

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 474**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/16** (2006.01)  
**C08L 9/06** (2006.01)  
**C08F 36/04** (2006.01)  
**C08C 19/44** (2006.01)  
**C08F 4/46** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08F 212/08** (2006.01)  
**C08F 4/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12813192 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2791231**

54 Título: **Iniciadores de polimerización aniónicos multivalentes estabilizados y métodos para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

**15.12.2011 US 201161576043 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YAN, YUAN-YONG**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 582 474 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

Iniciadores de polimerización aniónicos multivalentes estabilizados y métodos para la preparación de los mismos

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional US-61/576,043, que se incorpora como referencia en la presente memoria.

5 **Campo de la invención**

Las realizaciones de la invención se refieren a soluciones estabilizadas de iniciadores de la polimerización aniónicos multivalentes y métodos para preparar estas soluciones estabilizadas. Otras realizaciones se refieren a métodos de polimerización que emplean soluciones estabilizadas de iniciadores de polimerización aniónicos multivalentes.

**Antecedentes de la invención**

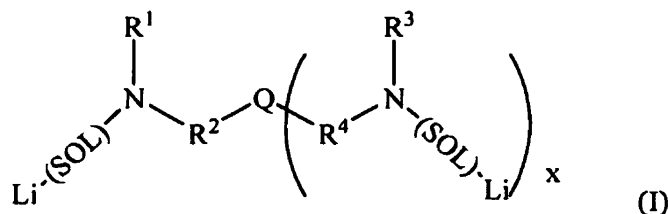
10 Se han utilizado técnicas de polimerización aniónica para sintetizar polímeros útiles en la fabricación de componentes de neumáticos. Como es conocido en la técnica, pueden utilizarse determinados iniciadores que transfiere un grupo funcional a la “cabeza” del polímero. Además, pueden utilizarse determinados agentes de terminación que transfieran un grupo funcional a la “cola” de los polímeros. Se cree que estos grupos funcionales tienen un impacto beneficioso en el comportamiento de los polímeros. Por ejemplo, determinados grupos funcionales pueden dar una histéresis más baja  
15 en los productos de vulcanización de caucho reforzados preparados utilizando los polímeros funcionalizados.

Los polímeros lineales telequéricos incluyen un grupo funcional en cada extremo terminal del polímero (es decir, en la cabeza y en la cola del polímero). Se cree que los polímeros ofrecen ventajas derivadas de la presencia de un grupo funcional en cada extremo terminal. Estos polímeros telequéricos se han sintetizado en general mediante una  
20 de dos rutas. En primer lugar, puede emplearse un iniciador funcional para iniciar la polimerización seguida por el uso de un terminador funcional. Aun cuando la capacidad de transmitir un grupo funcional a la cola de un polímero a través del uso de un terminador funcional es en general eficiente, se experimentan con frecuencia dificultades cuando se emplean iniciadores funcionales, observándose por tanto con frecuencia una reducción de los rendimientos de polímeros telequéricos cuando se aplica esta técnica. Una segunda técnica incluye el uso de  
25 iniciadores divalentes como los compuestos dilitio. Estos iniciadores pueden producir polímeros diactivos que pueden terminarse con terminadores funcionales para producir polímeros telequéricos. Con respecto a estos últimos, la capacidad de producir un polímero lineal, de alto peso molecular con una distribución estrecha de pesos moleculares ha demostrado no ser problemática. Se cree que los átomos de litio de los iniciadores dilitio tienden a agregar, lo que tiene un efecto perjudicial sobre la polimerización. Para paliar estos problemas, la US-2009/0326176 propone el uso de iniciadores litados multifuncionales que contienen amina para producir polímeros diactivos.

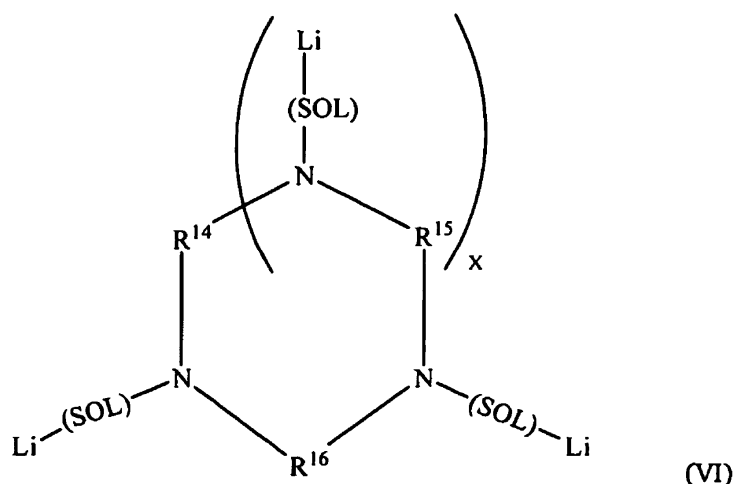
30 Aun cuando los iniciadores litados multifuncionales que contienen amina han demostrado ser útiles y haber resuelto muchos de los problemas asociados con iniciadores litados multivalentes anteriores, siguen deseándose iniciadores litados multivalentes que sean estables en disolventes alifáticos y/o cicloalifáticos y que sigan siendo estables durante las polimerizaciones, incluyendo polimerizaciones continuas y polimerizaciones llevadas a cabo a temperaturas más elevadas.

**Sumario de la invención**

35 Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan una solución iniciadora estabilizada que comprende: un iniciador de cadena extendida definido por la Fórmula I

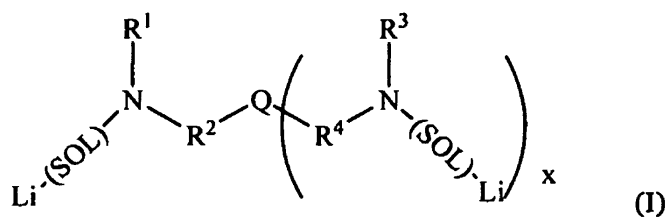


40 donde SOL es un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, y Si o (b) un grupo orgánico multivalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> son cada uno de ellos de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, o un iniciador de cadena extendida definido mediante la Fórmula VI

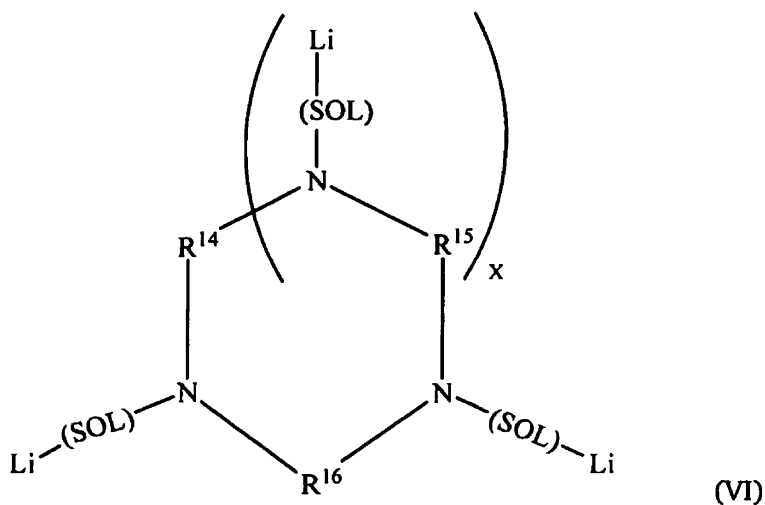


donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, y R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, y R<sup>16</sup> son cada uno de ellos de forma independiente un grupo orgánico divalente; y un disolvente alifático, un disolvente cicloalifático, o una mezcla de los mismos.

- 5 Otras realizaciones de la presente invención proporciona un método para fabricar de forma continua polidienos o copolímeros de polidieno, comprendiendo el método: cargar de forma continua monómero de dieno conjugado, de forma opcional junto con monómero copolimerizable con el mismo, en un reactor; y la carga continua de una solución estabilizada de un iniciador de cadena extendida en el reactor, donde la solución incluye un iniciador de cadena extendida definido por la Fórmula I



donde SOL es un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, y Si o (b) un grupo orgánico multivalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> son cada uno de ellos de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, o un iniciador de cadena extendida definido mediante la Fórmula VI



donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, y R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, y R<sup>16</sup> son cada uno de forma independiente, un grupo orgánico divalente, y un disolvente alifático, un disolvente cicloalifático, o una mezcla de los mismos.

Otras realizaciones adicionales de la presente invención proporciona un método para fabricar de forma continua polidienos o copolímeros de polidieno, comprendiendo el método: cargar de forma continua monómero de dieno conjugado, opcionalmente junto con monómero copolimerizable con el mismo, en un reactor; y cargando de forma continua una solución estabilizada de un iniciador de cadena extendida en el reactor, donde la solución de un iniciador de cadena extendida se prepara preparando primero una mezcla que incluye una poliamina y monómero de dieno conjugado, e introduciendo posteriormente un compuesto de organolitio a la mezcla para con ello formar el iniciador de cadena extendida en la solución.

### Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

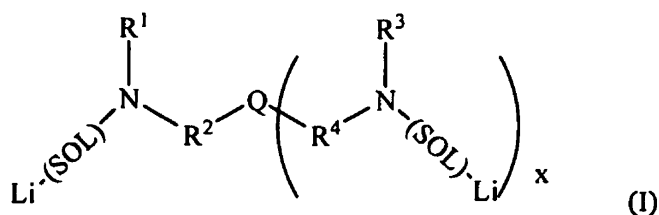
Las realizaciones de la invención se basan en el descubrimiento de una solución estabilizada de un iniciador litiado multivalente que contiene amina. En una o más realizaciones, la solución contiene el iniciador disuelto en un disolvente alifático y/o cicloalifático a concentraciones útiles desde un punto de vista de la tecnología. Estas soluciones estabilizadas son ventajosas porque pueden utilizarse en métodos de polimerización continua. Por tanto, aunque el estado de la técnica contempla el uso de iniciadores litiados multivalentes que contienen amina, la capacidad para utilizar estos iniciadores ha estado limitada por la estabilidad de los iniciadores en disolventes alifáticos y/o cicloalifáticos. Las limitaciones del estado de la técnica se han resuelto inesperadamente con la provisión de soluciones de iniciador estabilizadas tal como se describe en la presente memoria.

#### Soluciones estabilizadas

En una o más realizaciones, las soluciones estabilizadas de iniciadores litiados multivalentes que contienen amina, que pueden denominarse en la presente memoria soluciones de iniciador estabilizadas, incluyen un iniciador litiado multivalente que contiene amina de cadena extendida disuelto en un disolvente alifático y/o cicloalifático. Tal como se utiliza en la presente memoria, la referencia al término disuelto en un disolvente alifático y/o cicloalifático se refiere a una solución que no incluye sólidos apreciables (*es decir*, sin precipitado visible) cuando se ven bajo luz blanca en condiciones ambiente sin aumento.

En una o más realizaciones, las soluciones de iniciador de esta invención pueden incluir al menos soluciones iniciadoras 0,6 molar incluyendo hasta aproximadamente 30 por ciento en volumen de disolvente alifático o cicloalifático, donde el compuesto iniciador es soluble y estable a temperatura ambiente y presión estándar durante 24 horas. En otras realizaciones, las soluciones de iniciador pueden incluir al menos soluciones iniciadoras 0,3 molar incluyendo hasta aproximadamente 65 por ciento en volumen, y en otras realizaciones, hasta aproximadamente 70 por ciento en volumen, de disolvente alifático o cicloalifático, donde el compuesto iniciador es soluble y estable a temperatura ambiente y presión estándar durante 24 horas.

En una o más realizaciones, los iniciadores litiados multivalentes que contienen amina de cadena extendida, que pueden denominarse simplemente iniciadores de cadena extendida, pueden definirse mediante la Fórmula I:



donde SOL es un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, y Si o (b) un grupo orgánico multivalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> son cada uno de ellos de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente.

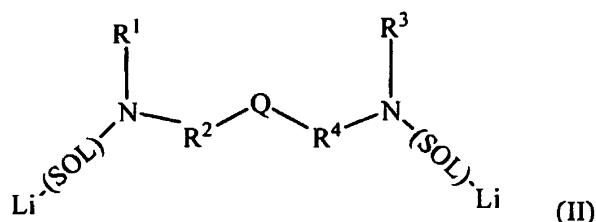
En una o más realizaciones, x es un número entero de 1 a 6, en otras realizaciones, de 1 a 4, y en otras realizaciones, de 1 a 2. En realizaciones particulares, x es 1. En otras realizaciones, x es 2. En otras realizaciones adicionales, x es 3. En aquellas realizaciones en las que Q es un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, o Si, x puede ser un número entero de 1 a 3. En aquellas realizaciones en las que Q es un grupo orgánico multivalente, x puede ser un número entero de 1 a 20, en otras realizaciones de 1 a 10, en otras realizaciones de 1 a 3, y en otras realizaciones de 1 a 2. En realizaciones particulares, Q es un grupo orgánico multivalente y x es 1.

En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden ser grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo, aliilo, aralquilo, alcarilo, o alquinilo. Los grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen un grupo hidrocarbilo en el que se han sustituido uno o más átomos de hidrógeno por un sustituyente tal como un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo oxígeno, o sililo. 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 aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos también pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre, estaño, y fósforo sin átomos de hidrógeno activos o lábiles asociados a los mismos.

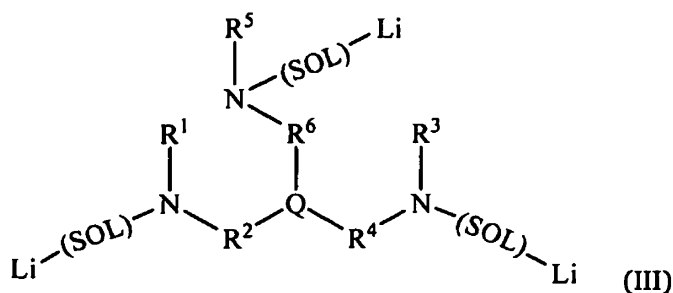
En una o más realizaciones, el grupo orgánico multivalente puede incluir, por ejemplo, grupos orgánicos divalentes, grupos orgánicos trivalentes, grupos orgánicos tetravalentes, y especies moleculares más grandes, como especies oligoméricas y poliméricas, con una valencia de 5 o más. En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir grupos hidrocarbilenos o grupos hidrocarbilenos sustituidos como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilenos, cicloalquilenos, alquilenos, cicloalquilenos, alquilenos, cicloalquilenos, o arilenos. Los grupos hidrocarbilenos sustituidos incluyen grupos hidrocarbilenos en el que se ha sustituido uno o más átomos de hidrógeno por un sustituyente tal como un grupo alquilo. 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 aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos 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, SOL es un oligómero divalente que incluye de 3 a aproximadamente 300 unidades repetitivas. En otras realizaciones, SOL es un oligómero divalente que incluye de 3 a 100, o en otras realizaciones, de 3 a 20 unidades monoméricas. En una o más realizaciones, las unidades repetitivas de SOL derivan de la polimerización de monómero de dieno conjugado opcionalmente junto con monómero copolimerizable con el monómero de dieno conjugado. Ejemplos de monómeros con dienos conjugados 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 pueden utilizarse también mezclas de dos o más dienos conjugados. Ejemplos de monómeros copolimerizables con monómeros con dienos conjugados incluyen compuestos aromáticos sustituidos con vinilo tales como estireno, p-metilestireno, α-metilestireno y vinilnaftaleno.

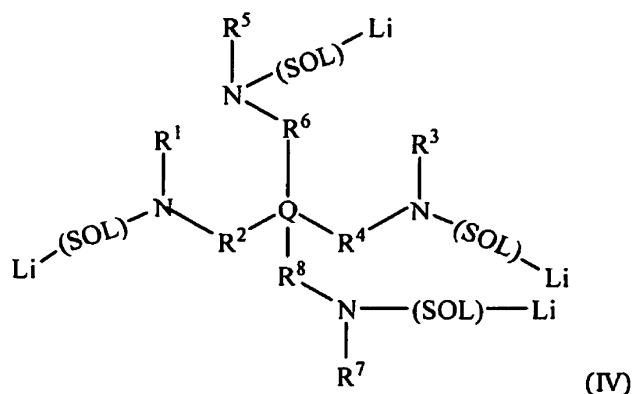
Por ejemplo, los iniciadores de cadena extendida de estas realizaciones pueden definirse mediante las Fórmulas II, III, o IV:



donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, y Si o (b) un grupo orgánico divalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente; o

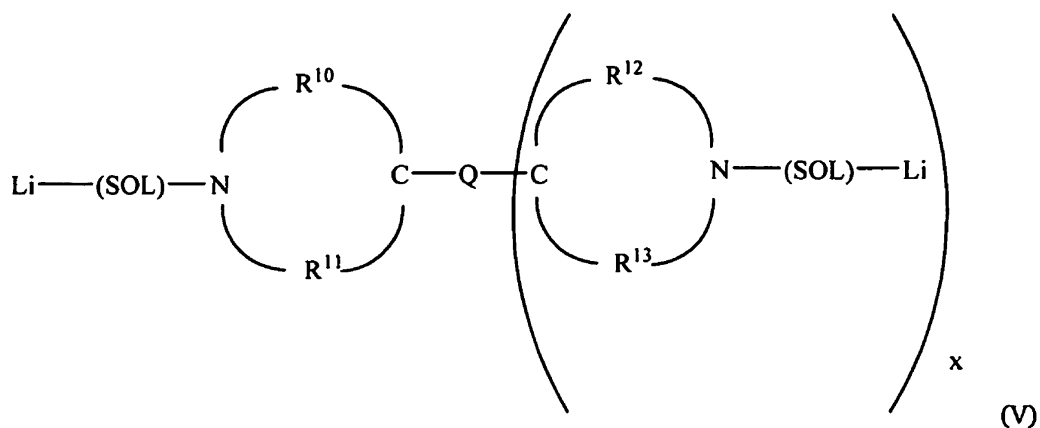


donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de N, P, y Si o (b) un grupo orgánico trivalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>5</sup> se une con R<sup>6</sup> para formar un grupo orgánico trivalente; o



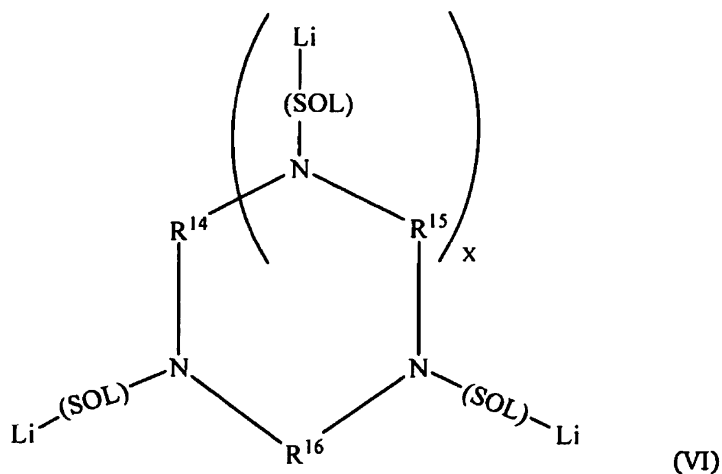
5 donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, Q es silicio o un grupo orgánico tetravalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, y R<sup>8</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>5</sup> se une con R<sup>6</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>7</sup> se une con R<sup>8</sup> para formar un grupo orgánico trivalente.

En una o más realizaciones, donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup>, y R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup>, para formar un grupo orgánico trivalente, los iniciadores de cadena extendida pueden definirse por la Fórmula V:



10 donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, y Si o (b) un grupo orgánico multivalente, y R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, y R<sup>13</sup> son cada uno de ellos, de forma independiente, un grupo orgánico divalente.

En otras realizaciones adicionales, los iniciadores de cadena extendida pueden definirse mediante la Fórmula VI;



15 donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, y R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, y R<sup>16</sup> son cada uno de ellos, de forma independiente, un grupo orgánico divalente; En una o más



donde  $x$  es un número entero de 1 o más, y  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , y  $R^{16}$  son cada uno de ellos de forma independiente un grupo orgánico divalente. En una o más realizaciones,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , y  $R^{16}$  son cada uno de ellos de forma independiente grupos alquileo que contienen de 3 a 20 átomos de carbono.

5 Poliaminas ilustrativas incluyen, aunque no de forma limitativa, 4,4'-trimetilendipiperidina, *N,N'*-dietil-1,3-propanodiamina, *N,N'*-diisopropil-1,3-propanodiamina, *N,N'*-dietil-2-buten-1,4-diamina, tris[2-(metilamino)etil]amina, tris[2-(isopropilamino)etil]amina, 1,5,9-triazaciclododecano, 1,4,7,10-tetraazaciclododecano, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano, y 1,4,7,10,13,16-hexaazaciclooctadecano.

10 En una o más realizaciones, un modificador vinílico incluye aquellos compuestos que, cuando están presentes durante la polimerización de monómeros con dienos conjugados, afectan al contenido de vinilo de los polímeros de polidieno. Los modificadores vinílicos también pueden denominarse coordinadores polares. Los modificadores vinílicos ilustrativos incluyen éteres o aminas.

15 Compuestos útiles como coordinadores polares (así como aleatorizadores) incluyen aquellos que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no apareados. Los ejemplos incluyen alcanos de oxoanilo oligoméricos lineales y cíclicos; dialquil éteres de mono y oligo alquilenglicoles (también conocidos como éteres "glyme"); éteres de "corona"; aminas terciarias; oligómeros lineales de THF; y similares. Los alcanos de oxoanilo oligoméricos lineales y cíclicos se describen en la US- 4.429.091, que se incorpora como referencia en la presente memoria. Ejemplos específicos de compuestos útiles como aleatorizadores incluyen 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, 1,2-dimetoxietano, *N,N,N',N'*-tetrametilendiamina (TMEDA), tetrahidrofurano (THF), 1,2-dipiperidiletano, dipiperidilmetano, hexametilfosforamida, *N,N'*-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, dimetil éter, dietil éter, tri-*n*-butilamina, y mezclas de los mismos. En otras  
20 realizaciones, pueden utilizarse alcóxidos de potasio para aleatorizar la distribución de estireno.

En una o más realizaciones, el compuesto de organolitio puede definirse mediante la Fórmula  $R-Li$ , donde  $R$  es un grupo orgánico monovalente. Tal como se ha mencionado anteriormente, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo como los grupos alquilo. Ejemplos específicos no limitativos de compuestos de organolitio útiles en la práctica de la presente invención incluyen *n*-propil-litio, *n*-butil-litio, isopropil litio, e isobutil litio.

25 En una o más realizaciones, el disolvente en el que se prepara la mezcla de poliamina y monómero incluye un disolvente alifático, un disolvente cicloalifático, de forma opcional un éter, o una combinación de dos o más de los mismos. En una o más realizaciones, puede representarse la cantidad de poliamina en la mezcla con respecto a la cantidad de litio que se cargará posteriormente al sistema. En este sentido, la cantidad puede representarse como una relación molar de los moles de amina en la poliamina (es decir, equivalentes de amina) respecto a los  
30 moles de litio posteriormente cargados al sistema ( $N/Li$ ), de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1,5:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 1,3:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 1,1:1. Por ejemplo, cuando se emplea una diamina, la relación molar del compuesto de diamina respecto a un compuesto monolitado que se cargará al sistema puede ser de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 0,75:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,35:1 a aproximadamente 0,65:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 1,45:1 a aproximadamente 0,55:1.

En una o más realizaciones, la cantidad de monómero en la mezcla también puede describirse con respecto a la cantidad de litio (es decir, equivalentes de litio) añadida posteriormente al sistema. En otras palabras, la cantidad de monómero puede definirse como una relación de moles de monómero respecto a moles de átomos de litio (monómero/Li) posteriormente cargados al sistema. En una o más realizaciones, la relación (monómero/Li) puede  
40 ser de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 100:1, en otras realizaciones de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 50:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 12:1.

En una o más realizaciones, la cantidad de modificador vinílico, que puede añadirse a la mezcla antes de, o junto con, el compuesto de organolitio, puede describirse con respecto a la cantidad de litio (es decir, equivalentes de litio) añadida posteriormente al sistema. En otras palabras, la cantidad de modificador vinílico puede definirse mediante una relación de modificador vinílico respecto a átomos de litio (modificador/Li). En una o más realizaciones, la relación de modificador/Li  
45 puede ser de 0,01:1 a 1,5:1, en otras realizaciones de 0,15:1 a 1:1, y en otras realizaciones de 0,2:1 a 0,8:1.

Polimerización utilizando la solución estabilizada

La solución de iniciador estabilizada puede emplearse en la polimerización de monómeros de dieno conjugados, de forma opcional junto con monómero copolimerizable del mismo. La estabilidad de la solución de iniciador permite de forma  
50 ventajosa la preformación de la solución de iniciador, seguida de forma opcional por un almacenamiento temporal, y la posterior introducción de la solución de iniciador en el sistema de polimerización. La capacidad de preformar la solución de iniciador es particularmente ventajosa cuando el iniciador se utiliza en un proceso continuo de polimerización.

La solución de monómero en la que se introduce la solución preformada de iniciador (es decir, la solución de iniciador estabilizada) puede incluir monómero de dieno conjugado, de forma opcional con monómero copolimerizable del mismo (es decir, monómero aromático de vinilo), y disolvente. En una o más realizaciones, el monómero se disuelve, o al  
55 menos se disuelve parcialmente, o se suspende, en el disolvente. El disolvente puede incluir disolvente alifático, disolvente cicloalifático, de forma opcional un éter, o una mezcla de dos o más de los mismos.



En una o más realizaciones, la cantidad de monómero en el disolvente (es decir, el sistema de polimerización), que podemos denominar el monómero a polimerizar, puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 por ciento en peso, en otras realizaciones de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 por ciento en peso, y en otras realizaciones de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso, basado en el peso total del monómero y del disolvente combinados.

La solución de iniciador estabilizada puede cargarse al monómero que va a polimerizarse utilizando diversas técnicas. En una o más realizaciones, la solución de iniciador estabilizada se carga continuamente en un reactor con agitación continua que también recibe una alimentación continua de monómero a polimerizar, de forma opcional junto con disolvente adicional y modificador vinílico. En una o más realizaciones, las condiciones en un sistema de polimerización continua pueden incluir temperaturas de más de 25°C, en otras realizaciones de más de 30°C, en otras realizaciones de más de 45°C, y en otras realizaciones de más de 55°C.

En presencia del iniciador de cadena extendida, el monómero a polimerizar se polimeriza por lo que se considera ser una polimerización activa. Los polímeros polimerizados aniónicamente se preparan mediante polimerización aniónica, en la que el monómero se polimeriza utilizando un iniciador aniónico. Las características mecanísticas clave de la polimerización aniónica se han descrito en varios libros (*p. ej.*, Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996) y artículos de revisión (*p. ej.*, Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; *Chem. Rev.* 2001, 101(12), 3747-3792). Los iniciadores aniónicos pueden producir de forma ventajosa polímeros reactivos (es decir, polímeros activos) que, antes del enfriado, son capaces de reaccionar con monómeros adicionales para un crecimiento adicional de la cadena, o de reaccionar con determinados agentes de funcionalización para dar polímeros funcionalizados. Tal como aprecian todos los expertos en la técnica, estos polímeros reactivos incluyen extremos de cadena reactivos, que se cree son iónicos, en los que se produce una reacción entre el agente de funcionalización y el polímero.

Al preparar copolímeros elastoméricos, como los que contienen unidades repetitivas derivadas de monómeros con dienos conjugados y de monómeros aromáticos sustituidos por vinilo, los monómeros con dienos conjugados y los monómeros aromáticos sustituidos por vinilo pueden utilizarse con una relación de 95:5 a 50:50, o en otras realizaciones, 95:5 a 65:35. Para promover la aleatorización de comonómeros en copolimerización y para controlar la microestructura (tales como unión 1,2 de monómeros con dienos conjugados) del polímero, puede emplearse un aleatorizador, que de forma típica es un coordinador polar, junto con el iniciador aniónico.

La producción del polímero reactivo puede lograrse polimerizando monómero de dieno conjugado, de forma opcional junto con monómero copolimerizable con monómero de dieno conjugado, en presencia de una cantidad efectiva del iniciador. La introducción del iniciador, el monómero con dienos conjugados, 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 de iniciador que debe emplearse puede depender de la interacción de diversos factores como, por ejemplo, el tipo de iniciador empleado, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la velocidad de polimerización y conversión deseadas, el peso molecular deseado y muchos otros factores.

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 al preparar el catalizador. El disolvente adicional puede ser el mismo o diferente del disolvente utilizado para preparar el catalizador o iniciador. 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 a 20% en peso, para otras realizaciones superior a 50% en peso y, en otras realizaciones, superior a 80% en peso con respecto al peso total de la mezcla de polimerización.

La polimerización puede llevarse a cabo en recipientes de polimerización convencionales cualesquiera conocidos en la técnica. En una o más realizaciones, la polimerización en solución puede llevarse a cabo en un reactor de tanque agitado convencional.

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 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 controlada térmicamente, enfriamiento interno por evaporación y condensación del monómero mediante el uso de un condensador de flujo conectado al reactor, o una combinación de los dos métodos. Además, las condiciones pueden controlarse para llevar a cabo la polimerización a una presión de aproximadamente 0,01 megapascales a aproximadamente 5 megapascales (de aproximadamente 0,1 atmósferas a aproximadamente 50 atmósferas), en otras realizaciones de aproximadamente 0,05 megapascales a aproximadamente 2 megapascales (de aproximadamente 0,5 atmósferas a aproximadamente 20

atmósferas), y en otras realizaciones, de aproximadamente 0,1 megapascales a 1 megapascal (de aproximadamente 1 atmósfera a aproximadamente 10 atmósferas). En una o más realizaciones, las presiones a las que se puede llevar a cabo la polimerización incluyen las que garantizan que la mayor parte del monómero esté en la fase líquida. En estas o en otras realizaciones, la mezcla de polimerización se puede mantener en condiciones anaeróbicas.

- 5 En todo caso, esta reacción produce un polímero reactivo que tiene dos o más extremos reactivos o activos. En una o más realizaciones, al menos aproximadamente 30% de las moléculas de polímero contienen dos o más extremos activos, en otras realizaciones al menos aproximadamente 50% de las moléculas de polímero contienen dos o más extremos reactivos, y en otras realizaciones al menos aproximadamente 80% contiene dos o más extremos activos. En una o más realizaciones, estas características de extremo activo se consiguen cuando la  
10 presente invención se lleva a la práctica utilizando técnicas de polimerización continua.

El polímero activo puede protonarse o posteriormente funcionalizarse o acoplarse. La protonación puede producirse por la adición de cualquier compuesto que pueda donar un protón al extremo activo. Los ejemplos incluyen agua, alcohol isopropílico, y alcohol metílico.

- 15 En una o más realizaciones, el polímero activo puede terminarse con un compuesto que transferirá un grupo funcional al extremo final del polímero. Agentes de funcionalización útiles incluyen los convencionalmente empleados en la técnica. Los tipos de compuestos que se han utilizado para funcionalizar en los extremos polímeros activos incluyen el dióxido de carbono, benzofenonas, benzaldehídos, imidazolidonas, pirrolidinonas, carbodiimidias, ureas, isocianatos, y bases de Schiff, incluyendo las descritas en US-3.109.871, US-3.135.716, US-5.332.810, US-5.109.907, US-5.210.145, US-5.227.431, US-5.329.005, US-5.935.893, que se incorporan en la presente memoria por referencia. Ejemplos específicos  
20 incluyen haluros de trialkil estaño, tales como cloruro de tri-isobutil estaño, según se describen en US-4.519.431, US-4.540.744, US-4.603.722, US-5.248.722, US-5.349.024, US-5.502.129, y US-5.877.336, que se incorporan en la presente memoria por referencia. Otros ejemplos incluyen compuestos aminocíclicos como el cloruro de hexametilénimina alquilo, según se describe en US-5.786.441, US-5.916.976 y US-5.552.473, que se incorporan en la presente memoria por referencia. Otros ejemplos incluyen aminocetonas N-sustituidas, tioaminocetonas N-sustituidas, aminoaldehídos N-sustituidos, y tiaminoaldehídos N-sustituidos, incluyendo la N-metil- 2-pirrolidona o la dimetilimidazolidinona (es decir, 1,3-dimetil-etilénurea) según se describe en US-4.677.165, US-5.219.942, US-5.902.856, US-4.616.069, US-4.929.679, US-5.115.035, y US-6.359.167, que se incorporan en la presente memoria por referencia. Ejemplos adicionales incluyen azaheterociclos cíclicos que contienen azufre u oxígeno como los descritos en WO 2004/020475, US-2006/0178467 y US-6.596.798, que se incorporan en la presente memoria por referencia. Otros ejemplos incluyen terminadores que contienen boro como los descritos en US-7.598.322, que se incorpora como referencia en la presente memoria. Otros ejemplos  
30 adicionales incluyen siloxanos cíclicos tales como hexametilciclotrisiloxano, incluidos los descritos en la US-60/622,188 en trámite, que se incorpora como referencia en la presente memoria. Además, otros ejemplos incluyen  $\alpha$ -halo- $\omega$ -amino alcanos, tales como 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5- disilaciclopentano, incluidos los descritos en US-60/624.347 y US-60/643.653 en trámite, que se incorporan en la presente memoria por referencia. Otros ejemplos  
35 adicionales incluyen terminadores de tipo silano, tales como 3-(1,3-dimetilbutilideno)aminopropil-trietoxisilano. Otros ejemplos adicionales incluyen terminadores de tipos benzaldehído, como el 3,4-di(tert-butildimetilsiloxi)benzaldehído, que se describe en US-2010/0286348, que se incorpora como referencia en la presente memoria.

- En una o más realizaciones, el polímero activo puede acoplarse para enlazar dos o más cadenas de polímero activo. En determinadas realizaciones, el polímero activo puede tratarse con agentes acopladores y agentes de  
40 funcionalización, que sirven para acoplar algunas cadenas y funcionalizar otras cadenas. La combinación de agente acoplador y agente de funcionalización puede utilizarse a varias relaciones molares. Aunque en esta memoria descriptiva se han empleado los términos agente acoplador y agente de funcionalización, los expertos en la técnica aprecian que determinados compuestos pueden realizar ambas funciones. Es decir, determinados compuestos pueden a la vez acoplar y proporcionar a las cadenas de polímero un grupo funcional. Los expertos en la técnica también aprecian que la capacidad de acoplar cadenas de polímero puede depender de la cantidad de agente  
45 acoplador que haya reaccionado con las cadenas de polímero. Por ejemplo, puede lograrse un acoplamiento ventajoso cuando el agente acoplador se añade en una relación uno a uno entre los equivalentes de litio en el iniciador y los equivalentes de los grupos activos (p. ej., átomos de halógenos) en el agente acoplador.

Agentes acopladores ilustrativos incluyen haluros de metal, haluros de metaloides, alcoxisilanos, y alcoxiestannanos.

- 50 En una o más realizaciones, los haluros de metal o de metaloide útiles pueden seleccionarse del grupo que comprende compuestos expresados por la Fórmula (1)  $R^1_nM^1X_{4-n}$ , la Fórmula (2)  $M^1X_4$ , y la Fórmula (3)  $M^2X_3$ , donde  $R^1$  es el mismo o distinto, y representa un grupo orgánico monovalente con un número de carbonos de 1 a aproximadamente 20,  $M^1$  en las Fórmulas (1) y (2) representa un átomo de estaño, un átomo de silicio, o un átomo de germanio,  $M^2$  representa un átomo de fósforo, X representa un átomo halógeno, y n representa un número entero de 0-3.
- 55 Los compuestos ilustrativos expresados por la Fórmula (1) incluyen compuestos de metal orgánicos halogenados y los compuestos expresados por las Fórmulas (2) y (3) incluyen compuestos de metal halogenados.

Cuando  $M^1$  representa un átomo de estaño, los compuestos expresados por la Fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, cloruro de trifenilestaño, cloruro de tributilestaño, cloruro de triisopropilestaño, cloruro de trihexilestaño, cloruro de trioctilestaño, dicloruro de difenilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dihexilestaño, dicloruro de dioctilestaño,

triclورو de fenilestaño, triclورو de butilestaño y triclورو de octilestaño y similares. Además, pueden ilustrarse el tetraclورو de estaño, el tetrabromuro de estaño y similares como los compuestos expresados por la Fórmula (2).

5 Cuando  $M^1$  representa un átomo de silicio, los compuestos expresados por la Fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, trifenilclorosilano, trihexilclorosilano, trioctilclorosilano, tributilclorosilano, trimetilclorosilano, difenildiclorosilano, dihexildiclorosilano, dioctildiclorosilano, dibutildiclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, hexiltriclorosilano, octiltriclorosilano, butiltriclorosilano, metiltriclorosilano y similares. Además, pueden ilustrarse el tetraclورو de silicio, el tetrabromuro de silicio y similares como los compuestos expresados por la Fórmula (2). Cuando  $M^1$  representa un átomo de germanio, los compuestos expresados por la Fórmula (1) pueden ser, por ejemplo, cloruro de trifenilgermanio, dicloruro de dibutilgermanio, dicloruro de difenilgermanio, triclورو de butilgermanio y similares. Además, pueden ilustrarse el tetraclورو de germanio, el tetrabromuro de germanio y similares como los compuestos expresados por la Fórmula (2). Pueden ilustrarse el triclورو de fósforo, el tribromuro de fósforo y similares como los compuestos expresados por la Fórmula (3). En una o más realizaciones, pueden utilizarse mezclas de haluros metálicos y/o de haluros de metaloides.

15 En una o más realizaciones, pueden seleccionarse alcoxisilanos o alcoxiestannanos útiles del grupo que comprende compuestos expresados por la Fórmula (1)  $R^1_nM^1(OR)_{4-n}$ , donde  $R^1$  es el mismo o distinto y representa un grupo orgánico monovalente con un número de carbonos de 1 a aproximadamente 20,  $M^1$  representa un átomo de estaño, un átomo de silicio, o un átomo de germanio, O representa un grupo alcoxi donde R representa un grupo orgánico monovalente, y n representa un número entero de 0-3.

20 Compuestos ilustrativos expresados por la Fórmula (4) incluyen tetraetil ortosilicato, tetrametil ortosilicato, tetrapropil ortosilicato, tetraetoxi estaño, tetrametoxi estaño, y tetrapropoxi estaño.

En una realización, puede añadirse el agente de funcionalización al cemento de polímero activo (es decir, polímero y disolvente) en cuanto se observe la temperatura máxima de polimerización, que es indicativa de la conversión casi completa del monómero. Dado que los extremos activos pueden auto-terminar, puede añadirse el agente de funcionalización transcurridos aproximadamente 25 a 35 minutos desde la temperatura máxima de polimerización.

25 En una o más realizaciones, la cantidad de agente de funcionalización empleado puede describirse con referencia a la cantidad de catión de metal asociada con el iniciador. Por ejemplo, la relación molar de agente de funcionalización respecto al metal litio puede ser de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1; en otras realizaciones de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 2:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 1,5:1, y en otras realizaciones de 0,8:1 a aproximadamente 1,2:1.

30 En una o más realizaciones, el agente de funcionalización puede introducirse en la mezcla de polimerización como una solución en un disolvente orgánico. Los disolventes adecuados incluyen los descritos en la presente memoria, incluyendo los utilizados para preparar la mezcla de polimerización. En determinadas realizaciones, puede emplearse el mismo disolvente empleado para preparar la mezcla de polimerización para preparar la solución del agente de funcionalización. De forma ventajosa, uno o más agentes de funcionalización de la presente invención forman soluciones estables y útiles desde un punto de vista tecnológico en disolventes alifáticos como hexano, ciclohexano, y/o derivados de los mismos. En una o más realizaciones, la concentración de agente de funcionalización en disolvente alifático puede ser al menos 0,05 molar, en otras realizaciones al menos 0,5 molar, en otras realizaciones al menos 1 molar y en otras realizaciones de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 molar.

40 En una o más realizaciones, se puede hacer reaccionar el agente de funcionalización con el polímero reactivo después de lograr una conversión de monómero deseada pero antes de enfriar la mezcla de polimerización con un agente de enfriamiento por inmersión. En una o más realizaciones, la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo puede tener lugar en 180 minutos, en otras realizaciones en 60 minutos, en otras realizaciones en 30 minutos, en otras realizaciones en 5 minutos, y en otras realizaciones en un minuto, después de que se alcance la temperatura máxima de polimerización. En una o más realizaciones, puede producirse la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo una vez alcanzada la temperatura máxima de polimerización. En otras realizaciones, puede producirse la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo una vez 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, puede producirse la reacción entre el agente de funcionalización 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. En una o más realizaciones, la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo tiene lugar a temperaturas superiores a 25°C, en otras realizaciones superiores a 35°C, en otras realizaciones superiores a 45°C, y en otras realizaciones superiores a 55°C. El tiempo requerido para completar la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo depende de diversos factores tales como el tipo y cantidad de catalizador o iniciador utilizado para preparar el polímero reactivo, el tipo y cantidad del agente de funcionalización, y la temperatura a la que se produce la reacción de funcionalización. En una o más realizaciones, puede producirse la reacción entre el agente de funcionalización y el polímero reactivo durante aproximadamente de 10 a 60 minutos.

## Enfriamiento

5 En una o más realizaciones, una vez lograda o completada la reacción entre el polímero reactivo y el agente de funcionalización, puede añadirse un agente de enfriamiento a la mezcla de polimerización para desactivar las cadenas de polímero reactivo residuales y el catalizador o componentes del catalizador. El agente de enfriamiento 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. Puede añadirse un antioxidante como el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol antes o después de la adición del agente de enfriamiento. La cantidad del antioxidante empleado puede estar en el intervalo de 0,2% a 1% en peso del producto de polímero.

10 En una o más realizaciones, tras la introducción del agente de funcionalización en el polímero reactivo, de forma opcional tras la adición de un agente de desactivación y/o antioxidante, y de forma opcional tras la recuperación o aislamiento del polímero funcionalizado, puede añadirse un acelerador de condensación a la mezcla de polimerización. Aceleradores de condensación útiles incluyen carboxilatos de estaño y/o titanio y alcóxidos de estaño y/o titanio. Un ejemplo específico es el 2-etilhexil óxido de titanio. En la US-2005/0159554A1, que se incorpora como referencia en la presente memoria, se describen catalizadores de condensación útiles y su uso.

## 15 Aislamiento del polímero

20 Cuando se ha enfriado la mezcla de polimerización, 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 a 1% y, en otras realizaciones, inferior a 0,5% en peso del polímero.

## Producto de polímero

25 Aunque se cree que el agente de funcionalización y el polímero reactivo reaccionan produciendo polímeros funcionalizados novedosos, se desconoce 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 el agente de funcionalización. 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 iniciador) y las condiciones empleadas para hacer reaccionar el agente de funcionalización con el polímero reactivo. En realizaciones específicas, la práctica de la presente invención da lugar a un polímero telequímico.

30 En una o más realizaciones, la cadena de polímero ( $\pi$ ) del polímero funcionalizado contiene alguna insaturación. En estas o en otras realizaciones, la cadena de polímero es vulcanizable. En realizaciones específicas, en las que el polímero reactivo se prepara empleando un iniciador aniónico funcional, la cabeza de la cadena de polímero ( $\pi$ ) incluye un grupo funcional que es el residuo del iniciador funcional.

35 La cadena de polímero puede tener una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) inferior a 0°C, en otras realizaciones inferior a -20°C y, en otras realizaciones, inferior a -30°C. En una realización, la cadena de polímero puede presentar una única temperatura de transición vítrea.

40 En una o más realizaciones, la cadena de polímero ( $\pi$ ) preparada según la presente invención pueden incluir cis-polidieno medios o inferiores (o copolímeros de polidieno) incluidos los preparados mediante técnicas de polimerización aniónica. Dichos polidienos pueden tener un contenido cis de aproximadamente 10% a 60%, en otras realizaciones de aproximadamente 15% a 55% y en otras realizaciones de aproximadamente 20% a aproximadamente 50%, donde los porcentajes se basan en el número de unidades repetitivas de dieno en la configuración cis con respecto al número total de unidades repetitivas de dieno. Estos polidienos pueden tener un contenido de unión 1,2 (es decir, contenido vinílico) de aproximadamente 10% a aproximadamente 90%, en otras realizaciones de aproximadamente 10% a aproximadamente 60%, en otras realizaciones de aproximadamente 15% a aproximadamente 50%, y en otras realizaciones de aproximadamente 20% a aproximadamente 45%, donde los porcentajes se basan en el número de unidades repetitivas de dieno en la configuración de vinilo frente al número total de unidades repetitivas de dieno. El resto de las unidades dieno puede estar en la configuración de unión trans-1,4.

50 En realizaciones específicas, la cadena de polímero ( $\pi$ ) puede ser un copolímero 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. En una o más realizaciones, la cadena de polímero ( $\pi$ ) es un copolímero de estireno y dieno conjugado en el que la relación molar de unidades repetitivas de estireno respecto a las unidades repetitivas de dieno conjugado es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 0,05:1, en otras realizaciones de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 0,1:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 0,2:1.

55 En una o más realizaciones, la cadena de polímero  $\pi$  es un polímero polimerizado aniónicamente seleccionado del grupo que consta de polibutadieno, poli-isopreno, poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno),

poli(isopreno-co-estireno), y poli(butadieno-co-isopreno). El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de dichos polímeros puede ser de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1.000.000, en otras realizaciones de aproximadamente 5000 a aproximadamente 1.000.000, en otras realizaciones de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 500.000 y, en otras realizaciones, de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000, 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 estos polímeros puede ser de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0, y en otras realizaciones de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,0.

En una o más realizaciones, el producto de polímero producido según aspectos de la presente invención, incluyendo los aspectos en los que el polímero se produce mediante técnicas de polimerización continua, puede caracterizarse por una funcionalidad telequímica de al menos 30%, en otras realizaciones al menos 40%, en otras realizaciones al menos 50%, en otras realizaciones al menos 70%, y en otras realizaciones al menos 80%.

#### Uso en neumáticos

Los polímeros funcionalizados de la presente invención son especialmente útiles en la preparación de componentes para neumáticos. En realizaciones específicas, estos componentes de neumático incluyen una carga de sílice. 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 formando composiciones que poseen propiedades elastoméricas). Otros polímeros de tipo 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 con dienos conjugados. Dichos monómeros con dienos conjugados se pueden copolimerizar con otros monómeros como, por ejemplo, monómeros aromáticos sustituidos con vinilo. Otros polímeros de tipo caucho se pueden obtener mediante la polimerización de etileno con una o más  $\alpha$ -olefinas y, de forma opcional, con uno o más monómeros de dieno.

Polímeros de tipo 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 epiclohidrina y mezclas de los mismos. Dichos elastómeros pueden tener innumerables estructuras macromoleculares, incluidas forma lineal, ramificada y de estrella. Se pueden añadir también otros ingredientes utilizados de forma típica en la preparación de mezclas de caucho.

Las composiciones de caucho pueden incluir cargas, tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Las cargas orgánicas incluyen negro de humo 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 pueden utilizar muchos agentes de curado de caucho (también llamados agentes de vulcanización), incluidos sistemas de curado basados en azufre o en peróxido. En la ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA de Kirk-Othmer, vol. 20, págs. 365-468, (3ª ed. 1982), se describen agentes de curado, especialmente Agentes Vulcanizantes y Materiales Auxiliares, págs. 390-402, así como en Coran, Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, (2ª Ed. 1989), que se incorpora en la presente memoria como referencia. Los agentes vulcanizantes 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, flancos negros, capas de refuerzo, 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 10% a aproximadamente 100% en peso, en otras realizaciones de aproximadamente 35% a aproximadamente 90% en peso y, en otras realizaciones, de aproximadamente 50% a 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 puede prepararse formando una mezcla maestra inicial que incluye el componente de caucho y carga (el componente de caucho incluye de forma opcional el polímero funcionalizado de la presente invención). Esta mezcla maestra inicial puede mezclarse 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 impedir una vulcanización prematura (también conocida como "scorch"), esta mezcla maestra inicial puede excluir agentes de vulcanización. Una vez procesado el concentrado de color inicial, los agentes vulcanizantes se pueden introducir y mezclar con el concentrado de color inicial a temperaturas bajas en una etapa de mezclado final, que preferiblemente no inicia el proceso de vulcanización. Por ejemplo, los agentes de vulcanización pueden introducirse a una temperatura inferior a 140°C, en otras realizaciones inferior a 120°C, y en otras realizaciones inferior a 110°C. De forma opcional, pueden emplearse etapas adicionales de mezcla, algunas veces denominadas remolidos, entre la etapa de mezcla de la mezcla maestra y la etapa de mezcla final. Durante dichas etapas de remolido se pueden añadir diversos ingredientes, incluido el polímero funcionalizado de la presente invención. Las técnicas de

mezclado 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 núm. 890.606, que se incorporan en la presente memoria como referencia. En una o más realizaciones, si se emplea sílice como agente de carga (sola o en combinación con otras cargas), se puede añadir un agente de acoplamiento y/o de apantallamiento a la formulación de caucho durante el mezclado. Se describen agentes de acoplamiento y de apantallamiento 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-10 5.684.171, US-5.684.172, US-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, el concentrado de color inicial se prepara incluyendo el polímero funcionalizado de la presente invención y sílice prácticamente en ausencia de agentes de acoplamiento y de apantallamiento.

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 ordinarias de fabricación de neumáticos, incluidas técnicas estándar de conformado, moldeado y curado de 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 pueden denominarse vulcanizados, que generalmente contienen redes poliméricas tridimensionales termoendurecidas. El resto de ingredientes, por ejemplo, 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-20 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.

Los siguientes ejemplos fueron preparados y probados para demostrar la práctica de la presente invención. No obstante, dichos ejemplos no se deben contemplar como limitativos del ámbito de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

30 A un reactor de ocho litros (dos galones) purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 1,708 kg de hexano, 0,447 kg de estireno en hexano al 33,5% en peso, y 2,785 kg de butadieno en hexano al 21,5% en peso. El reactor se cargó con 4,1 ml de n-BuLi (1,6 M) en hexano, seguido de 1,20 ml de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,6 M en hexano), y la camisa del reactor se calentó seguidamente a 50°C. Después de 32 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo de 64°C. Después de 30 minutos adicionales, el cemento de polímero se vertió en i-PrOH que contenía hidroxitolueno butilado (BHT), y se secó en tambor. Los polímeros muestran las siguientes propiedades.

Tabla 1

Muestra	Grupo funcional	Mn	Mw	Mp	MWD	% de acoplamiento	Tg (°C)
1	N/A	106558	110290	111909	1,035	0,45	-40,21
2	N/A	112409	118107	120237	1,051	1,57	-35,66
3	DMI	57312	90301	120610	1,576	55,62	-35,22
4	SiN	78626	130220	121472	1,656	34,97	-34,73
5	DMBATTEOS	112140	154119	152935	1,374	10,99	-39,54
6	Di(OH)BA	119004	154835	151999	1,311	7,88	-39,34

### Ejemplos 2-4

35 A un reactor de ocho litros (dos galones) purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 1,708 kg de hexano, 0,447 kg de estireno en hexano al 33,5% en peso, y 2,785 kg de butadieno en hexano al 21,5% en peso. Se añadieron a una botella secada en estufa purgada con N<sub>2</sub> de 237 ml (8 oz), 6 ml de 4,4'-trimetilendipiperidina (TMDP, 1,0 M en tolueno), y 6 g de butadieno al 21,5% en hexano, seguido de 7,8 ml de n-BuLi (1,6 M en hexano) y 2,1 ml de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,6 M en hexano) a temperatura ambiente durante 5 a 10 minutos. La solución amarilla resultante se cargó en el reactor y la camisa del reactor se calentó a 50°C. Después de 28 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a 68,2°C. Después de 30 minutos, el cemento activo se vertió en botellas de vidrio secas de 828 ml (28 oz). El cemento activo se hizo reaccionar con 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI, 1,0 M en tolueno), N-n-butyl-aza-2,2-dimetoxisila-ciclopentano (SiN, 95%, 4,6 M) e i-PrOH, respectivamente, en un baño de agua a 50°C durante 30 minutos. Los cementos de polímero se vertieron en i-PrOH que contenía hidroxitolueno butilado (BHT), y se secaron en tambor. Los polímeros se caracterizaron por las propiedades establecidas en la Tabla 1.

Ejemplo 5-6

5 A un reactor de ocho litros (dos galones) purgado con N<sub>2</sub> equipado con un agitador se añadieron 1,708 kg de hexano, 0,447 kg de estireno en hexano al 33,5% en peso, y 2,785 kg de butadieno en hexano al 21,5% en peso. Se añadieron a una botella secada en estufa purgada con N<sub>2</sub> de 237 ml (8 oz), 6 ml de 4,4'-trimetilendipiperidina (TMDP, 1,0 M en tolueno), y 6 g de butadieno al 21,5% en hexano, seguido de 7,8 ml de n-BuLi (1,6 M en hexano) y 1,8 ml de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (1,6 M en hexano) a temperatura ambiente durante 5 a 10 minutos. La solución amarilla resultante se cargó en el reactor y la camisa del reactor se calentó a 50°C. Después de 30 minutos, la temperatura del lote alcanzó un máximo a 70,9°C. Después de otros 30 minutos, el cemento activo se vertió en botellas de vidrio secas de 828 ml (28 oz). El cemento activo se hizo reaccionar con 3-(1,3- dimetilbutiliden)aminopropil-trietoxisilano (3,0 M) DMBATTEOS, y 3,4-di(tert-butildimetilsiloxi)benzaldehído [Di(OH)BA, 1,0 M en hexano] respectivamente, en un baño de agua a 50°C durante 30 minutos. La cantidad de DMBATTEOS y Di(OH)BA empleada fue suficiente para alcanzar una relación molar 1:1 con el litio. Se añadió al polímero terminado Di(OH)BA una solución de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF, solución 1 M en THF que contiene aproximadamente 5% de agua, controlando que TBAF:TBDMSO = 1,1:1) y se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Los cementos de polímero se vertieron en i-PrOH que contenía hidroxitolueno butilado (BHT), y se secaron en tambor. Los polímeros muestran las propiedades especificadas en la Tabla 1.

Vulcanizados de caucho

20 Los polímeros SBR preparados según los ejemplos 1-6 se utilizaron para preparar un elastómero vulcanizable que contenía negro de humo o sílice como carga de refuerzo según las formulaciones mostradas en las Tablas 2 y 3. Los resultados de las pruebas físicas se especifican en las Tablas 4 y 5. Concretamente, la Tabla 4 proporciona datos de vulcanizados preparados según la receta de la Tabla 2, y la Tabla 5 proporciona datos para vulcanizados preparados según la receta de la Tabla 3.

Tabla 2 Formulación todo CB

<u>Mezcla madre</u>	Cantidad (pcc)
Polímero	100
CB	50
Cera	2
Aceite	0,1
Ácido esteárico	2
Retardador de endurecimiento	0,95
<u>Final</u>	
Azufre	1,5
Aceleradores de endurecimiento	1,3
ZnO	2,5
Total final	170,25

Tabla 3 Formulación todo sílice

<u>Mezcla madre</u>	Cantidad (pcc)
Polímero	80
Sílice	52,5
NR	20
Cera	2
Aceite	0,1
Ácido esteárico	2
Retardador de endurecimiento	0,95
<u>Re-molienda</u>	
Sílice	2,5
Silano	5
<u>Final</u>	
Azufre	1,5
Aceleradores de endurecimiento	4,1
Total final	183,05

5 Las formulaciones vulcanizables respectivas se fabricaron en especímenes de prueba no endurecidos y endurecidos utilizando prácticas convencionales. En los distintos especímenes de prueba se analizaron diversas propiedades mecánicas y dinámicas. Concretamente, se determinó la viscosidad Mooney (ML<sub>1+4</sub>) del compuesto no curado 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. Las propiedades mecánicas bajo tracción (módulo, T<sub>b</sub>, y E<sub>b</sub>) de los productos de vulcanización se midieron utilizando el procedimiento estándar descrito en ASTM-D412. Los datos correspondientes al efecto Payne (ΔG') y los datos de histéresis (tanδ) 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 de 0,1% a 20%. ΔG' es la diferencia entre G' para un esfuerzo de 0,1% y G' para un esfuerzo de 20%. Las propiedades físicas de los productos de vulcanización se resumen en la Tabla 4.

10 El caucho unido, una medida del porcentaje de la unión del caucho, a través de alguna interacción, a la carga, se determinó mediante extracción con disolvente con tolueno a temperatura ambiente. Más concretamente, se puso un espécimen de prueba de cada formulación no curada de caucho en tolueno durante tres días. Se eliminó el disolvente y el residuo se secó y pesó. El porcentaje de caucho unido se determinó según la Fórmula:

15 
$$\% \text{ caucho unido} = (100(W_d - F))/R$$

donde W<sub>d</sub> es el peso del residuo seco, F es el peso de la carga y de cualquier otra materia insoluble en disolvente la muestra original, y R es el peso del caucho en la muestra original.

Tabla 4 Resultados compuestos en la formulación todo negro de humo.

<b>Formulación: Todo CB</b>						
<b>Muestras</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Grupo funcional de cabeza</b>	N/A	TMDP	TMDP	TMDP	TMDP	TMDP
<b>Grupo funcional de cola</b>	N/A	N/A	DMI	SiN	Di(OH)BA	DMBATTEOS
ML (kg.cm):	0,75	0,87	0,92	1,63	4,21	2,06
MH (kg.cm):	16,56	17,48	15,34	14,63	17,72	17,86
MH-ML (kg.cm):	15,81	16,61	14,42	13,00	13,51	15,80
t90 (min)	6,50	8,27	7,75	5,81	6,23	8,85
<b>TRACCIÓN MICRO DUMBELL (100°C, FINAL, SIN CURAR)</b>						
Eb	236	218	213	190	212	198
Tb	7,80	7,60	8,30	7,10	10,10	8,30
M200	6,31	6,82	7,71	7,83	9,37	8,24
M50	1,42	1,49	1,40	1,38	1,74	1,58
<b>TRACCIÓN MICRO DUMBELL (23°C, FINAL SIN CURAR)</b>						
Eb	373	317	336	366	332	315
Tb	16,10	14,30	17,50	18,80	18,80	17,80
M300	12,39	13,39	15,12	14,78	16,83	16,65
M50	1,83	1,90	1,63	1,57	1,88	1,82
<b>MOONEY (130°C, FINAL)</b>						
MLI+4 (MU))	18,2	21,4	31,4	44,5	89,7	71,1
<b>BARRIDO TENSIÓN (60°C. FINAL. ARES HT)</b>						
G' (Mpa) al 5%, 10 Hz:	2,8532	2,9178	2,0311	2,1122	2,4784	2,1286
G" (Mpa) al 5%. 10 Hz:	0,6678	0,6819	0,2473	0,2968	0,3506	0,2397
tanδ al 5%, 10 Hz:	0,2341	0,2337	0,1218	0,1405	0,1415	0,1126
ΔG' (Mpa) [0,25-14%], 10 Hz:	3,8243	3,9109	0,6384	0,8252	1,4771	0,7768



ES 2 582 474 T3

<b>BARRIDO TEMPERATURA (FINAL, RDAII A)</b>						
G' (Mpa) al 0°C, 2%, 10 Hz:	17,8000	18,8000	12,0000	10,9000	9,8351	14,7000
G'' (Mpa) al 0°C, 2%, 10 Hz:	6,7000	8,2300	5,5500	5,1600	3,7827	8,1800
tanδ al 0°C, 2%, 10 Hz:	0,3774	0,4368	0,4621	0,4723	0,3846	0,5549
G' (Mpa) al 60°C, 2%, 10 Hz:	6,8300	6,4200	4,5400	4,0300	4,2674	4,8900
G'' (Mpa) al 60°C, 2%, 10 Hz:	1,4600	1,3700	0,6220	0,5750	0,6128	0,6410
tand al 60°C, 2%, 10 Hz:	0,2144	0,2130	0,1371	0,1429	0,1436	0,1312
<b>DYNASTAT (60°C, FINAL)</b>						
K' N/cm ((lbf/in))	413,4935 (236,1109)	417,7509 (238,5419)	276,7514 (158,0291)	286,2283 (163,4406)	323,4102 (184,6720)	311,1808 (177,6888)
K'' N/cm ((lbf/in))	89,8698 (51,3170)	88,7672 (50,6874)	32,0598 (18,3066)	38,3246 (21,8839)	44,0899 (25,1760)	34,4890 (19,6937)
tand	0,2173	0,2125	0,1158	0,1339	0,1363	0,1108
<b>Caucho unido (%)</b>	9,5	13,4	32,0	36,1	50,4	35,8
<b>tand máximo al 2%, 10 Hz</b>	0,7241	0,7699	0,9006	0,9543	0,9087	0,9131

Tabla 5 Resultados compuestos en la formulación todo sílice.

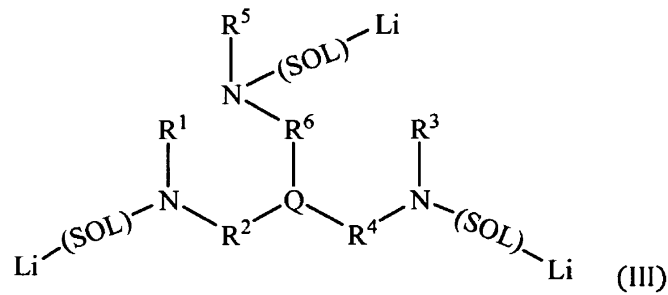
<b>Formulación: Todo SiO<sub>2</sub></b>						
<b>Muestras</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Grupo funcional de cabeza</b>	N/A	TMDP	TMDP	TMDP	TMDP	TMDP
<b>Grupo funcional de cola</b>	N/A	N/A	DMI	SiN	Di(OH)BA	DMBATTEOS
<b>MDR2000 (171°C, FINAL)</b>						
ML (kg.cm):	1,71	1,66	1,74	2,61	4,21	2,53
MH (kg.cm):	23,46	22,91	22,04	20,21	21,75	22,32
MH-ML (kg.cm):	21,75	21,25	20,30	17,60	17,54	19,79
t90 (min)	8,09	7,67	6,87	7,61	5,05	4,82
<b>TRACCIÓN MICRO DUMBELL (100°C, FINAL, SIN CURAR)</b>						
Eb	214	210	179	182	169	186
Tb	7,30	7,20	6,70	6,80	6,7	7,20
M100	3,19	3,21	3,64	3,38	3,77	3,49
M50	1,78	1,77	1,95	1,75	2,01	1,85
<b>TRACCIÓN MICRO DUMBELL (23°C, FINAL, SIN CURAR)</b>						
Eb	298	301	296	277	268	291
Tb	12,60	13,10	13,80	12,90	13,2	14,50
M200	7,61	7,79	8,35	8,16	8,62	8,65
M50	2,02	1,99	2,06	1,81	1,93	1,90
<b>MOONEY (130°C, FINAL)</b>						
MLI+4 (MU))	15,5	17,9	33,2	42,8	67,1	53,9

ES 2 582 474 T3

<b>BARRIDO TENSIÓN (60°C, FINAL, ARES HT)</b>						
G' (Mpa) al 5%. 10 Hz:	4,3050	3,7492	3,0572	2,9522	3,0339	2,8406
G'' (Mpa) al 5%. 10 Hz:	0,6925	0,6184	0,3109	0,2749	0,2644	0,2737
tand al 5%, 10 Hz:	0,1609	0,1650	0,1017	0,0931	0,0871	0,0964
$\Delta G'$ (Mpa) [0,25-14%], 10 Hz:	4,9069	4,4455	1,5888	1,2587	1,4724	1,6102
<b>BARRIDO TEMPERATURA (FINAL, RDAII A)</b>						
G' (Mpa) al 0°C, 2%, 10 Hz:	13,8823	13,3074	13,1181	7,4666	6,8546	13,3904
G'' (Mpa) al 0°C, 2%. 10 Hz:	3,9176	4,3064	4,4335	2,7910	2,7860	5,3667
tand al 0°C, 2%, 10 Hz:	0,2806	0,3210	0,3346	0,3684	0,4062	0,3953
G' (Mpa) al 60°C, 2%. 10 Hz:	7,3439	6,5027	6,4908	3,6865	3,7377	5,9975
G'' (Mpa) al 60°C, 2%. 10 Hz:	1,0288	0,8590	0,7028	0,2985	0,2688	0,5996
tand al 60°C, 2%, 10 Hz:	0,1401	0,1321	0,1083	0,0809	0,0719	0,0999
<b>DYNASTAT (60°C, FINAL)</b>						
K' N/cm ((lbf/in))	758,5664 (433,1526)	586,8978 (335,1273)	397,1415 (226,7737)	409,8041 (234,0042)	393,0098 (224,4144)	395,2499 (225,6935)
K'' N/cm ((lbf/in))	94,7837 (54,1229)	79,4235 (45,3520)	33,1611 (18,9355)	32,7254 (18,6867)	28,8560 (16,4772)	30,4976 (17,4146)
tand	0,1250	0,1353	0,0835	0,0798	0,0734	0,0772
<b>Caucho unido (%)</b>	20,5	20,4	20,9	64,0	76,4	37,5
<b>tand máximo al 2%, 10 Hz</b>	0,7403	0,7710	0,7814	0,9102	0,9420	0,7824

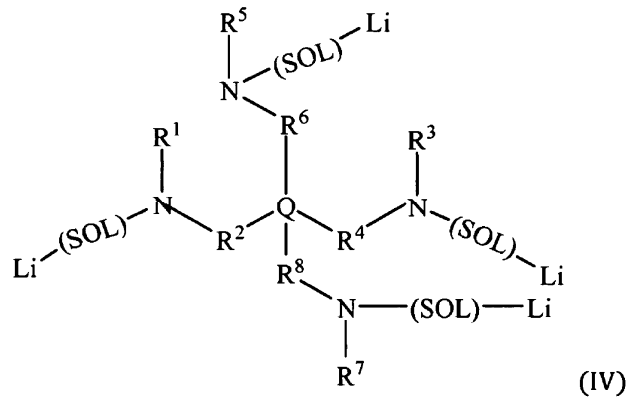
El experto en la técnica entenderá como evidentes diversas modificaciones y cambios que no se apartan del ámbito y espíritu de la presente invención. La presente invención no queda limitada a las realizaciones ilustrativas expuestas en la presente memoria.





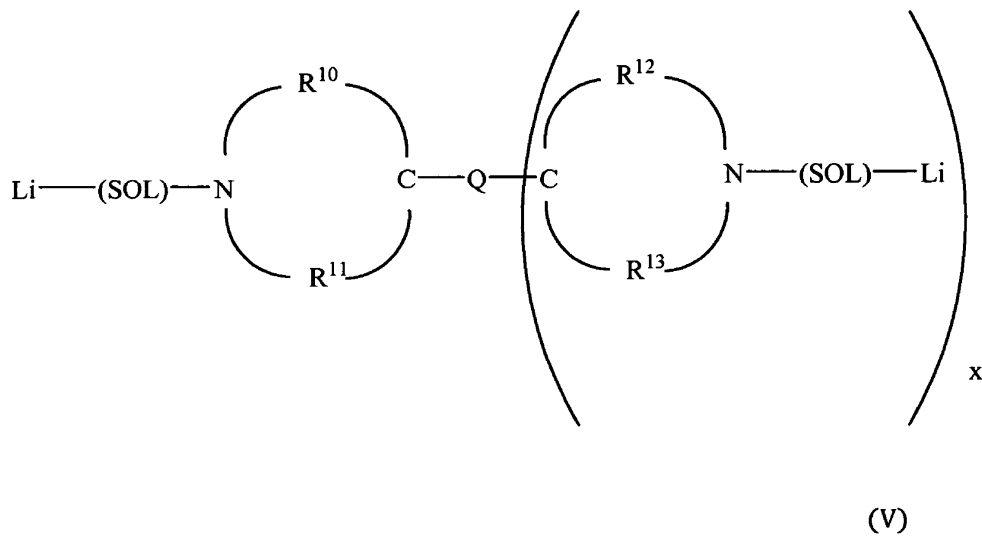
donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de N, P, y Si o (b) un grupo orgánico trivalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>5</sup> se une con R<sup>6</sup> para formar un grupo orgánico trivalente;

5. La solución de iniciador estabilizada de la reivindicación 1, donde el iniciador de cadena extendida se define por la Fórmula IV:



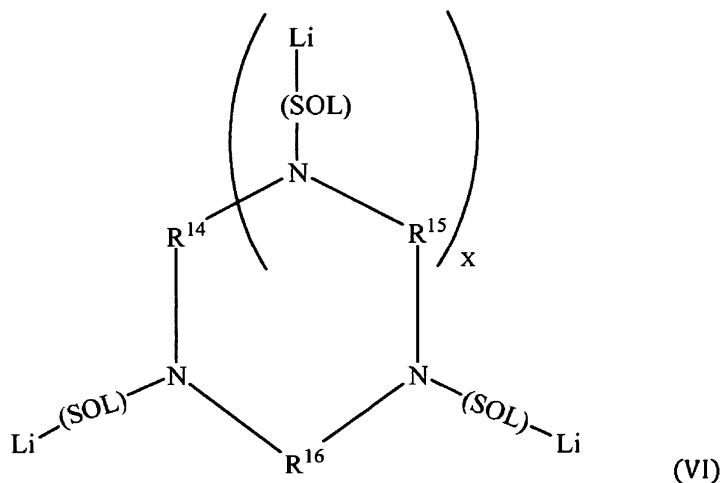
10. donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, Q es silicio o un grupo orgánico tetravalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, y R<sup>8</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>5</sup> se une con R<sup>6</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>7</sup> se une con R<sup>8</sup> para formar un grupo orgánico trivalente.

15. 6. La solución de iniciador estabilizada de la reivindicación 1, donde el iniciador de cadena extendida se define por la Fórmula V:



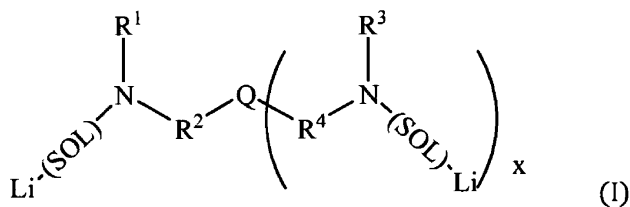
donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, y Si o (b) un grupo orgánico multivalente, y R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, y R<sup>13</sup> son cada uno de ellos, de forma independiente, un grupo orgánico divalente.

7. La solución de iniciador estabilizada de la reivindicación 1, donde el iniciador de cadena extendida se define por la Fórmula VI:

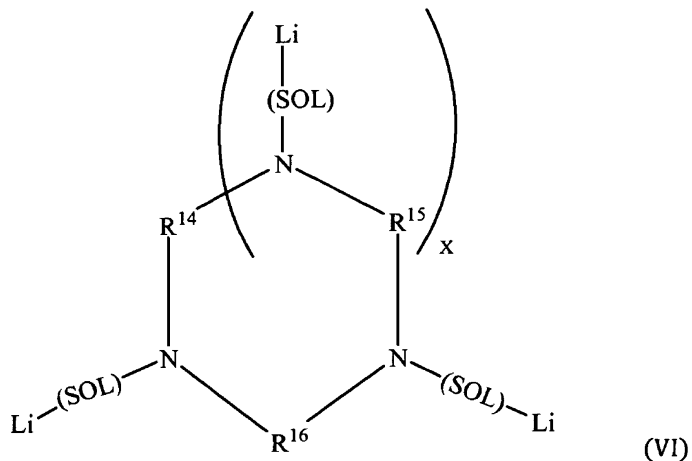


donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, y R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, y R<sup>16</sup> son cada uno de ellos de forma independiente un grupo orgánico divalente;

8. Un método para la fabricación continua de polidienos o copolímeros de polidienos, comprendiendo el método:
- 10 i. la carga continua del monómero de dieno conjugado, de forma opcional junto con monómero copolimerizable con el mismo, en un reactor; y
- ii. la carga continua de una solución estabilizada de un iniciador de cadena extendida al reactor, donde la solución incluye un iniciador de cadena extendida definido por la Fórmula I



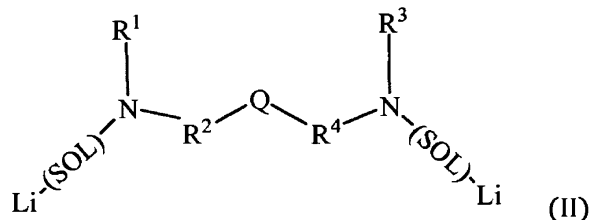
- 15 donde SOL es un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, y Si o (b) un grupo orgánico multivalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> son cada uno de ellos de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, o un iniciador de cadena extendida definido por la Fórmula VI



donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, y R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, y R<sup>16</sup> son cada uno de forma independiente, un grupo orgánico divalente, y un disolvente alifático, un disolvente cicloalifático, o una mezcla de los mismos.

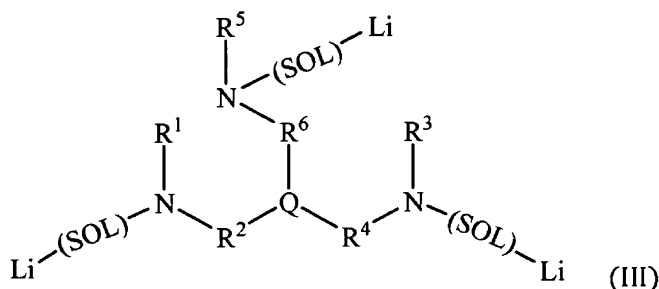
9. El método de la reivindicación 8, que comprende además el paso de cargar de forma continua un agente de funcionalización al reactor para con ello formar un polímero telequérico.

10. El método de la reivindicación 8, donde el iniciador de cadena extendida se define por la Fórmula II:



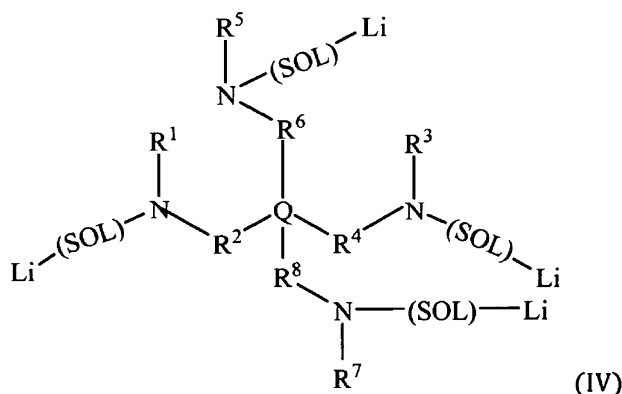
10 donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, y Si o (b) un grupo orgánico divalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente.

11. El método de la reivindicación 8, donde el iniciador de cadena extendida se define por la Fórmula III:



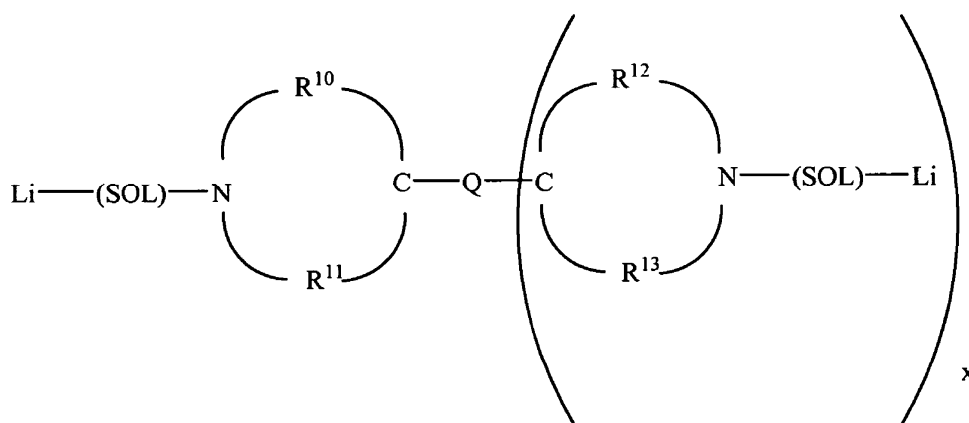
15 donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de N, P, y Si o (b) un grupo orgánico trivalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>5</sup> se une con R<sup>6</sup> para formar un grupo orgánico trivalente;

12. El método de la reivindicación 8, donde el iniciador de cadena extendida se define por la Fórmula IV:



20 donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, Q es un silicio o un grupo orgánico tetravalente, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, y R<sup>8</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente, o donde R<sup>1</sup> se une con R<sup>2</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>3</sup> se une con R<sup>4</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>5</sup> se une con R<sup>6</sup> para formar un grupo orgánico trivalente, y/o R<sup>7</sup> se une con R<sup>8</sup> para formar un grupo orgánico trivalente.

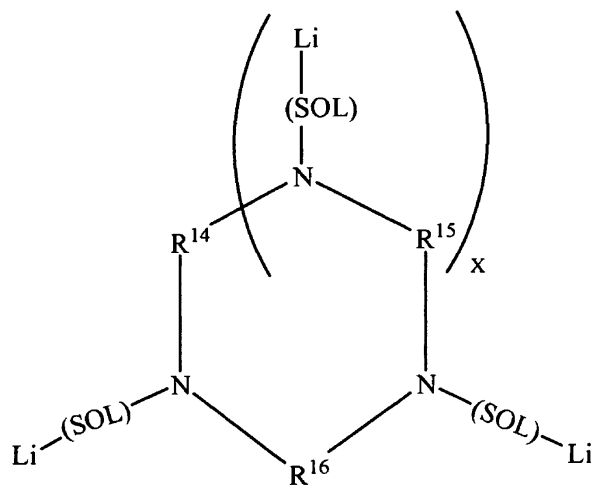
13. El método de la reivindicación 8, donde el iniciador de cadena extendida se define por la Fórmula V:



(V)

donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, Q es (a) un elemento seleccionado del grupo que consta de O, S, N, P, y Si o (b) un grupo orgánico multivalente, y  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ , y  $R^{13}$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente.

- 5 14. El método de la reivindicación 8, donde el iniciador de cadena extendida se define por la Fórmula VI:



(VI)

donde cada SOL es de forma independiente un componente solubilizante divalente, x es un número entero de 1 o más, y  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , y  $R^{16}$  son cada uno de ellos de forma independiente un grupo orgánico divalente;

- 10 15. El método de la reivindicación 8, donde la solución de iniciador estabilizada incluye al menos 0,01 moles de iniciador de cadena extendida por litro de disolvente.
16. Un método para la fabricación continua de polidienos o copolímeros de polidienos, comprendiendo el método:
- la carga continua del monómero de dieno conjugado, de forma opcional junto con monómero copolimerizable con el mismo, a un reactor; y
  - la carga continua de una solución estabilizada de un iniciador de cadena extendida al reactor, donde la solución de un iniciador de cadena extendida se prepara preparando primero una mezcla que incluye una poliamina y monómero de dieno conjugado, e introduciendo posteriormente un compuesto de organolitio a la mezcla para con ello formar el iniciador de cadena extendida en la solución.
- 15