en los Ejemplos 1-7 frente a la viscosidad Mooney del polímero. Los datos indican que, para la misma viscosidad Mooney del polímero, los polímeros modificados con 2-PiCN, PICN y PZCN muestran unos valores de calibre de fluencia en frío residuales mucho más altos y por lo tanto una resistencia a la fluencia en frío mucho mejor que el polímero no modificado. Por otra parte, tanto los polímeros modificados con PhCN y con CH₃CN no proporcionan una mejora o apenas proporcionan mejora en términos de resistencia a la fluencia en frío en comparación con el polímero no modificado.

Ejemplos 8-14. Evaluación de la formación de composiciones de cis-1,4-polibutadieno modificado con 2-PiCN, PICN, PZCN, PhCN y CH₃CN frente al cis-1,4-polibutadieno no modificado

Las muestras de cis-1,4-polibutadieno producidas en los Ejemplos 1-7 se evaluaron en un compuesto de caucho con relleno de negro de carbón. Las composiciones de los productos de vulcanización se presentan en la Tabla 2, en donde los números se expresan como partes en peso por cada cien partes de peso de caucho (pcc).

Tabla 2. Composiciones de productos de vulcanización de caucho preparadas a partir de cis-1,4-polibutadieno

Ingredientes	Cantidad (pcc)
Cis-1,4-polibutadienos	80
Poliisopreno	20
Negro de carbón	50
Aceite	10
Cera	2
Antioxidante	1
Ácido esteárico	2
Óxido de cinc	2,5
Aceleradores	1,3
Azufre	1,5
Total	170,3

- 5 La viscosidad Mooney (ML_{1+4}) del compuesto no curado se determinó a 130°C utilizando un viscosímetro de Alpha Technologies Mooney con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. La tracción en el punto de ruptura (T_b) y el alargamiento en el punto de ruptura (E_b) se determinaron según el método ASTM D412. Los datos correspondientes al efecto Payne ($\Delta G'$) y los datos de histéresis ($\tan\delta$) de los productos de vulcanización se obtuvieron a partir de un experimento de barrido de esfuerzo dinámico, que se llevó a cabo a 50°C y 15 Hz con un barrido de esfuerzo del 0,1% al 20%. $\Delta G'$ es la diferencia entre G' para un esfuerzo del 0,1% y G' para un esfuerzo del 20%. Las propiedades físicas de los productos de vulcanización se resumen en la Tabla 3 y en la Figura 2.
- 10

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

Ejemplo n.º	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Polímero utilizado	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con 2-PiCN	Modificado con PiCN	Modificado con PZCN	Modificado con PhCN	Modificado con CH ₃ CN
ML ₁₊₄	50,3	68,3	66,9	58,9	61,0	51,6	51,9
T _b a 23°C (MPa)	17,9	17,4	19,0	18,5	18,1	15,3	20,9
E _b a 23°C (%)	451	425	429	437	437	386	464
ΔG' (MPa)	1,95	1,83	1,16	1,23	1,30	1,77	1,91
tan δ a 50°C, esfuerzo del 3%	0,122	0,113	0,0877	0,0959	0,0965	0,118	0,120

Como se puede ver en la Tabla 3 y en la Figura 2, los polímeros modificados con 2-PiCN, PiCN y PZCN dan unos valores de $\tan\delta$ a 50°C inferiores que los correspondientes al polímero no modificado, lo que indica que la modificación con 2-PiCN, PiCN o PZCN reduce la histéresis. Los polímeros modificados con 2-PiCN, PiCN y PZCN también dan unos valores de $\Delta G'$ inferiores a los proporcionados por el polímero no modificado, lo que indica que el efecto Payne se ha reducido debido a una interacción más fuerte entre los polímeros modificados y el negro de carbón. En cambio, ni los polímeros modificados con PhCN ni los modificados con CH₃CN proporcionan reducción o apenas proporcionan reducción en la histéresis en comparación con el polímero no modificado.

Ejemplo 15. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno no modificado

Se introdujeron 2,4 kg de ciclohexano y 300 g de 1,3-butadieno en un reactor purgado con nitrógeno de 5 l. Como componentes del catalizador, se calentaron en el reactor a 50°C durante 30 minutos una solución de NdV en ciclohexano (0,09 mmol), una solución de MAO en tolueno (1,8 mmol), una solución de DIBAH en ciclohexano (4,3 mmol), una solución de DEAC en tolueno (0,18 mmol) y 1,3-butadieno (4,5 mmol) y la mezcla resultante se introdujo en el reactor. La polimerización se llevó a cabo a 80°C durante 60 min. La conversión de 1,3-butadieno fue de casi del 100%.

Se retiraron del reactor aproximadamente 200 g del cemento de polímero resultante y se enfriaron con una solución de metanol que contenía 1,5 g de 2,4-di-terc-butil-p-cresol. Se extrajo el disolvente del cemento de polímero mediante arrastre de vapor y se secó sobre un rodillo precalentado a 110°C. El cis-1,4-polibutadieno no modificado resultante tenía una viscosidad Mooney (ML₁₊₄, 100 °C) de 32 y un contenido en enlaces cis-1,4 de 95,3%.

Ejemplo 16. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 2-PiCN y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPMOS)

El resto del cemento de polímero preparado en el Ejemplo 15 se mantuvo en el reactor a una temperatura de 60°C y se añadió una solución de 2-PiCN preparado en tolueno (3,0 mmol) y se hizo reaccionar durante 30 min. A continuación, se añadió una solución de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPMOS) (0,6 mmol) y se hizo reaccionar durante 30 min. Después, se añadió una solución de metanol que contenía 1,5 g de 2,4-di-terc-butil-p-cresol para obtener 2,5 kg de un cemento de polímero modificado del cual se eliminó a continuación el disolvente mediante arrastre de vapor y secado sobre un rodillo precalentado a 110°C. El cis-1,4-polibutadieno modificado resultante tenía una viscosidad Mooney (ML₁₊₄, 100 °C) de 47 y un valor de fluencia en frío de 0,6 mg/min.

Los valores de fluencia en frío del polímero se determinaron del siguiente modo para los Ejemplos 16-21. El cis-1,4-polibutadieno modificado se mantuvo a una temperatura de 50°C y se extruyó a través de un orificio de 6,35 mm a una presión de 24,1 kPa. Al cabo de aproximadamente 10 minutos de extrusión (es decir, después de que la velocidad de extrusión alcanzara un valor constante), la cantidad extrudida (mg) del polímero se midió cada 30 min durante 90 min y su valor promedio se utilizó como el valor de fluencia en frío (mg/min) promedio.

Ejemplo 17. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 2-PiCN y bis(octilmaleato) de dioctilestaño (DOTBOM)

El cis-1,4-polibutadieno modificado se obtuvo del mismo modo que en los Ejemplos 15 y 16 salvo que se sustituyó el GPMOS por bis(octilmaleato) de dioctilestaño (DOTBOM) (0,15 mmol).

Antes de la modificación, el polímero tenía una viscosidad Mooney de 30 y un contenido en enlaces cis-1,4 del 94,8%. Después de la modificación, el polímero tenía una viscosidad Mooney de 45 y un valor de fluencia en frío de 0,8 mg/min.

Ejemplo 18. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 2-PiCN y 3-isocianatopropiltrióxido de silano (IPEOS)

El cis-1,4-polibutadieno modificado se obtuvo del mismo modo que en los Ejemplos 15 y 16 salvo que se sustituyó el GPMOS por 3-isocianatopropiltrióxido de silano (IPEOS).

Antes de la modificación, el polímero tenía una viscosidad Mooney de 33 y un contenido en enlaces cis-1,4 del 95,1%. Después de la modificación, el polímero tenía una viscosidad Mooney de 48 y un valor de fluencia en frío de 0,5 mg/min.

Ejemplo 19. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno no modificado

Se introdujeron 2,4 kg de ciclohexano y 300 g de 1,3-butadieno en un reactor purgado con nitrógeno de 5 l. Como componentes del catalizador, se calentaron en el reactor a 30°C durante 60 minutos una solución de NdV en ciclohexano (0,18 mmol), una solución de MAO en tolueno (1,8 mmol), una solución de DIBAH en ciclohexano (5,3 mmol), una solución de yoduro de trimetilsililo en tolueno (Me₃SiI (0,36 mmol) y 1,3-butadieno (4,5 mmol) y la mezcla resultante se introdujo en el reactor. La polimerización se llevó a cabo a 30°C durante 120 min. La conversión de 1,3-butadieno fue de casi del 100%.

Se retiraron del reactor aproximadamente 200 g del cemento de polímero resultante y se enfriaron con una solución de metanol que contenía 1,5 g de 2,4-di-terc-butil-p-cresol. Se extrajo el disolvente del cemento de polímero mediante arrastre de vapor y se secó sobre un rodillo precalentado a 110°C. El cis-1,4-polibutadieno no modificado resultante tenía una viscosidad Mooney (ML₁₊₄, 100 °C) de 22 y un contenido en enlaces cis-1,4 del 99,2%.

Ejemplo 20. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 2-PiCN y GPMOS

5 El resto del cemento de polímero preparado en el Ejemplo 19 se mantuvo en el reactor a una temperatura de 30°C y se añadió una solución de 2-PiCN en tolueno (6,0 mmol) y se hizo reaccionar durante 30 min. A continuación, se añadió una solución de GPMOS (0,6 mmol) y se hizo reaccionar durante 30 min. Después, se añadió una solución de metanol que contenía 1,5 g de 2,4-di-terc-butil-p-cresol obteniendo 2,5 kg de un cemento de polímero modificado del cual se eliminó a continuación el disolvente mediante arrastre de vapor y secado sobre un rodillo precalentado a 110°C. El cis-1,4-polibutadieno modificado resultante tenía una viscosidad Mooney (ML₁₊₄, 100 °C) de 56 y un valor de fluencia en frío de 0,4 mg/min.

Ejemplo 21. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con PiCN y tetracloruro de silicio (TCS)

10 El polímero de dieno conjugado modificado se obtuvo del mismo modo que en los Ejemplos 19 y 20 salvo que se sustituyó el GPMOS por tetracloruro de silicio (TCS).

Antes de la modificación, el polímero tenía una viscosidad Mooney de 23 y un contenido en enlaces cis-1,4 del 99,1%. Después de la modificación, el polímero tenía una viscosidad Mooney de 63 y un valor de fluencia en frío de 0,2 mg/min.

15 Ejemplo 22. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) no modificado (SBR no modificado) (no es según la invención)

A un reactor de 19 litros (5 galones) equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 5.320 g de hexano, 1.320 g de estireno al 33,0% en peso en hexano y 7.776 g de 1,3-butadieno al 22,4% en peso en hexano. Se introdujeron en el reactor 11,34 ml de n-butilitio 1,6 M en hexano y 3,74 ml de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano. El lote se calentó aplicando agua caliente a la camisa del reactor. Cuando la temperatura del lote alcanzó 50°C, se enfrió la camisa del reactor con agua fría. Noventa minutos después de añadir el catalizador, se transfirieron 402 g del cemento de polímero viviente resultante del reactor a una botella purgada con nitrógeno, se enfrió mediante la adición de 3 ml de isopropanol que contenía 0,3 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en tambor. La viscosidad Mooney (ML₁₊₄) del polímero a 100°C fue de 11,5, medida utilizando un viscosímetro Monsanto Mooney utilizando un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Como se pudo determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), el peso molecular promedio en número (M_n) del polímero era 120.300 g/mol, el peso molecular promedio en peso (M_w) 125.200 g/mol y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,04. El análisis de ¹H NMR del polímero indicó que el polímero tenía un contenido en estireno del 19,7% en peso y un grado de enlaces 1,2 (unidad butadieno) del 57,4%. Como se midió mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), el polímero tenía una temperatura de transición vítrea de -32°C. Las propiedades del SBR no modificado resultante se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades físicas del SBR no modificado y modificado

Ejemplo n.º	Ejemplo 22(*)	Ejemplo 23(*)	Ejemplo 24(*)	Ejemplo 25(*)	Ejemplo 26(*)
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con 2-PiCN	modificado con 4-PiCN	modificado con 2,4-PiDCN
ML ₁₊₄	13,9	49,5	23,1	20,6	48,0
M _n	120.300	185.500	135.500	138.100	180.400
M _w	125.200	194.800	161.200	162.400	238.600
M _w /M _n	1,04	1,05	1,19	1,18	1,32
Calibre de fluencia en frío (mm en 8 min)	2,37	3,11	2,83	2,94	4,00
% estireno	19,7	20,0	19,7	19,7	19,7
% 1,2	57,4	55,5	57,4	57,4	57,4
Tg (°C)	-32	-31	-32	-32	-32
(*) No es según la invención					

Ejemplo 23. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) no modificado (SBR no modificado) (no es según la invención)

35 A un reactor de 7,6 litros (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1.597 g de hexano, 399 g de estireno al 34,0% en peso en hexano y 2.440 g de 1,3-butadieno al 22,3% en peso en hexano. Se introdujeron

en el reactor 2,58 ml de n-butillitio 1,6 M en hexano y 0,85 ml de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano. El lote se calentó aplicando agua caliente a la camisa del reactor. Cuando la temperatura del lote alcanzó 55°C, se enfrió la chaqueta del reactor con agua fría. Dos horas después de la adición del catalizador, se retiró el cemento de polímero del reactor y se coaguló con 11 litros (3 galones) de isopropanol que contenía 7 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y se secó mediante tambor. Las propiedades del SBR no modificado resultante se resumen en la Tabla 4.

5 Ejemplo 24. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 2-piridincarbonitrilo (SBR modificado con 2-PiCN) (no es según la invención)

10 Se transfirieron 405 g del cemento de polímero viviente sintetizado en el Ejemplo 22 del reactor a una botella purgada con nitrógeno y, a continuación, se añadieron 0,88 ml de 2-piridincarbonitrilo (2-PiCN) 0,575 M en tolueno. La botella se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 50°C. El cemento de polímero resultante se coaguló añadiendo 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en tambor. Las propiedades del SBR modificado con 2-PiCN resultante se resumen en la Tabla 4.

Ejemplo 25. Síntesis de caucho de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 4-piridincarbonitrilo (SBR modificado con 4-PiCN) (no es según la invención)

15 Se preparó poli(estireno-co-butadieno) modificado con 4-piridincarbonitrilo (4-PiCN) haciendo reaccionar 406 g del cemento de polímero viviente del Ejemplo 22 con 1,16 ml de 4-PiCN 0,435 M en tolueno. Las condiciones de reacción y el procedimiento de preparación del polímero fueron idénticos a los del Ejemplo 24. Las propiedades del SBR modificado con 4-PiCN resultante se resumen en la Tabla 4.

20 Ejemplo 26. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 2,4-piridindicarbonitrilo (SBR modificado con 2,4-PiDCN) (no es según la invención)

Se preparó poli(estireno-co-butadieno) modificado con 2,4-piridindicarbonitrilo (2,4-PiDCN) haciendo reaccionar 401 g del cemento de polímero viviente del Ejemplo 22 con 1,88 ml de 2,4-PiDCN 0,266 M en tolueno. Las condiciones de reacción y el procedimiento de preparación del polímero fueron idénticos a los del Ejemplo 24. Las propiedades del SBR modificado con 2,4-PiDCN resultante se resumen en la Tabla 4.

25 En la Figura 3, se representa la resistencia a la fluencia en frío de las muestras de SBR modificado o no modificado sintetizadas en los Ejemplos 22-26 frente a la viscosidad Mooney del polímero. Los datos indican que, para la misma viscosidad Mooney del polímero, los polímeros modificados con 2-PiCN, 4-PiCN y 2,4-PiDCN muestran unos valores de calibre de fluencia en frío residuales mucho mayores y por lo tanto una resistencia a la fluencia en frío mucho mejor que el polímero no modificado.

30 Ejemplos 27-31 Evaluación de la formación de composición de SBR modificado con 2-PiCN, 4-PiCN y 2,4-PiDCN frente a SBR no modificado (no es según la invención)

Las muestras de SBR producidas en los Ejemplos 22-26 se evaluaron en un compuesto de caucho con relleno de negro de carbón. Las composiciones de los productos de vulcanización se presentan en la Tabla 5, en donde los números se expresan como partes en peso por cada cien partes en peso de caucho (pcc).

35 Tabla 5. Composiciones de productos de vulcanización de caucho preparados a partir de SBR

Ingrediente	Cantidad (pcc)
SBR	100
Negro de carbón	50
Aceite	10
Cera	2
Antioxidante	0,95
Óxido de cinc	2,5
Ácido esteárico	2
Aceleradores	1,3
Azufre	1,5
Total	170,25

- 5 La viscosidad Mooney (ML_{1+4}) del compuesto no curado se determinó a 100°C utilizando un viscosímetro de Alpha Technologies Mooney con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Las propiedades mecánicas bajo tracción de los productos de vulcanización se midieron utilizando el procedimiento estándar descrito en ASTM-D412. Los datos correspondientes al efecto Payne ($\Delta G'$) y los datos de histéresis ($\tan\delta$) de los productos de vulcanización se obtuvieron a partir de un experimento de barrido de esfuerzo dinámico, que se llevó a cabo a 60°C y 10 Hz con un barrido de esfuerzo del 0,25% al 15%. $\Delta G'$ es la diferencia entre G' para un esfuerzo del 0,25% y G' para un esfuerzo del 14%. Las propiedades físicas de los productos de vulcanización se resumen en la Tabla 6 y en la Figura 4.

Tabla 6. Propiedades físicas de los productos de vulcanización de caucho preparados a partir de SBR

Ejemplo n.º	Ejemplo 27(*)	Ejemplo 28(*)	Ejemplo 29(*)	Ejemplo 30(*)	Ejemplo 31(*)
Polímero utilizado	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con 2-PiCN	modificado con 4-PiCN	Modificado con 2,4-PiDCN
ML_{1+4}	40,9	89,1	56,7	53,4	69,0
T_b a 23°C (MPa)	19,7	17,6	20,6	21,2	19,8
E_b a 23°C (%)	445	529	405	427	386
$\Delta G'$ (MPa)	3,55	1,75	0,76	0,75	0,63
$\tan\delta$ a 60°C, esfuerzo del 5%	0,238	0,157	0,134	0,139	0,124
(*) No es según la invención					

- 10 Como se puede ver en la Tabla 6 y en la Figura 4, los polímeros de SBR modificados con 2-PiCN, 4-PiCN y 2,4-PiDCN dan unos valores de $\tan\delta$ a 60°C inferiores a los correspondientes al SBR no modificado, lo que indica que la modificación con 2-PiCN, 4-PiCN y 2,4-PiDCN reduce la histéresis. Los polímeros modificados con 2-PiCN, 4-PiCN y 2,4-PiDCN también dan unos valores de $\Delta G'$ inferiores a los proporcionados por SBR no modificado, lo que indica que el efecto Payne se ha reducido debido a la interacción entre los polímeros modificados y el negro de carbón.
- 15 El experto en la técnica entenderá como evidentes diversas modificaciones y cambios que no se apartan del ámbito y espíritu de la presente invención. La presente invención no queda limitada a las realizaciones ilustrativas expuestas en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un polímero de cis-1,4-polidieno funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:
 - (i) preparar un polímero reactivo que tiene un contenido en enlaces cis-1,4 que es superior al 60% y un extremo de cadena reactivo por polimerización de monómero de dieno conjugado con un sistema de catalizador basado en lantánido; y
 - (ii) hacer reaccionar el extremo de cadena reactivo del polímero con un compuesto de nitrilo heterocíclico.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de hacer reaccionar el polímero reactivo con un agente de cofuncionalización.
3. El método de las reivindicaciones 1-2, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se define mediante la fórmula $\theta-C\equiv N$ o $\theta-R-C\equiv N$, donde θ es un grupo heterocíclico y R es un grupo orgánico divalente.
4. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2-piridincarbonitrilo, 3-piridincarbonitrilo, 4-piridincarbonitrilo, pirazincarbonitrilo, 2-pirimidincarbonitrilo, 4-pirimidincarbonitrilo, 5-pirimidincarbonitrilo, 3-piridazincarbonitrilo, 4-piridazincarbonitrilo, N-metil-2-pirrolcarbonitrilo, N-metil-3-pirrolcarbonitrilo, N-metil-2-imidazolcarbonitrilo, N-metil-4-imidazolcarbonitrilo, N-metil-5-imidazolcarbonitrilo, N-metil-3-pirazolcarbonitrilo, N-metil-4-pirazolcarbonitrilo, N-metil-5-pirazolcarbonitrilo, N-metil-1,2,3-triazol-4-carbonitrilo, N-metil-1,2,3-triazol-5-carbonitrilo, N-metil-1,2,4-triazol-3-carbonitrilo, N-metil-1,2,4-triazol-5-carbonitrilo, 1,2,4-triazin-3-carbonitrilo, 1,2,4-triazin-5-carbonitrilo, 1,2,4-triazin-6-carbonitrilo, 1,3,5-triazincarbonitrilo, N-metil-2-pirrolin-2-carbonitrilo, N-metil-2-pirrolin-3-carbonitrilo, N-metil-2-pirrolin-4-carbonitrilo, N-metil-2-pirrolin-5-carbonitrilo, N-metil-3-pirrolin-2-carbonitrilo, N-metil-3-pirrolin-3-carbonitrilo, N-metil-2-imidazolin-2-carbonitrilo, N-metil-2-imidazolin-4-carbonitrilo, N-metil-2-imidazolin-5-carbonitrilo, N-metil-2-pirazolin-3-carbonitrilo, N-metil-2-pirazolin-4-carbonitrilo, N-metil-2-pirazolin-5-carbonitrilo, 2-quinolincarbonitrilo, 3-quinolincarbonitrilo, 4-quinolincarbonitrilo, 1-isoquinolincarbonitrilo, 3-isoquinolincarbonitrilo, 4-isoquinolincarbonitrilo, N-metilindol-2-carbonitrilo, N-metilindol-3-carbonitrilo, N-metilisoindol-1-carbonitrilo, N-metilisoindol-3-carbonitrilo, 1-indolizincarbonitrilo, 2-indolizincarbonitrilo, 3-indolizincarbonitrilo, 1-ftalazincarbonitrilo, 2-quinazolincarbonitrilo, 4-quinazolincarbonitrilo, 2-quinoxalincarbonitrilo, 3-cinolincarbonitrilo, 4-cinolincarbonitrilo, 1-metilindazol-3-carbonitrilo, 1,5-naftiridin-2-carbonitrilo, 1,5-naftiridin-3-carbonitrilo, 1,5-naftiridin-4-carbonitrilo, 1,8-naftiridin-2-carbonitrilo, 1,8-naftiridin-3-carbonitrilo, 1,8-naftiridin-4-carbonitrilo, 2-pteridincarbonitrilo, 4-pteridincarbonitrilo, 6-pteridincarbonitrilo, 7-pteridincarbonitrilo, 1-metilbenzimidazol-2-carbonitrilo, fenantridin-6-carbonitrilo, N-metil-2-purincarbonitrilo, N-metil-6-purincarbonitrilo, N-metil-8-purincarbonitrilo, N-metil- β -carbolin-1-carbonitrilo, N-metil- β -carbolin-3-carbonitrilo, N-metil- β -carbolin-4-carbonitrilo, 9-acridincarbonitrilo, 1,7-fenantrolin-2-carbonitrilo, 1,7-fenantrolin-3-carbonitrilo, 1,7-fenantrolin-4-carbonitrilo, 1,10-fenantrolin-2-carbonitrilo, 1,10-fenantrolin-3-carbonitrilo, 1,10-fenantrolin-4-carbonitrilo, 4,7-fenantrolin-1-carbonitrilo, 4,7-fenantrolin-2-carbonitrilo, 4,7-fenantrolin-3-carbonitrilo, 1-fenazincarbonitrilo, 2-fenazincarbonitrilo, 1-pirrolidincarbonitrilo y 1-piperidincarbonitrilo.
5. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2-furonitrilo, 3-furonitrilo 2-benzo[b]furanocarbonitrilo, 3-benzo[b]furanocarbonitrilo, isobenzo[b]furan-1-carbonitrilo, isobenzo[b]furan-3-carbonitrilo, nafto[2,3-b]furan-2-carbonitrilo y nafto[2,3-b]furan-3-carbonitrilo.
6. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2-tiofencarbonitrilo, 3-tiofencarbonitrilo, benzo[b]tiofen-2-carbonitrilo, benzo[b]tiofen-3-carbonitrilo, isobenzo[b]tiofen-1-carbonitrilo, isobenzo[b]tiofen-3-carbonitrilo, nafto[2,3-b]tiofen-2-carbonitrilo y nafto[2,3-b]tiofen-3-carbonitrilo.
7. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2-oxazolcarbonitrilo, 4-oxazolcarbonitrilo, 5-oxazolcarbonitrilo, 3-isoxazolcarbonitrilo, 4-isoxazolcarbonitrilo, 5-isoxazolcarbonitrilo, 2-tiazolcarbonitrilo, 4-tiazolcarbonitrilo, 5-tiazolcarbonitrilo, 3-isotiazolcarbonitrilo, 4-isotiazolcarbonitrilo, 5-isotiazolcarbonitrilo, 1,2,3-oxadiazol-4-carbonitrilo, 1,2,3-oxadiazol-5-carbonitrilo, 1,3,4-oxadiazol-2-carbonitrilo, 1,2,3-tiadiazol-4-carbonitrilo, 1,2,3-tiadiazol-5-carbonitrilo, 1,3,4-tiadiazol-2-carbonitrilo, 2-oxazolin-2-carbonitrilo, 2-oxazolin-4-carbonitrilo, 2-oxazolin-5-carbonitrilo, 3-isoxazolincarbonitrilo, 4-isoxazolincarbonitrilo, 5-isoxazolincarbonitrilo, 2-tiazolin-2-carbonitrilo, 2-tiazolin-4-carbonitrilo, 2-tiazolin-5-carbonitrilo, 3-isotiazolincarbonitrilo, 4-isotiazolincarbonitrilo, 5-isotiazolincarbonitrilo, benzotiazol-2-carbonitrilo y 4-morfolincarbonitrilo.
8. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2,3-piridindicarbonitrilo, 2,4-piridindicarbonitrilo, 2,5-piridindicarbonitrilo, 2,6-piridindicarbonitrilo, 3,4-piridindicarbonitrilo, 2,4-pirimidindicarbonitrilo, 2,5-pirimidindicarbonitrilo, 4,5-pirimidindicarbonitrilo, 4,6-pirimidindicarbonitrilo, 2,3-pirazindicarbonitrilo, 2,5-pirazindicarbonitrilo, 2,6-pirazindicarbonitrilo, 2,3-furandicarbonitrilo, 2,4-furandicarbonitrilo, 2,5-furandicarbonitrilo, 2,3-tiofendicarbonitrilo, 2,4-tiofendicarbonitrilo, 2,5-tiofendicarbonitrilo, N-metil-2,3-pirrolidicarbonitrilo, N-metil-2,4-pirrolidicarbonitrilo, N-metil-2,5-pirrolidicarbonitrilo, 1,3,5-triazin-2,4-dicarbonitrilo, 1,2,4-triazin-3,5-dicarbonitrilo, 1,2,4-triazin-3,6-dicarbonitrilo, 2,3,4-piridintricarbonitrilo, 2,3,5-piridintricarbonitrilo, 2,3,6-piridintricarbonitrilo, 2,4,5-piridintricarbonitrilo, 2,4,6-piridintricarbonitrilo, 3,4,5-

piridintricarbonitrilo, 2,4,5-pirimidintricarbonitrilo, 2,4,6-pirimidintricarbonitrilo, 4,5,6-pirimidintricarbonitrilo, pirazintricarbonitrilo, 2,3,4-furantricarbonitrilo, 2,3,5-furantricarbonitrilo, 2,3,4-tiofentricarbonitrilo, 2,3,5-tiofentricarbonitrilo, N-metil-2,3,4-pirroltricarbonitrilo, N-metil-2,3,5-pirroltricarbonitrilo, 1,3,5-triazin-2,4,6-tricarbonitrilo y 1,2,4-triazin-3,5,6-tricarbonitrilo.

5 9. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2-piridilacetónitrilo, 3-piridilacetónitrilo, 4-piridilacetónitrilo, pirazinilacetónitrilo, 2-pirimidinilacetónitrilo, 4-pirimidinilacetónitrilo, 5-pirimidinilacetónitrilo, 3-piridazinilacetónitrilo, 4-piridazinilacetónitrilo, N-metil-2-pirrolilacetónitrilo, N-metil-3-pirrolilacetónitrilo, N-metil-2-imidazolilacetónitrilo, N-metil-4-imidazolilacetónitrilo, N-metil-5-imidazolilacetónitrilo, N-metil-3-pirazolilacetónitrilo, N-metil-4-pirazolilacetónitrilo, N-metil-5-pirazolilacetónitrilo, 1,3,5-triazinilacetónitrilo, 2-quinolilacetónitrilo, 3-quinolilacetónitrilo, 4-quinolilacetónitrilo, 1-isoquinolilacetónitrilo, 3-isoquinolilacetónitrilo, 4-isoquinolilacetónitrilo, 1-indolizililacetónitrilo, 2-indolizililacetónitrilo, 3-indolizililacetónitrilo, 1-ftalazinilacetónitrilo, 2-quinazolinilacetónitrilo, 4-quinazolinilacetónitrilo, 2-quinoxalinilacetónitrilo, 3-cinolinilacetónitrilo, 4-cinolinilacetónitrilo, 2-pteridinililacetónitrilo, 4-pteridinililacetónitrilo, 6-pteridinililacetónitrilo, 7-pteridinililacetónitrilo, 6-fenantridinililacetónitrilo, N-metil-2-purinililacetónitrilo, N-metil-6-purinililacetónitrilo, N-metil-8-purinililacetónitrilo, 9-acridinililacetónitrilo, 1,7-fenantrolin-2-ilacetónitrilo, 1,7-fenantrolin-3-ilacetónitrilo, 1,7-fenantrolin-4-ilacetónitrilo, 1,10-fenantrolin-2-ilacetónitrilo, 1,10-fenantrolin-3-ilacetónitrilo, 1,10-fenantrolin-4-ilacetónitrilo, 4,7-fenantrolin-1-ilacetónitrilo, 4,7-fenantrolin-2-ilacetónitrilo, 4,7-fenantrolin-3-ilacetónitrilo, 1-fenazinililacetónitrilo, 2-fenazinililacetónitrilo, pirrolidinoacetónitrilo y piperidinoacetónitrilo.

10. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2-furililacetónitrilo, 3-furililacetónitrilo, 2-benzo[b]furililacetónitrilo, 3-benzo[b]furililacetónitrilo, 1-isobenzo[b]furililacetónitrilo, 3-isobenzo[b]furililacetónitrilo, 2-nafto[2,3-b]furililacetónitrilo y 3-nafto[2,3-b]furililacetónitrilo.

11. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2-tienililacetónitrilo, 3-tienililacetónitrilo, 2-benzo[b]tienililacetónitrilo, 3-benzo[b]tienililacetónitrilo, 1-isobenzo[b]tienililacetónitrilo, 3-isobenzo[b]tienililacetónitrilo, 2-nafto[2,3-b]tienililacetónitrilo y 3-nafto[2,3-b]tienililacetónitrilo.

12. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2-oxazolililacetónitrilo, 4-oxazolililacetónitrilo, 5-oxazolililacetónitrilo, 3-isoxazolililacetónitrilo, 4-isoxazolililacetónitrilo, 5-isoxazolililacetónitrilo, 2-tiazolililacetónitrilo, 4-tiazolililacetónitrilo, 5-tiazolililacetónitrilo, 3-isotiazolililacetónitrilo, 4-isotiazolililacetónitrilo, 5-isotiazolililacetónitrilo, 3-isoxazolinililacetónitrilo, 4-isoxazolinililacetónitrilo, 5-isoxazolinililacetónitrilo, 3-isotiazolinililacetónitrilo, 4-isotiazolinililacetónitrilo, 5-isotiazolinililacetónitrilo, 2-benzotiazolililacetónitrilo y morfolinoacetónitrilo.

13. El método de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto de nitrilo heterocíclico se selecciona del grupo que consiste en 2,3-piridindiacetonitrilo, 2,4-piridindiacetonitrilo, 2,5-piridindiacetonitrilo, 2,6-piridindiacetonitrilo, 3,4-piridindiacetonitrilo, 2,4-pirimidindiacetonitrilo, 2,5-pirimidindiacetonitrilo, 4,5-pirimidindiacetonitrilo, 4,6-pirimidindiacetonitrilo, 2,3-pirazindiacetonitrilo, 2,5-pirazindiacetonitrilo, 2,6-pirazindiacetonitrilo, 2,3-furandiacetonitrilo, 2,4-furandiacetonitrilo, 2,5-furandiacetonitrilo, 2,3-tiofendiacetonitrilo, 2,4-tiofendiacetonitrilo, 2,5-tiofendiacetonitrilo, N-metil-2,3-pirrolidiacetonitrilo, N-metil-2,4-pirrolidiacetonitrilo, N-metil-2,5-pirrolidiacetonitrilo, 1,3,5-triazin-2,4-diacetonitrilo, 1,2,4-triazin-3,5-diacetonitrilo, 1,2,4-triazin-3,6-diacetonitrilo, 2,3,4-piridinriacetónitrilo, 2,3,5-piridinriacetónitrilo, 2,3,6-piridinriacetónitrilo, 2,4,5-piridinriacetónitrilo, 2,4,6-piridinriacetónitrilo, 3,4,5-piridinriacetónitrilo, 2,4,5-pirimidinriacetónitrilo, 2,4,6-pirimidinriacetónitrilo, 4,5,6-pirimidinriacetónitrilo, pirazinriacetónitrilo, 2,3,4-furanriacetónitrilo, 2,3,5-furanriacetónitrilo, 2,3,4-tiofentriacetónitrilo, 2,3,5-tiofentriacetónitrilo, N-metil-2,3,4-pirroltriacetónitrilo, N-metil-2,3,5-pirroltriacetónitrilo, 1,3,5-triazin-2,4,6-triacetonitrilo y 1,2,4-triazin-3,5,6-triacetonitrilo.

14. Un polímero funcionalizado definido por al menos una de las fórmulas:



donde π es una cadena de polímero cis-1,4-polidieno que tiene un contenido de enlaces cis-1,4 que es superior al 60%, θ es un grupo heterocíclico y R es un grupo orgánico divalente.

Fig 1.

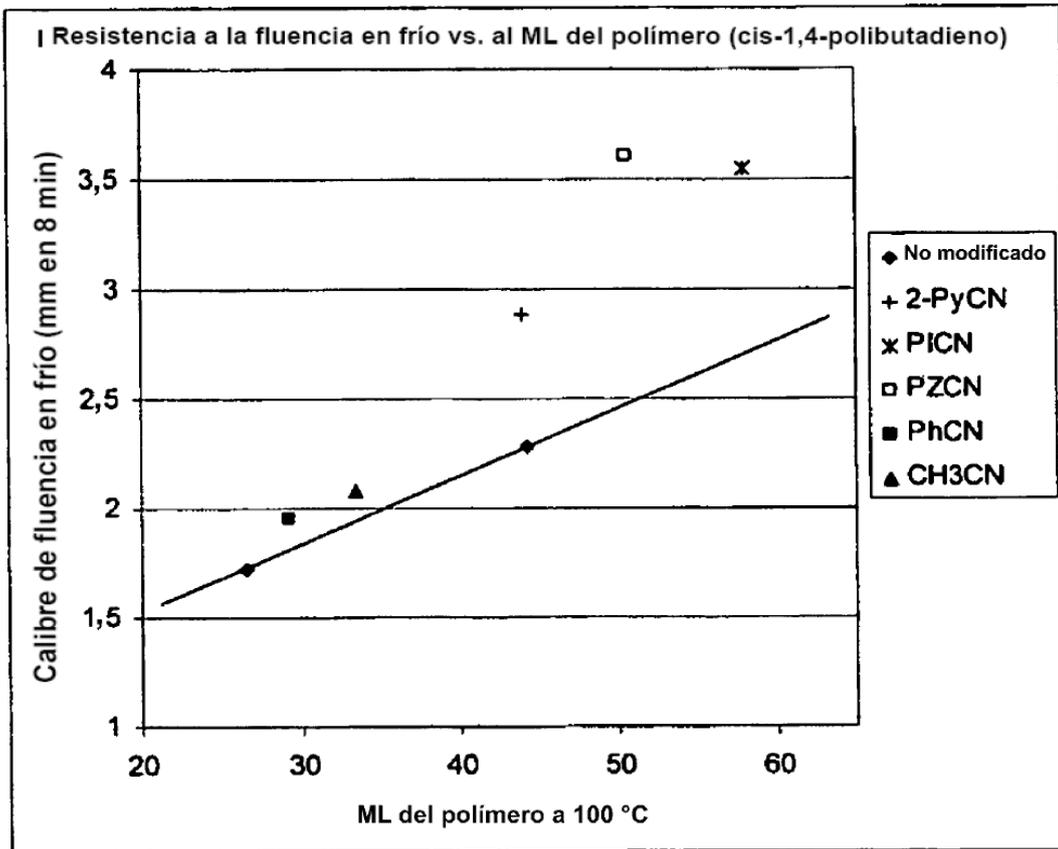


Fig 2.

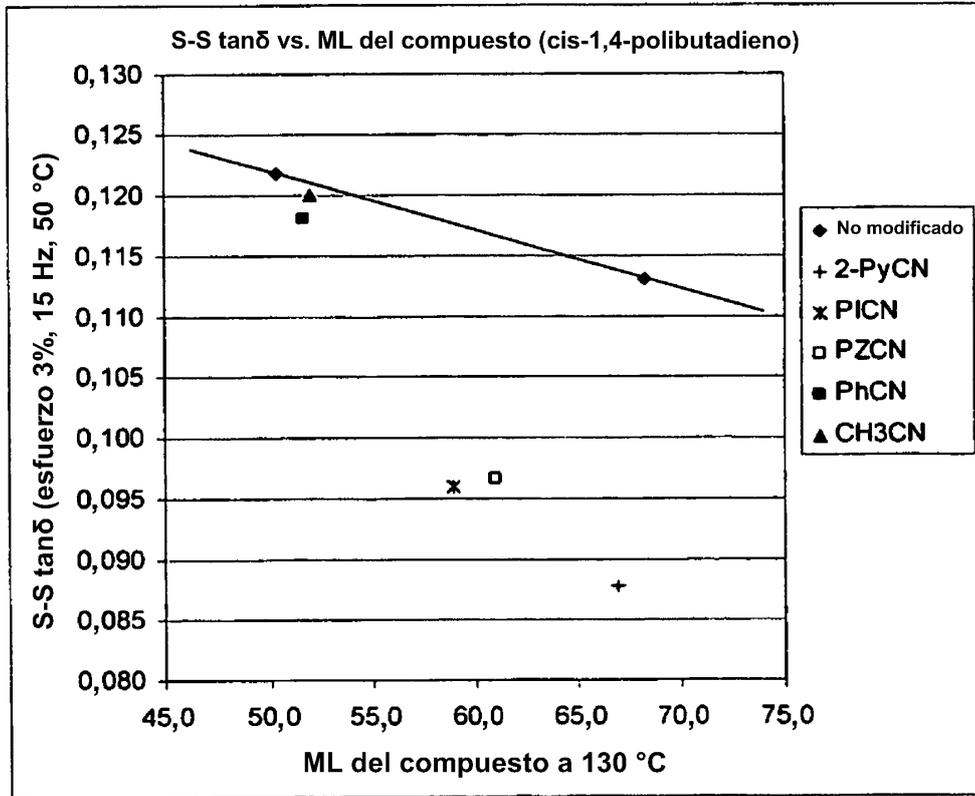


Fig 3.

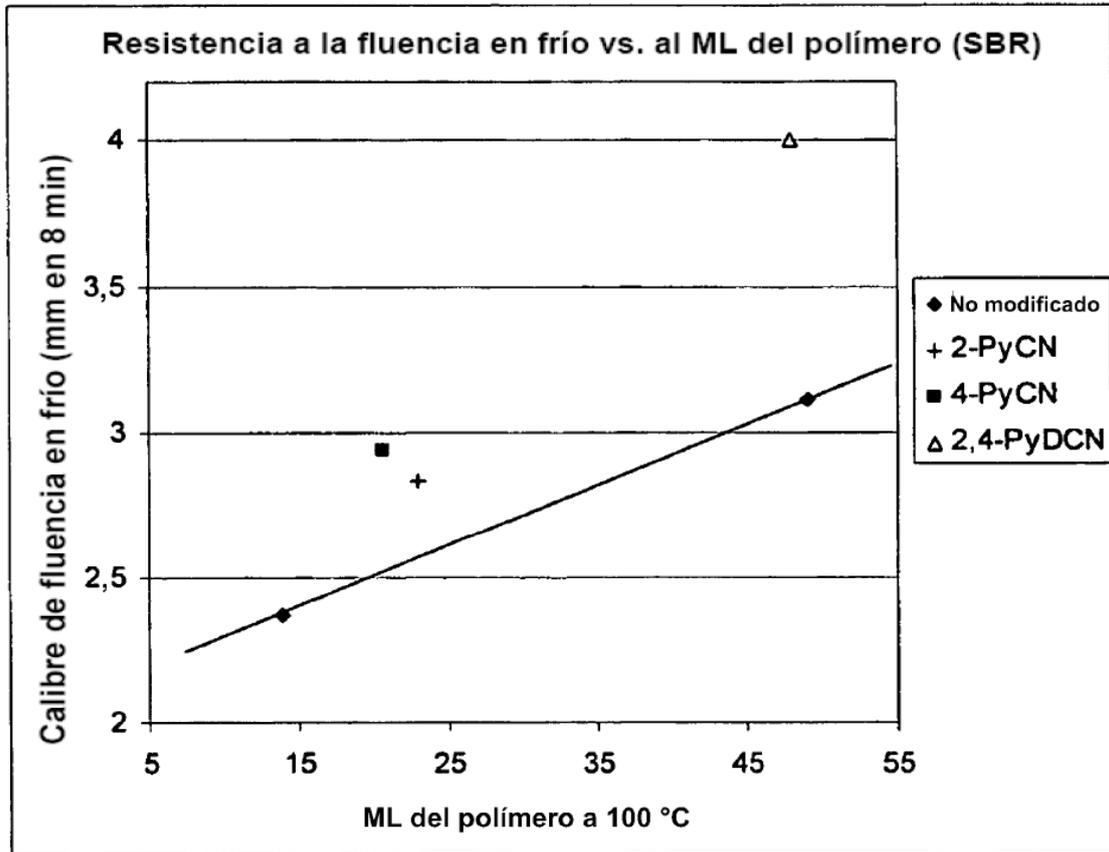


Fig 4.

