

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 272**

51 Int. Cl.:

C08C 19/00 (2006.01)

C08C 19/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2010 PCT/US2010/021783**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.07.2010 WO2010085631**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2010 E 10733890 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2382241**

54 Título: **Polímeros funcionalizados con compuestos de policiano**

30 Prioridad:

23.01.2009 US 146893 P

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

12.06.2017

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0031, JP**

72 Inventor/es:

LUO, STEVEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 616 272 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 policiano

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

10 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 por 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 tienen de forma deseable baja resistencia a la rodadura. 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.

15 Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la histéresis de vulcanizados de caucho. El grupo funcional del polímero funcionalizado puede reducir el número de extremos 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.

40 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.

Se hace referencia a lo siguiente:

US-2008/051519 A1 (LUO STEVEN [US] ET AL), 28 de febrero de 2008 (28-02-2008)

50 Documento WO 2005/087824 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]; TARTAMELLA TIMOTHY [US]; COLE WILLIAM [US]), 22 de septiembre de 2005 (22-09-2005)

NOSOV ET AL: "One-pot synthesis of primary amino end-functionalized polymers by reaction of living anionic polybutadienes with nitriles", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 47, n.º 12, 31 de mayo de 2006 (31-05-2006), páginas 4245-4250, XP005459640, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.018.04.2006

J. A. Gervasi ET AL: "Reactions of living polystyrene with difunctional nitriles to produce specifically placed grafting sites",

Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1 de abril de 1968 (01-04-1968), páginas 859-868, XP55029452, DOI: 10.1002/pol.1968.150060414

Recuperado de Internet:

5 URL: http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/pol.1968.150060414/asset/150060414_ftp.pdf?

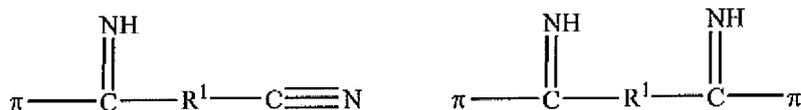
v=1&t=h3bh329y&s=61ba690346446b27c35bf31322360f32a6c6bdf2 [recibido el 11-06-2012]

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

10 Sumario de la invención

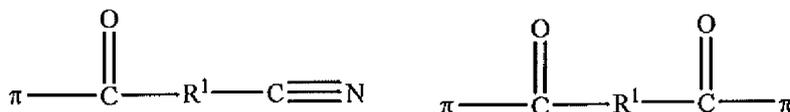
Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de polimerizar un monómero de dieno conjugado mediante el uso de un sistema de catalizador basado en lantánido para formar un polímero que tiene un extremo reactivo y un contenido de enlace cis-1,4 que es superior al 60%; y hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de policiano, donde el compuesto de policiano se define mediante la fórmula $N\equiv C-R^1-C\equiv N$, donde R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico que puede incluir o no uno o más heteroátomos o R^1 es un grupo orgánico divalente cíclico que está desprovisto de heteroátomos.

La presente invención proporciona además un polímero funcionalizado definido por al menos una de las fórmulas:



20 donde π es una cadena de polímero que tiene un contenido de enlace cis-1,4 que es superior al 60% y donde R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico que puede incluir o no uno o más heteroátomos o R^1 es un grupo orgánico divalente cíclico que está desprovisto de heteroátomos.

La presente invención proporciona además un polímero funcionalizado definido por al menos una de las fórmulas:



25 donde π es una cadena de polímero que tiene un contenido de enlace cis-1,4 que es superior al 60% y donde R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico que puede incluir o no uno o más heteroátomos o R^1 es un grupo orgánico divalente cíclico que está desprovisto de heteroátomos.

La presente invención proporciona además un componente de neumático preparado mediante el empleo del polímero de la invención.

30 Breve descripción de los dibujos

La Figura 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 de las realizaciones de la presente invención en comparación con cis-1,4-polibutadieno no funcionalizado.

35 La Figura 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 de las realizaciones de la presente invención en comparación con productos de vulcanización preparados a partir de cis-1,4-polibutadieno no funcionalizado.

40 La Figura 3 es una representación gráfica de calibre de fluencia en frío (mm en 30 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.

La Figura 4 es una 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 poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado preparado según una o más de las realizaciones de la presente invención en comparación con un producto de vulcanización preparado a partir de poli(estireno-co-butadieno) no funcionalizado.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

Según una o más realizaciones de la presente invención, un polímero reactivo se prepara mediante polimerización de monómero de dieno conjugado y opcionalmente monómero copolimerizable junto con el mismo, y después este polímero reactivo se funcionaliza mediante reacción con un compuesto de policiano según se ha definido anteriormente. Los polímeros funcionalizados resultantes se pueden utilizar en la fabricación de componentes para neumáticos. En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados resultantes presentan ventajas de resistencia a la fluencia en frío y proporcionan componentes para neumáticos que presentan de forma ventajosa baja histéresis.

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 de dieno conjugados incluyen compuestos aromáticos sustituidos con vinilo tales como estireno, *p*-metilestireno, α -metilestireno y vinilnaftaleno.

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

Pueden usarse varios procedimientos para preparar catalizadores de coordinación. En una o más realizaciones, un catalizador de coordinación puede formarse in situ añadiendo por separado los componentes del catalizador al monómero que se va a polimerizar o bien de un modo escalonado o de manera simultánea. En otras realizaciones, puede preformarse un catalizador de coordinación. Es decir, los componentes catalíticos se pre-mezclan fuera del sistema de polimerización o bien en ausencia de cualquier monómero o en presencia de una pequeña cantidad de monómero. La composición catalítica preformada resultante se puede envejecer, si se desea, y después añadirse al monómero que va a polimerizarse.

Los sistemas de catalizador de coordinación útiles incluyen sistemas catalíticos basados en lantánido. Estos sistemas catalíticos pueden producir de forma ventajosa *cis*-1,4-polidienos que, antes de inactivarse, tienen extremos de cadena reactivos y pueden denominarse como polímeros pseudovivientes. Aunque también pueden emplearse otros sistemas catalíticos de coordinación, se ha descubierto que los catalizadores basados en lantánidos son especialmente ventajosos y, por lo tanto, sin limitar el alcance de la presente invención, se describirán con mayor detalle.

La práctica de la presente invención no se limita necesariamente a la selección de un sistema de catalizador basado en lantánido particular. En una o más realizaciones, el sistema de catalizador empleado incluye (a) un compuesto que contiene lantánido, (b) un agente alquilante y (c) una fuente de halógeno. En otras realizaciones puede emplearse un compuesto que contiene un anión no coordinador o un precursor de anión no coordinador en lugar de una fuente de halógeno. En estas u otras realizaciones pueden emplearse otros compuestos organometálicos, bases de Lewis y/o modificadores de catalizador además de los ingredientes o componentes expuestos anteriormente. Por ejemplo, en una realización puede emplearse un compuesto que contiene níquel como regulador del peso molecular según se describe en la patente US-6.699.813.

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

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

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

Por facilidad de ilustración, la discusión adicional de compuestos que contienen lantánido útiles se centrará en compuestos de neodimio, aunque los expertos en la materia serán capaces de seleccionar compuestos similares que están basados en otros metales de lantánido.

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

Los organofosfatos de neodimio adecuados incluyen, pero no están limitados a, 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 adecuados incluyen, pero no están limitados a, 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 adecuados incluyen, pero no están limitados a, butilfosfinato de neodimio, pentilfosfinato de neodimio, hexilfosfinato de neodimio, heptilfosfinato de neodimio, octilfosfinato de neodimio, (1-metilheptil)fosfinato de neodimio, (2-etilhexil)fosfinato de neodimio, decilfosfinato de neodimio, dodecilfosfinato de neodimio, octadecilfosfinato de neodimio, oleilfosfinato de neodimio, fenilfosfinato de neodimio, (p-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 adecuados incluyen, pero no están limitados a, dimetilcarbamato de neodimio, dietilcarbamato de neodimio, diisopropilcarbamato de neodimio, dibutilcarbamato de neodimio y dibencilcarbamato de neodimio.

Los ditiocarbamatos de neodimio adecuados incluyen, pero no están limitados a, dimetilditiocarbamato de neodimio, dietilditiocarbamato de neodimio, diisopropilditiocarbamato de neodimio, dibutilditiocarbamato de neodimio y dibencilditiocarbamato de neodimio.

Los xantatos de neodimio adecuados incluyen, pero no están limitados a, metilxantato de neodimio, etilxantato de neodimio, isopropilxantato de neodimio, butilxantato de neodimio y bencilxantato de neodimio.

Los β -dicetonatos de neodimio adecuados incluyen, pero no están limitados a, 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 adecuados incluyen, pero no están limitados a, metóxido de neodimio, etóxido de neodimio, isopropóxido de neodimio, 2-etilhexóxido de neodimio, fenóxido de neodimio, nonilfenóxido de neodimio y naftóxido de neodimio.

5 Los haluros de neodimio adecuados incluyen, pero no están limitados a, fluoruro de neodimio, cloruro de neodimio, bromuro de neodimio y yoduro de neodimio. Los pseudohaluros de neodimio adecuados incluyen, pero no están limitados a, cianuro de neodimio, cianato de neodimio, tiocianato de neodimio, azida de neodimio y ferrocianuro de neodimio. Los oxihaluros de neodimio incluyen, pero no están limitados a, oxifluoruro de neodimio, oxiclорuro de neodimio y oxibromuro de neodimio. 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. Cuando se emplean haluros de lantánido, oxihaluros de lantánido u otros compuestos que contienen lantánido que contienen un átomo de halógeno, el compuesto que contiene lantánido también puede servir como toda o parte de la fuente de halógeno en el sistema de catalizador mencionado anteriormente.

15 Según se usa en la presente memoria, la expresión compuesto de organolantánido se refiere a cualquier compuesto que contiene lantánido, que contiene al menos un enlace lantánido-carbono. Estos compuestos son predominantemente, aunque no exclusivamente, los que contienen ligandos de ciclopentadienilo ("Cp"), ciclopentadienilo sustituido, alilo y alilo sustituido. Los compuestos organolantánidos adecuados incluyen, pero no están limitados a, Cp_3Ln , Cp_2LnR , Cp_2LnCl , $CpLnCl_2$, $CpLn$ (ciclooctatetraeno), $(C_5Me_5)_2LnR$, LnR_3 , $Ln(alilo)_3$ y $Ln(alilo)_2Cl$, donde Ln representa un átomo de lantánido y R representa un grupo hidrocarbilo. En una o más realizaciones, los grupos hidrocarbilo útiles en la presente invención pueden contener heteroátomos, tales como, por ejemplo, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo.

20 Como se ha mencionado anteriormente, los sistemas de catalizador basados en lantánido empleados en la presente invención pueden incluir un agente alquilante. En una o más realizaciones, los agentes alquilante, que también pueden denominarse agentes de hidrocarbilarción, incluyen compuestos organometálicos que pueden transferir uno o más grupos hidrocarbilo a otro metal. De forma típica, estos agentes incluyen compuestos organometálicos de metales electropositivos como, por ejemplo, metales de los Grupos 1, 2 y 3 (metales de los Grupos IA, IIA y IIIA). Los agentes alquilantes útiles en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, compuestos de organoaluminio y organomagnesio. Según se usa en la presente memoria, la expresión compuesto de organoaluminio se refiere a cualquier compuesto de aluminio que contiene al menos un enlace aluminio-carbono. En una o más realizaciones pueden emplearse compuestos de organoaluminio que son solubles en un disolvente de hidrocarburo. Según se usa en la presente memoria, la expresión compuesto de organomagnesio se refiere a cualquier compuesto de magnesio que contiene al menos un enlace magnesio-carbono. En una o más realizaciones pueden emplearse compuestos de organomagnesio que son solubles en un hidrocarburo. Como se describirá con mayor detalle más adelante, varias especies de agentes alquilantes adecuados pueden estar en forma de un haluro. Donde el agente alquilante incluye un átomo de halógeno, el agente alquilante también puede servir como toda o parte de la fuente de halógeno en el sistema de catalizador mencionado anteriormente.

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

30 Los tipos de compuestos de organoaluminio que están representados por la fórmula general AlR_nX_{3-n} incluyen, pero no están limitados a, compuestos de trihidrocarbilaraluminio, hidruro de dihidrocarbilaraluminio, dihidruro de hidrocarbilaraluminio, carboxilato de dihidrocarbilaraluminio, bis(carboxilato) de hidrocarbilaraluminio, alcóxido de dihidrocarbilaraluminio, dialcóxido de hidrocarbilaraluminio, haluro de dihidrocarbilaraluminio, dihaluro de hidrocarbilaraluminio, arilóxido de dihidrocarbilaraluminio y diarilóxido hidrocarbilaraluminio. En una realización, el agente alquilante puede comprender compuestos de trihidrocarbilaraluminio, hidruro de dihidrocarbilaraluminio y/o dihidruro de hidrocarbilaraluminio. En una realización, cuando el agente alquilante comprende un compuesto de hidruro de organoaluminio, la fuente de halógeno mencionada anteriormente puede proporcionarse mediante un haluro de estaño, según se desvela en la patente US-7.008.899.

35 Los compuestos de trihidrocarbilaraluminio adecuados incluyen, pero no están limitados a, trimetilaluminio, trietilaluminio, trisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, trisopropilaluminio, 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, etilidifenilaluminio, etildi-p-tolilaluminio y etilidibencilaluminio.

40 Los compuestos de hidruro de dihidrocarbilaraluminio adecuados incluyen, pero no están limitados a, hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de

diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, 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 bencilisobutilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio e hidruro de bencil-n-octilaluminio.

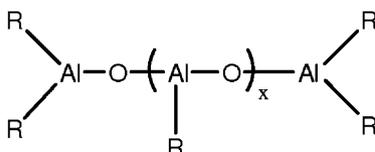
Los dihidruros de hidrocarbitaluminio adecuados incluyen, pero no están limitados a, dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio.

Los compuestos de haluro de hidrocarbitaluminio adecuados incluyen, pero no están limitados a, cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, cloruro de feniletaluminio, cloruro de fenil-n-propilaluminio, cloruro de fenilisobutilaluminio, cloruro de fenil-n-butilaluminio, cloruro de fenilisobutilaluminio, cloruro de fenil-n-octilaluminio, cloruro de p-toliletaluminio, cloruro de p-tolil-n-propilaluminio, cloruro de p-tolilisobutilaluminio, 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 bencilisobutilaluminio, cloruro de bencil-n-butilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio y cloruro de bencil-n-octilaluminio.

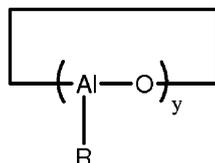
Los compuestos de dihaluro de hidrocarbitaluminio adecuados incluyen, pero no están limitados a, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.

Otros compuestos de organoaluminio útiles como agentes alquilantes que pueden representarse por la fórmula general AlR_nX_{3-n} incluyen, pero no están limitados a, hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio, 2-etilhexanoato de diisobutilaluminio, neodecanoato de dimetilaluminio, estearato de dietilaluminio, oleato de diisobutilaluminio, bis(hexanoato) de metilaluminio, bis(octoato) de etilaluminio, bis(2-etilhexanoato) de isobutilaluminio, bis(neodecanoato) de metilaluminio, bis(estearato) de etilaluminio, bis(oleato) de isobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de isobutilaluminio, dietóxido de metilaluminio, dietóxido de etilaluminio, dietóxido de isobutilaluminio, difenóxido de metilaluminio, difenóxido de etilaluminio y difenóxido de isobutilaluminio.

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



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



donde x puede ser un número entero en el intervalo de 1 a 100 o de 10 a 50; y puede ser un número entero en el intervalo de 2 a 100 o de 3 a 20; y donde cada R puede ser independientemente un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio mediante un átomo de carbono. En una realización, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo incluyendo, pero no están limitados a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, alilo y alquinilo, conteniendo cada grupo en el intervalo desde 1 átomo de carbono, o el número mínimo adecuado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo también pueden contener heteroátomos, incluyendo, pero no están limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre y fósforo. El número de moles del aluminoxano, 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 aluminoxano oligoméricas. Esta convención se emplea comúnmente en la técnica de sistemas catalizadores que utilizan aluminoxanos.

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

Los compuestos de aluminóxano adecuados incluyen, pero no están limitados a, 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. Puede formarse metilaluminóxano modificado sustituyendo del 20 al 80 por ciento de los grupos metilo de metilaluminóxano con grupos hidrocarbilo de C₂ a C₁₂, preferiblemente con grupos isobutilo, usando técnicas conocidas para los expertos en la materia.

Los aluminóxanos se pueden utilizar solos o en combinación con otros compuestos de tipo organoaluminio. En una realización pueden emplearse en combinación metilaluminóxano y al menos otro compuesto de organoaluminio (por ejemplo, AlR_nX_{3-n}), tal como hidruro de diisobutilaluminio. La publicación US-2008/0182954 proporciona otros ejemplos donde pueden emplearse en combinación aluminóxanos y compuestos de organoaluminio.

Como se ha mencionado anteriormente, los agentes alquilantes útiles en la presente invención pueden comprender compuestos de organomagnesio. En una o más realizaciones, los compuestos de organomagnesio que pueden utilizarse incluyen aquellos representados mediante la fórmula general MgR₂, donde cada R puede ser independientemente un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de magnesio mediante un átomo de carbono. En una o más realizaciones, cada R puede ser independientemente un grupo hidrocarbilo incluyendo, pero no están limitados a, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueno, cicloalqueno, cicloalqueno sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo y alquinilo, conteniendo cada grupo en el intervalo desde 1 átomo de carbono, o el número mínimo adecuado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo también pueden contener heteroátomos, incluyendo, pero no están limitados a, átomos de nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

Los compuestos de organomagnesio adecuados que pueden representarse mediante la fórmula general MgR₂ incluyen, pero no están limitados a, dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, diisopropilmagnesio, dibutilmagnesio, dihexilmagnesio, difenilmagnesio y dibencilmagnesio.

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

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

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

Como se ha mencionado anteriormente, los sistemas de catalizador basados en lantánido empleados en la presente invención pueden incluir una fuente de halógeno. Según se usa en la presente memoria, la expresión fuente de

- halógeno se refiere a cualquier sustancia que incluye al menos un átomo de halógeno. En una o más realizaciones, al menos una porción de la fuente de halógeno puede proporcionarse por el compuesto que contiene lantánido descrito anteriormente y/el agente alquilante descrito anteriormente, cuando dichos compuestos contienen al menos un átomo de halógeno. En otras palabras, el compuesto que contiene lantánido puede servir como el compuesto que contiene lantánido y como al menos una porción de la fuente de halógeno. De modo similar, el agente alquilante puede servir como el agente alquilante y como al menos una porción de la fuente de halógeno.
- En otra realización, al menos una porción de la fuente de halógeno puede estar presente en los sistemas de catalizador en forma de un compuesto que contiene halógeno separado y distinto. Pueden emplearse diversos compuestos, o mezclas de los mismos, que contienen uno o más átomos de halógeno como la fuente de halógeno. Los ejemplos de átomos de halógeno incluyen, pero no están limitados a, flúor, cloro, bromo y yodo. También se puede utilizar una combinación de dos o más átomos de halógeno. Los compuestos que contienen halógeno que son solubles en un hidrocarburo son adecuados para su uso en la presente invención. Los compuestos que contienen halógeno insolubles en hidrocarburo, sin embargo, pueden suspenderse en un sistema de polimerización para formar la especie catalíticamente activa, y por tanto también son útiles.
- Los tipos útiles de compuestos que contienen halógeno que pueden emplearse incluyen, pero no están limitados a, halógenos elementales, halógenos mixtos, haluros de hidrógeno, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos y haluros organometálicos.
- Los halógenos elementales adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, flúor, cloro, bromo y yodo. Algunos ejemplos específicos de halógenos mixtos adecuados incluyen monocloruro de yodo, monobromuro de yodo, tricloruro de yodo y pentafluoruro de yodo.
- Los haluros de hidrógeno incluyen, pero no están limitados a, el fluoruro de hidrógeno, el cloruro de hidrógeno, el bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno.
- Los haluros orgánicos incluyen, pero no están limitados a, el cloruro de t-butilo, el bromuro de t-butilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloro-di-fenilmetano, bromo-di-fenilmetano, cloruro de trifenilmetilo, bromuro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, bromuro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, trimetildiclorosilano, cloruro de benzoílo, bromuro de benzoílo, cloruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloroformiato de metilo y bromoformiato de metilo.
- Los haluros inorgánicos incluyen, pero no están limitados a, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, pentacloruro de boro, oxicloruro de fósforo, oxibromuro de fósforo, trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, tetrafluoruro de silicio, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrayoduro de silicio, tricloruro de arsénico, tribromuro de arsénico, triyoduro de arsénico, tetracloruro de selenio, tetrabromuro de selenio, tetracloruro de telurio, tetrabromuro de telurio y tetrayoduro de telurio.
- Los haluros metálicos incluyen, pero no están limitados a, tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tribromuro de antimonio, triyoduro de aluminio, trifluoruro de aluminio, tricloruro de galio, tribromuro de galio, triyoduro de galio, trifluoruro de galio, tricloruro de indio, tribromuro de indio, triyoduro de indio, trifluoruro de indio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, dicloruro de zinc, dibromuro de zinc, diyoduro de zinc y difluoruro de zinc.
- Los haluros organometálicos incluyen, pero no están limitados a, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de metilaluminio, dibromuro de etilaluminio, difluoruro de metilaluminio, difluoruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de isobutilaluminio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, yoduro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, bromuro de fenilmagnesio, cloruro de bencilmagnesio, cloruro de trimetilestaño, bromuro de trimetilestaño, cloruro de trietilestaño, bromuro de trietilestaño, dicloruro de di-t-butilestaño, dibromuro de di-t-butilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, cloruro de tributilestaño y bromuro de tributilestaño.
- En una o más realizaciones, los sistemas de catalizador descritos anteriormente pueden comprender un compuesto que contiene un anión no coordinante o un precursor de anión no coordinante. En una o más realizaciones puede usarse un compuesto que contiene un anión no coordinante o un precursor de anión no coordinante en lugar de la fuente de halógeno descrita anteriormente. Un anión no coordinante es un anión estéricamente voluminoso que no forma enlaces coordinados con, por ejemplo, el centro activo de un sistema de catalizador debido a un impedimento estérico. Los aniones no coordinantes útiles en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, aniones de tetraarilborato y aniones de tetraarilborato fluorado. Los compuestos que contienen un anión no coordinante también pueden contener un contracatión como, por ejemplo, un catión carbonio, amonio o fosfonio. Los contracatiónes ilustrativos incluyen, pero no están limitados a, cationes triarilcarbonio y cationes N,N-dialquilanilinio. Los ejemplos de compuestos que contienen un anión no coordinante y un contracatión incluyen, pero no están limitados a, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbonio y tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio.

- 5 Un precursor de anión no coordinante también puede usarse en esta realización. Un precursor de anión no coordinante es un compuesto que es capaz de formar un anión no coordinante en las condiciones de reacción. Los precursores de anión no coordinante útiles incluyen, pero no están limitados a, compuestos de triarilboro, BR_3 , donde R es un grupo arilo de retirada 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 de tipo 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, la expresión "composición catalizadora" se ha empleado de modo que comprende 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 de tipo lantánido anterior puede presentar una actividad catalítica elevada en términos de la polimerización de dienos conjugados para formar 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 proporción molar del agente alquilante con respecto al compuesto que contiene lantánido (agente alquilante/Ln) puede variarse de 1:1 a 1000:1, en otras realizaciones de 2:1 a 500:1 y en otras realizaciones de 5:1 a 200:1.
- 25 En aquellas realizaciones donde un aluminóxano y al menos otro agente de organoaluminio se emplean como agentes alquilante, la proporción molar del aluminóxano con respecto al compuesto que contiene lantánido (aluminóxano/Ln) puede variarse de 5:1 a 1000:1, en otras realizaciones de 10:1 a 700:1, y en otras realizaciones de 20:1 a 500:1; y la proporción molar del al menos otro compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto que contiene lantánido (Al/Ln) puede variarse de 1:1 a 200:1, en otras realizaciones de 2:1 a 150:1 y en otras realizaciones de 5:1 a 100:1.
- 30 La proporción molar del compuesto que contiene halógeno con respecto al compuesto que contiene lantánido se describe de la mejor manera en términos de la proporción de los moles de átomos de halógeno en la fuente de halógeno con respecto a los moles de átomos de lantánido en el compuesto que contiene lantánido (halógeno/Ln). En una o más realizaciones, la proporción molar de halógeno/Ln puede variarse de 0,5:1 a 20:1, en otras realizaciones de 1:1 a 10:1 y en otras realizaciones; de 2:1 a 6:1.
- 35 En otra realización más, la proporción molar del anión no coordinante o precursor de anión no coordinante con respecto al compuesto que contiene lantánido (An/Ln) puede ser de 0,5:1 a 20:1, en otras realizaciones de 0,75:1 a 10:1, y en otras realizaciones de 1:1 a 6:1.
- La composición catalizadora lantánida puede obtenerse por diversos métodos.
- 40 En una realización, la composición catalizadora basada en lantánido puede formarse *in situ* añadiendo los ingredientes de catalizador a una solución que contiene monómero y disolvente, o a un monómero a granel, de una manera por etapas o simultánea. En una realización, el agente alquilante puede añadirse en primer lugar, seguido del compuesto que contiene lantánido, y después seguido de la fuente de halógeno o del compuesto que contiene un anión no coordinante o el precursor de anión no coordinante.
- 45 En otra realización, la composición del catalizador lantánido puede formarse previamente. Es decir, los ingredientes de catalizador se pre-mezclan fuera del sistema de polimerización tanto en ausencia de cualquier monómero como en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura adecuada, que puede ser de $-20^{\circ}C$ a $80^{\circ}C$. La cantidad de monómero de dieno conjugado que puede usarse para preformar el catalizador puede variar de 1 a 500 moles, en otras realizaciones de 5 a 250 moles y en otras realizaciones de 10 a 100 moles por mol del compuesto que contiene lantánido. La composición del catalizador resultante puede someterse a envejecimiento, si se desea, antes de añadirla al monómero que se vaya a polimerizar.
- 50 En otra realización, la composición del catalizador lantánido se puede formar utilizando un procedimiento en dos etapas. La primera etapa puede implicar combinar el agente alquilante con el compuesto que contiene lantánido tanto en ausencia de cualquier monómero como en presencia de una pequeña cantidad de al menos un monómero de dieno conjugado a una temperatura adecuada, que puede ser de $-20^{\circ}C$ a $80^{\circ}C$. La cantidad de monómero empleada en la primera etapa puede ser similar a la expuesta anteriormente para preformar el catalizador. En la segunda etapa, la mezcla formada en la primera etapa y la fuente de halógeno, anión no coordinante o precursor de anión no coordinante puede cargarse de una manera por etapas o simultánea en el monómero que se vaya a polimerizar.
- 55 En una o más realizaciones, el polímero reactivo se prepara mediante polimerización aniónica, en la que el monómero se polimeriza usando 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 y 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 vivos 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.

5 La práctica de esta invención no está limitada por la selección de cualquiera de los iniciadores aniónicos particulares. En una o más realizaciones, el iniciador aniónico empleado es un iniciador funcional que confiere un grupo funcional en la cabeza de la cadena de polímero (es decir, la localización desde la cual se inicia la cadena de polímero). En realizaciones particulares, el grupo funcional incluye uno o más heteroátomos (por ejemplo, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo) o grupos heterocíclicos. En determinadas realizaciones, el grupo
10 funcional reduce la pérdida de histéresis de 50°C de productos de vulcanización de cargados con negro de carbono preparados a partir de polímeros que contienen el grupo funcional en comparación con productos de vulcanización cargados con negro de carbono similares preparados a partir de polímero que no incluye el grupo funcional.

Los iniciadores aniónicos ejemplares incluyen compuestos de organolitio. En una o más realizaciones, los compuestos de organolitio pueden incluir heteroátomos. En estas u otras realizaciones, los compuestos de
15 organolitio pueden incluir uno o más grupos heterocíclicos.

Los tipos de compuestos de organolitio incluyen alquillitio, compuestos de arillitio y compuestos de cicloalquillitio. Los ejemplos específicos de compuestos de organolitio incluyen etillitio, n-propillitio, isopropillitio, n-butillitio, sec-butillitio, t-butillitio, n-amillitio, isoamillitio y fenillitio. Otros ejemplos incluyen compuestos de haluro de alquilmagnesio, tales como bromuro de butilmagnesio y bromuro de fenilmagnesio. Otros iniciadores aniónicos
20 más incluyen compuestos de organosodio, tales como fenilsodio y 2,4,6-trimetilfenilsodio. También se contemplan aquellos iniciadores aniónicos que dan lugar a polímeros di-vivientes, en donde viven ambos extremos de una cadena de polímero. Los ejemplos de tales iniciadores incluyen iniciadores de dilitio, tales como aquellos preparados haciendo reaccionar 1,3-diisopropenilbenceno con sec-butillitio. Estos y los iniciadores difuncionales relacionados se divulgan en la patente US-3.652.516. También pueden emplearse iniciadores aniónicos de
25 radical, incluyendo los descritos en la patente US-5.552.483.

En realizaciones particulares, los compuestos de organolitio incluyen un compuesto que contiene amina cíclica, tales como liohexametilenimina. Estos y los iniciadores difuncionales útiles relacionados se divulgan en las patentes US-5.332.810, US-5.329.005, US-5.578.542, US-5.393.721, US-5.698.646, US-5.491.230, US-5.521.309, US-5.496.940, US-5.574.109 y US-5.786.441.

30 En otras realizaciones, los compuestos de organolitio incluyen alquilioacetales litiados, tales como 2-litio-2-metil-1,3-ditiano. Estos e iniciadores útiles relacionados se divulgan en las publicaciones de Estados Unidos N.º 2006/0030657, 2006/0264590 y 2006/0264589. En otras realizaciones más, los compuestos de organolitio incluyen iniciadores que contienen alcóxido, tales como t-butildimetilpropoxisilano litiado. Estos y los iniciadores útiles relacionados se divulgan en la publicación de Estados Unidos N.º 2006/0241241.

35 En una o más realizaciones, el iniciador aniónico empleado es un compuesto de trialkilestañolitio, tal como tri-n-butilestañolitio. Estos y los iniciadores útiles relacionados se divulgan en las patentes US-3.426.006 y US-5.268.439.

Cuando se preparan copolímeros elastoméricos que contienen monómeros de dieno conjugados y monómeros aromáticos sustituidos con vinilo mediante polimerización aniónica, los monómeros de dieno conjugados y monómeros aromáticos que contienen vinilo pueden usarse a cualquier proporción en peso de 95:5 a 50:50, o en
40 otras realizaciones, de 90:10 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.

Compuestos útiles como aleatorizadores incluyen aquellos que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no enlazados. Los tipos ejemplares de aleatorizadores incluyen oxolanil alcanos oligoméricos cíclicos; dialquil éteres de mono y oligo alquilenglicoles (también conocidos como éteres "glyme"); éteres corona; aminas terciarias; oligómeros lineales de THF; alcóxidos de metal alcalino; y sulfonatos de metal alcalino. Los alcanos de oxoanilo oligoméricos lineales y cíclicos se describen en la patente US-4.429.091.
45

Los ejemplos específicos de aleatorizadores incluyen 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, 1,2-dimetoxietano, N,N,N',N'-tetrametilendiamina (TMEDA), tetrahidrofurano (THF), 1,2-dipiperidiletano, dipiperidilmetano, hexametifosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, dimetil éter, dietil éter, tri-n-butilamina, t-amilato potásico, 4-dodecilsulfonato potásico y mezclas de los mismos.
50

La cantidad de aleatorizador que debe emplearse puede depender de diversos factores, tales como la microestructura deseada del polímero, la proporción de monómero con respecto a comonómero, la temperatura de polimerización, así como la naturaleza del aleatorizador específico empleado. En una o más realizaciones, la
55 cantidad de aleatorizador empleada puede variar entre 0,05 y 100 moles por mol del iniciador aniónico.

El iniciador aniónico y el aleatorizador pueden introducirse en el sistema de polimerización por diversos métodos. En una o más realizaciones, el iniciador aniónico y el aleatorizador pueden añadirse por separado al monómero

que va a polimerizarse de una manera por etapas o simultánea. En otras realizaciones, el iniciador aniónico y el aleatorizador pueden premezclarse fuera del sistema de polimerización tanto en ausencia de cualquier monómero como en presencia de una pequeña cantidad de monómero y la mezcla resultante puede madurarse, si se desea, y después añadirse al monómero que se va a polimerizar.

5 En una o más realizaciones, independientemente de si se usa el catalizador de coordinación o un iniciador aniónico para preparar el polímero reactivo, puede emplearse un disolvente como vehículo tanto para disolver como para suspender el catalizador o iniciador a fin de facilitar la liberación del catalizador o iniciador en el sistema de polimerización. En otras realizaciones, se puede utilizar monómero como catalizador. En otras realizaciones más, el catalizador o iniciador pueden usarse en su estado puro sin ningún disolvente.

10 En una o más realizaciones, los disolventes adecuados incluyen los compuestos orgánicos que no experimentan 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, estos disolventes orgánicos son inertes para el catalizador o iniciador. Los disolventes orgánicos ilustrativos incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Los 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, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y fracciones ligeras del petróleo. Y ejemplos no limitativos de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano 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.

25 Otros ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición de altos pesos moleculares, incluyendo aceites hidrocarbonados habitualmente utilizados para aumentar con aceite el tamaño de los polímeros. Los ejemplos de estos aceites incluyen aceites parafínicos, aceites aromáticos, aceites nafténicos, aceites vegetales distintos de aceites de ricino y aceites de bajo PCA incluyendo MES, TDAE, SRAE, aceites nafténicos pesados. Puesto que dichos hidrocarburos son no volátiles, de forma típica no requieren separación y permanecen incorporados en el polímero.

30 La producción del polímero reactivo según la presente invención se puede lograr polimerizando monómeros de dienos conjugados, de forma opcional junto con monómeros copolimerizables con monómeros de dienos conjugados, en presencia de una cantidad eficaz del catalizador o iniciador. La introducción del catalizador o iniciador, el monómero de dieno conjugado, opcionalmente 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 o iniciador que debe emplearse puede depender de la interacción de diversos factores como, por ejemplo, el tipo de catalizador o 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 consecuencia, no puede establecerse una cantidad específica de catalizador o iniciador excepto para decir qué cantidades catalíticamente eficaces del catalizador o iniciador pueden usarse.

35 En una o más realizaciones, la cantidad de compuesto metálico de coordinación (por ejemplo, un compuesto que contiene lantánido) usada puede variarse de 0,001 a 2 mmol, en otras realizaciones de 0,005 a 1 mmol y en otras realizaciones más de 0,01 a 0,2 mmol por 100 gramos de monómero.

40 En otras realizaciones, donde se emplea un iniciador aniónico (por ejemplo, un compuesto de alquil-litio), la carga de iniciador puede variarse de 0,05 a 100 mmol, en otras realizaciones de 0,1 a 50 mmol, y en otras realizaciones más de 0,2 a 5 mmol por 100 gramos de monómero.

45 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 o iniciador. 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 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.

55 En otras realizaciones, el sistema de polimerización empleado puede considerarse generalmente un sistema de polimerización a granel que no incluye sustancialmente nada de disolvente o una cantidad mínima de disolvente. Los expertos en la materia 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 afecte negativamente a las ventajas deseadas al llevar a cabo la polimerización a granel. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser inferior al 20% en peso, en otras realizaciones inferior al 10% en peso, y en otras realizaciones más inferior al 5% en peso basado en el

peso total de la mezcla de polimerización. En otra realización, la mezcla de polimerización no contiene disolventes distintos de aquellos que son inherentes a las materias primas empleadas. En otra realización, la mezcla de polimerización está sustancialmente exenta de disolvente, lo que significa la ausencia de la cantidad de disolvente que tendría si no un efecto apreciable en el proceso de polimerización. Se puede decir también que los sistemas de polimerización que están sustancialmente exentos de disolvente no incluyen prácticamente disolvente. En realizaciones específicas, la mezcla de polimerización está exenta de disolvente.

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. 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 al 60%. En otras realizaciones, especialmente si la conversión monomérica en un proceso de polimerización a granel es superior al 60%, 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 que se polimeriza se impulsa mediante pistón, o sustancialmente mediante pistón. Por ejemplo, para este fin son adecuados los extrusores en los que el cemento se inyecta mediante un husillo único autolimpiador o un agitador de doble husillo. En la patente US-7.351.776 se divulgan ejemplos de procesos de polimerización a granel útiles.

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 transferirlos a otro recipiente en el que se puede llevar a cabo la polimerización del monómero (o al menos una parte mayoritaria de esta).

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 remplazar el monómero ya polimerizado. En una o más realizaciones, las condiciones en las que tiene lugar la polimerización pueden controlarse para mantener la temperatura de la mezcla de polimerización en un intervalo que va de -10°C a 200°C , en otras realizaciones de 0°C a 150°C , y en otras realizaciones de 20°C a 100°C . En una o más realizaciones, el calor de polimerización puede retirarse mediante el enfriamiento externo por parte de una envoltura de reactor térmicamente controlada, enfriamiento interno por evaporación y condensación del monómero a través del uso de un condensador de reflujo conectado al reactor, o una combinación de los dos métodos. También, las condiciones de polimerización pueden controlarse para realizar la polimerización a una presión de 0,01 megapascuales a 5,06 megapascuales (de 0,1 atmósfera a 50 atmósferas), en otras realizaciones de 0,05 megapascuales a 2,02 megapascuales (de 0,5 atmósferas a 20 atmósferas), y en otras realizaciones de 0,1 atmósferas a 1,01 atmósferas (de 1 atmósfera a 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.

Independientemente de si la polimerización se cataliza o inicia mediante un catalizador de coordinación (por ejemplo, un catalizador basado en lantánido) o un iniciador aniónico (por ejemplo, un iniciador de alquililitio), algunas o todas las cadenas poliméricas resultantes pueden poseer extremos de cadena reactivos antes de inactivar la mezcla de polimerización. Como se ha indicado anteriormente, el polímero reactivo preparado con un catalizador de coordinación (por ejemplo, un catalizador basado en lantánido) puede denominarse polímero pseudo-viviente, y el polímero reactivo preparado con un iniciador aniónico (por ejemplo, un iniciador de alquililitio) puede denominarse polímero viviente. En una o más realizaciones, una mezcla de polimerización, que incluye un polímero reactivo, puede denominarse 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 o iniciador, el tipo de monómero, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la conversión de monómero y muchos otros factores. En una o más realizaciones, al menos el 20% de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo, en otras realizaciones al menos el 50% de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo y en otras realizaciones más al menos el 80% de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo. En cualquier caso, el polímero reactivo puede reaccionar con un compuesto de policiano para formar el polímero funcionalizado de la presente invención.

En realizaciones particulares, R' definido anteriormente es un resto orgánico divalente no heterocíclico. En otras palabras, R' está preferiblemente desprovisto de grupos heterocíclicos, que pueden ser saturados o insaturados, pueden ser monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos o multicíclicos. En una o más realizaciones, R' es un resto orgánico divalente acíclico (tanto lineal como ramificado) que puede incluir o no uno o más heteroátomos. Los heteroátomos incluyen nitrógeno, oxígeno, azufre, boro, silicio, estaño y fósforo.

Los compuestos de policiano se representan mediante la fórmula $\text{N}=\text{C}-\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{N}$, donde R^1 es un grupo orgánico divalente. En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir grupos de hidrocarbilenos o grupos de hidrocarbilenos sustituidos, tales como, pero no están limitados a, grupos alquilenos, cicloalquilenos, alquenilenos, cicloalquenilenos, alquinilenos, cicloalquinilenos 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, estos grupos pueden incluir desde uno o dos, o el número mínimo adecuado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. En realizaciones particulares, R^1 es un grupo divalente no heterocíclico. En la invención, R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico (tanto lineal

como ramificado) que puede incluir o no uno o más heteroátomos, o R¹ es un grupo orgánico divalente cíclico que está desprovisto de heteroátomos. En una o más realizaciones, R¹ puede contener uno o más grupos ciano adicionales (es decir, -C≡N).

5 Los tipos ejemplares de compuestos de policiano incluyen compuestos de (policiano)areno, (policiano)alcano, (policiano)alqueno, (policiano)alquino, (policiano)cicloalcano, (policiano)cicloalqueno y (policiano)cicloalquino. Los expertos en la materia apreciarán que los compuestos de (policiano)areno incluyen compuestos de areno donde al menos dos átomos de hidrógeno en el compuesto de areno han sido reemplazados por grupos ciano, y los expertos en la materia apreciarán que las otras clases de compuestos de policiano pueden identificarse de modo similar.

10 En una o más realizaciones, los tipos ejemplares de compuestos de (policiano)areno incluyen compuestos de dicianoareno, tricianoareno y tetracianoareno. Los tipos ejemplares de (policiano)alcano incluyen compuestos de dicianoalcano, tricianoalcano y tetracianoalcano. Los tipos ejemplares de compuestos de (policiano)alqueno incluyen compuestos de dicianoalqueno, tricianoalqueno y tetracianoalqueno. Los tipos ejemplares de compuestos de (policiano)alquino incluyen compuestos de dicianoalquino, tricianoalquino y tetracianoalquino. Los tipos ejemplares de compuestos de (policiano)cicloalcano incluyen compuestos de dicianocicloalcano, tricianocicloalcano y tetracianocicloalcano. Los tipos ejemplares de compuestos de (policiano)cicloalqueno incluyen compuestos de dicianocicloalqueno, tricianocicloalqueno y tetracianocicloalqueno. Los tipos ejemplares de compuestos de (policiano)cicloalquino incluyen compuestos de dicianocicloalquino, tricianocicloalquino y tetracianocicloalquino.

20 Los ejemplos específicos de compuestos de (policiano)areno incluyen 1,2-dicianobenceno (ftalonitrilo), 1,3-dicianobenceno (isofталодinitrilo o isofталонitrilo), 1,4-dicianobenceno (tereftalonitrilo), 1,2-dicianonaftaleno, 1,3-dicianonaftaleno, 1,4-dicianonaftaleno, 1,5-dicianonaftaleno, 1,6-dicianonaftaleno, 1,7-dicianonaftaleno, 1,8-dicianonaftaleno, 2,3-dicianonaftaleno, 2,4-dicianonaftaleno, (1,1'-bifenil)-4,4'-dicarbonitrilo, 1,2-dicianoantraceno, 1,3-dicianoantraceno, 1,4-dicianoantraceno, 1,8-dicianoantraceno, 1,9-dicianoantraceno, 2,3-dicianoantraceno, 2,4-dicianoantraceno, 9,10-dicianoantraceno, 9,10-dicianofenantreno, 1,2-dicianoindeno, 1,4-dicianoindeno, 2,6-dicianoindeno, 1,2-dicianoazuleno, 1,3-dicianoazuleno, 4,5-dicianoazuleno, 1,8-dicianofluoreno, 1,9-dicianofluoreno, 4,5-dicianofluoreno, 2,6-dicianotolueno, 2-cianofenilacetónitrilo, 4-cianofenilacetónitrilo, 1,3,5-tricianobenceno, 1,2,4-tricianobenceno, 1,2,5-tricianobenceno, 1,4,6-tricianoindeno, 1,3,7-tricianonaftaleno, 1,2,4,5-tetracianoantraceno y 1,3,5,6-tetracianoantraceno.

30 Los ejemplos específicos de compuestos de (policiano)alcano incluyen malononitrilo, 1,2-dicianoetano (succinonitrilo), 1,2-diciano-1,2-difeniletano, 1,3-dicianopropano (glutaronitrilo), 2-metilglutaronitrilo, 1,2-dicianopropano, dimetilmalononitrilo, difenilmalononitrilo, 1,4-dicianobutano (adiponitrilo), 1,5-dicianopentano (pimelonitrilo), 1,6-dicianohexano (suberonitrilo), 1,7-dicianoheptano, 1,8-dicianooctano (sebaconitrilo), 3,3'-tiodipropionitrilo, 1,1,3-tricianopropano, 1,1,2-tricianopropano, 1,1,4-tricianobutano, 1,1,5-tricianopentano, 1,1,6-tricianohexano, 1,3,5-tricianohexano, 1,2,5-tricianoheptano, 2,4,6-tricianooctano, tris(2-cianoetil)amina, 1,1,3,3-tetracianoopropano, 1,1,4,4-tetracianoobutano, 1,1,6,6-tetracianoohexano y 1,2,4,5-tetracianoohexano.

35 Los ejemplos específicos de compuestos de (policiano)alqueno incluyen fumaronitrilo, 1,3-dicianopropeno, cis-1,4-diciano-2-buteno, trans-1,4-diciano-2-buteno, 2-metilenglutaronitrilo, bencilidenomalononitrilo, 1,1,2-tricianoetileno, 1,1,3-tricianopropeno, 1,1,4-triciano-2-buteno, 1,1,5-triciano-2-penteno, tetracianoetileno, 7,8,8-tetracianoquinodimetano y 1,1,4,4-tetraciano-2-buteno.

40 Los ejemplos específicos de compuestos de (policiano)alquino incluyen 3,3-dicianopropina, 3,4-diciano-1-butina, 3,4-diciano-1-pentina, 3,4-diciano-1-pentina, 3,5-diciano-1-pentina, 3,4-diciano-1-hexina, 3,5-diciano-1-hexina, 3,6-diciano-1-hexina, 4,5-diciano-1-hexina, 4,6-diciano-1-hexina, 5,6-diciano-1-hexina, 1,3,3-tricianopropina, 1,3,4-triciano-1-butina, 1,3,4-triciano-1-pentina, 1,3,4-triciano-1-pentina, 1,3,5-triciano-1-pentina, 1,4,5-triciano-1-pentina, 3,4,5-triciano-1-hexina, 3,4,6-triciano-1-hexina, 3,5,6-triciano-1-hexina, 3,4,5-triciano-1-hexina y 1,1,4,4-tetraciano-2-butina.

45 Los ejemplos específicos de compuestos de (policiano)cicloalcano incluyen 1,2-dicianociclobutano, 1,2-dicianociclopentano, 1,3-dicianociclopentano, 1,2-dicianociclohexano, 1,3-dicianociclohexano, 1,4-dicianociclohexano, 1,2-dicianocicloheptano, 1,3-dicianocicloheptano, 1,4-dicianocicloheptano, 1,2-dicianociclooctano, 1,3-dicianociclooctano, 1,4-dicianociclooctano, 1,5-dicianociclooctano, 1,2,4-tricianociclohexano, 1,3,4-tricianociclohexano, 1,2,4-tricianocicloheptano, 1,3,4-tricianocicloheptano, 1,2,4-tricianociclooctano, 1,2,5-tricianociclooctano, 1,3,5-tricianociclooctano, 1,2,3,4-tetracianociclohexano, 2,2,4,4-tetraciclohexano, 1,2,3,4-tetracianocicloheptano, 1,1,4,4-tetracianocicloheptano, 1,2,3,4-tetracianociclooctano, 1,2,3,5-tetracianociclooctano, 3,3-dimetilciclopropano-1,1,2,2-tetracianocarbonitrilo y espiro(2.4)heptano-1,1,2,2-tetracarbonitrilo.

55 Los ejemplos específicos de compuestos de (policiano)cicloalqueno incluyen 1,2-dicianociclopenteno, 1,3-dicianociclopenteno, 1,4-dicianociclopenteno, 1,2-dicianociclohexeno, 1,3-dicianohexeno, 1,4-dicianociclohexeno, 3,6-dicianociclohexeno, 1,2-dicianociclohepteno, 1,3-dicianociclohepteno, 1,4-dicianociclohepteno, 1,6-dicianocicloocteno, 3,4-dicianociclohepteno, 1,2,3-tricianociclopenteno, 1,2,4-tricianociclopenteno, 1,2,4-tricianociclohexeno, 1,3,5-tricianociclohexeno, 1,2,4-tricianociclohepteno, 1,3,4-tricianociclohepteno, 1,2,3-tricianocicloocteno, 1,2,5-tricianocicloocteno, 1,2,3,4-tetracianociclohexeno, 3,3,4,4-tetracianociclohexeno, 1,2,4,5-tetracianociclohepteno, 3,3,4,4-tetracianociclohepteno, 1,2,3,4-tetracianocicloocteno, 3,3,4,4-tetracianocicloocteno, triciclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, 1,2,6,7-tetracianocicloocteno, triciclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, 3-metiltriciclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, 3-

feniltriciclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, 3,4-dimetiltriciclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, biciclo[7.2.0]undeca-2,4,7-trieno-10,10,11,11-tetracarbonitrilo, biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,2,3,3-tetracarbonitrilo y tetraciclo[8.2.2.0(2,9).0]3,8)]tetradeca-3(8),13-dien-11,11,12,12-tetracarbonitrilo.

5 La cantidad del compuesto de policiano que puede añadirse a la mezcla de polimerización para producir el polímero funcionalizado de la presente invención puede depender de diversos factores, incluyendo el tipo y cantidad de catalizador o iniciador usada para sintetizar el polímero reactivo y el grado de funcionalización deseado. En una o más realizaciones, donde el polímero reactivo se prepara empleando un catalizador basado en lantánido, la cantidad de compuesto de policiano empleada puede describirse con referencia al metal lantánido del compuesto que contiene lantánido. Por ejemplo, la proporción molar del compuesto de policiano con respecto al metal lantánido puede ser de 1:1 a 200:1, en otras realizaciones de 5:1 a 150:1, y en otras realizaciones de 10:1 a 100:1.

10 En otras realizaciones, tales como donde el polímero reactivo se prepara usando un iniciador aniónico, la cantidad del compuesto de policiano empleada puede describirse con referencia a la cantidad de catión metálico asociada con el iniciador. Por ejemplo, cuando se emplea un iniciador de organolitio, la proporción molar del compuesto de policiano con respecto al catión de litio puede ser de 0,3:1 a 2:1, en otras realizaciones de 0,6:1 a 1,5:1 y en otras realizaciones de 0,8:1 a 1,2:1.

15 En una o más realizaciones, además del compuesto de policiano, también puede añadirse un agente de co-funcionalización a la mezcla de polimerización para producir un polímero funcionalizado con propiedades a medida. También se puede emplear una mezcla de dos o más agentes de co-funcionalización. El agente de co-funcionalización puede añadirse a la mezcla de polimerización antes de, junto con o después de la introducción del compuesto de policiano. En una o más realizaciones, el agente de co-funcionalización se añade a la mezcla de polimerización al menos 5 minutos después, en otras realizaciones al menos 10 minutos después y en otras realizaciones al menos 30 minutos después de la introducción del compuesto de policiano.

20 En una o más realizaciones, los agentes de co-funcionalización 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 distinto de una cadena que se propaga que no ha reaccionado con el agente de co-funcionalización. 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 carbono) que se pueden combinar con el polímero. En una o más realizaciones, la reacción entre el agente de co-funcionalización y el polímero reactivo tiene lugar mediante una reacción de adición o de sustitución.

25 Los agentes de co-funcionalización 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 formando una sola macromolécula. Este último tipo de agentes de co-funcionalización se pueden denominar también agentes de acoplamiento.

30 En una o más realizaciones, los agentes de co-funcionalización incluyen compuestos que añaden o imparten un heteroátomo a la cadena de polímero. En realizaciones específicas, los agentes de co-funcionalización incluyen los compuestos que proporcionan un grupo funcional a la cadena de polímero formando un polímero funcionalizado que reduce la pérdida de histéresis a 50°C de un producto de vulcanización con relleno de negro de carbono preparado a partir del polímero funcionalizado en comparación con productos de vulcanización con relleno de negro de carbono preparados a partir de polímero no funcionalizado. En una o más realizaciones, esta reducción en la pérdida de histéresis es al menos el 5%, en otras realizaciones al menos el 10% y en otras realizaciones al menos el 15%.

35 En una o más realizaciones, los agentes de co-funcionalización adecuados incluyen aquellos compuestos que contienen grupos que pueden reaccionar con los polímeros reactivos producidos según la presente invención. Los agentes de co-funcionalización ejemplares 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 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; Las publicaciones de patentes US-2006/0004131 A1, US-2006/0025539 A1, US-2006/0030677 A1 y US-2004/0147694 A1; Solicitudes de patente japonesa JP-05-051406A, JP-05-059103A, JP-10-306113A y JP-11-035633A; Otros ejemplos de agentes de co-funcionalización 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.

40 En realizaciones particulares, los agentes de confuncionalización empleados pueden ser haluros de metal, haluros de metaloide, alcoxisilanos, carboxilatos de metal, carboxilatos de hidrocarbilmetal, éster-carboxilatos de hidrocarbilmetal y alcóxidos de metal.

45 Los compuestos de haluro de metal ejemplares incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tetrayoduro de estaño, tricloruro de n-butilestaño, tricloruro de fenilestaño, dicloruro de di-n-butilestaño, dicloruro de difenilestaño,

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

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

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

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

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

15 Los compuestos de carboxilato de metal ejemplares incluyen tetraacetato de estaño, bis(2-etilhexanoato) de estaño y bis(neodecanoato) de estaño.

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

Los compuestos de éster-carboxilato de hidrocarbilmetal ejemplares incluyen bis(n-octilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(n-octilmaleato) de di-n-ocilestaño, bis(n-octilmaleato) de difenilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de di-n-ocilestaño y bis(2-etilhexilmaleato) de difenilestaño.

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

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

35 En otras realizaciones, tales como donde el polímero reactivo se prepara usando un iniciador aniónico, la cantidad del agente de co-funcionalización empleada puede describirse con referencia a la cantidad de catión de metal asociada con el iniciador. Por ejemplo, donde se emplea un iniciador de organolitio, la proporción molar del agente de co-funcionalización con respecto al catión de litio puede ser de 0,3:1 a 2:1, en otras realizaciones de 0,6:1 a 1.5:1 y en otras realizaciones de 0,8:1 a 1.2:1.

40 La cantidad del agente de co-funcionalización empleado también puede describirse con referencia al compuesto de policiano. En una o más realizaciones, la proporción molar del agente de co-funcionalización con respecto al compuesto de policiano puede ser de 0,05:1 a 1:1, en otras realizaciones de 0,1:1 a 0,8:1, y en otras realizaciones de 0,2:1 a 0,6:1.

45 En una o más realizaciones, el compuesto de policiano (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) puede introducirse en la mezcla de polimerización en un emplazamiento (por ejemplo, dentro de un recipiente) donde se ha realizado la polimerización. En otras realizaciones, el compuesto de policiano puede introducirse en la mezcla de polimerización en un emplazamiento que es distinto de donde tiene lugar la polimerización. Por ejemplo, el compuesto de policiano puede introducirse en la mezcla de polimerización en recipientes corriente abajo, incluyendo reactores o tanques corriente abajo, reactores o mezcladoras en línea, extrusoras o desvolatilizadores.

50 En una o más realizaciones, el compuesto de policiano (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) puede hacerse reaccionar con el polímero reactivo después de que se consiga la conversión de monómero deseado, pero antes de que la mezcla de polimerización se inactive por un agente de inactivación. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de policiano y el polímero reactivo tiene lugar en 30 minutos, en otras realizaciones en 5 minutos y en otras realizaciones en un minuto después de que se alcance la temperatura de polimerización máxima. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de policiano y el polímero reactivo puede suceder una vez que se alcanza la temperatura de polimerización máxima. En otras realizaciones, la reacción entre el compuesto de policiano y el polímero reactivo puede suceder después de haber almacenado el polímero reactivo. En una o más realizaciones, el almacenamiento del polímero reactivo se produce a temperatura ambiente o por debajo de temperatura ambiente en una

atmósfera inerte. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de policiano y el polímero reactivo puede tener lugar a una temperatura de 10°C a 150°C, y en otras realizaciones de 20°C a 100°C. El tiempo requerido para completar la reacción entre el compuesto de policiano y el polímero reactivo depende de diversos factores, tales como el tipo y cantidad del catalizador o iniciador usado para preparar el polímero reactivo, el tipo y cantidad del compuesto de policiano, así como la temperatura a la que se realiza la reacción de funcionalización. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de policiano y el polímero reactivo puede realizarse de 10 a 60 minutos.

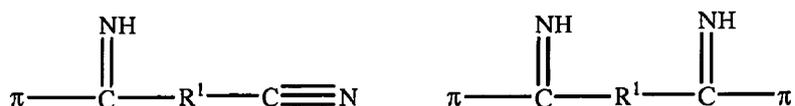
En una o más realizaciones, después de que la reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de policiano (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) se ha completado o finalizado, puede añadirse un agente de inactivación a la mezcla de polimerización para protonar el producto de reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de policiano, inactivar cualquiera de las cadenas de polímero reactivo residuales y/o inactivar el catalizador o componentes catalizadores. 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 del 0,2% al 1% en peso del producto de polímero. Adicionalmente, el producto de polímero puede prolongarse con aceite añadiendo aceite al polímero, que puede estar en forma de un cemento de polímero o polímero disuelto o suspendido en monómero. La práctica de la presente invención no limita la cantidad de aceite que puede añadirse, y por tanto pueden añadirse cantidades convencionales (por ejemplo, 5-50 ppc). Los aceites o prolongadores que pueden emplearse incluyen, pero no están limitados a, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites nafténicos, aceites vegetales distintos de aceites de ricino, aceites de bajo PCA incluyendo MES, TDAE y SRAE, y aceites nafténicos pesados.

Una vez que la mezcla de polimerización se ha inactivado, los diversos constituyentes de la mezcla de polimerización pueden recuperarse. En una o más realizaciones, el monómero sin reaccionar puede recuperarse de la mezcla de polimerización. Por ejemplo, el monómero puede retirarse por destilación de la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la materia. En una o más realizaciones, un desvolatilizador puede emplearse para retirar el monómero de la mezcla de polimerización. Una vez que el monómero se ha retirado de la mezcla de polimerización, el monómero puede purificarse, almacenarse y/o reciclarse de nuevo en el proceso de polimerización.

El producto de polímero puede recuperarse desde la mezcla de polimerización usando técnicas conocidas en la materia. En una o más realizaciones, la desolventización y las técnicas de secado pueden usarse. Por ejemplo, el polímero puede recuperarse pasando la mezcla de polimerización a través de un aparato de husillo calentado, tal como una extrusora de desolventización, en la que las sustancias volátiles se retiran mediante evaporación a temperaturas adecuadas (por ejemplo, de 100°C a 170°C) y a presión atmosférica o subatmosférica. Este tratamiento sirve para retirar el monómero no reaccionado así como cualquier disolvente de punto de fusión bajo. Como alternativa, el polímero también puede recuperarse sometiendo a la mezcla de polimerización a una desolventización de vapor, seguida por un secado de los grumos de polímero resultantes en un túnel de aire caliente. El polímero también puede recuperarse secando directamente la mezcla de polimerización en un secador de tambor.

Aunque se cree que el polímero reactivo y el compuesto de policiano (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) reaccionan para producir un nuevo polímero funcionalizado, que puede protonarse o modificarse adicionalmente, la estructura química exacta del polímero funcionalizado producido en cada realización no es conocida con ningún grado alto de certeza, particularmente puesto que la estructura está relacionada con el residuo transmitido al extremo de cadena de polímero por el compuesto de policiano y opcionalmente el agente de co-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 cantidad del catalizador o iniciador) y las condiciones empleadas para hacer reaccionar el compuesto de policiano (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) con el polímero reactivo (por ejemplo, los tipos y cantidades del compuesto de policiano y el agente de co-funcionalización).

En una o más realizaciones, uno de los productos resultantes de la reacción entre el compuesto de policiano y el polímero respectivo, particularmente después de inactivación, es un polímero funcionalizado definido por una de las fórmulas:



donde π es una cadena de polímero y R^1 es un grupo orgánico divalente como se ha definido anteriormente.

Se cree que los polímeros funcionalizados descritos por las fórmulas anteriores, al ser expuestos a la humedad, pueden transformarse en polímeros funcionalizados que tienen una estructura de tipo cetona y puede definirse mediante una de las fórmulas:



donde π es una cadena de polímero y R^1 es un grupo orgánico divalente como se ha definido anteriormente.

En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados preparados según la presente invención pueden contener insaturación. En estas u otras realizaciones, los polímeros funcionalizados son vulcanizables. En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados pueden tener una temperatura de transición 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, estos polímeros pueden mostrar una única temperatura de transición vítrea. En realizaciones particulares, los polímeros pueden hidrogenarse o hidrogenarse parcialmente.

En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados de esta invención pueden ser cis-1,4-polidienos que tienen un contenido de enlace cis-1,4 que es superior al 60%, en otras realizaciones superior al 75%, en otras realizaciones superior al 90% y en otras realizaciones superior al 95%, donde los porcentajes están basados en el número de unidades *repetitivas* de dieno que adoptan el enlace cis-1,4 frente al número total de unidades *repetitivas* de dieno. También, estos polímeros pueden tener un contenido de enlace 1,2 que es inferior al 7%, en otras realizaciones inferior al 5%, en otras realizaciones inferior al 2% y en otras realizaciones inferior al 1%, donde los porcentajes están basados en el número de unidades *repetitivas* de dieno que adoptan el enlace 1,2 frente al número total de unidades *repetitivas* de dieno. El resto de las unidades *repetitivas* de dieno puede adoptar el enlace trans-1,4. Los contenidos de enlace cis-1,4, 1,2 y trans-1,4 pueden determinarse mediante espectroscopía de infrarrojos. El peso molecular promedio en número (M_n) de estos polímeros puede ser de 1000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 5000 a 200.000, en otras realizaciones de 25.000 a 150.000 y en otras realizaciones de 50.000 a 120.000, según se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La distribución de peso molecular o polidispersidad (M_w/M_n) de estos polímeros puede ser de 1,5 a 5,0, y en otras realizaciones de 2,0 a 4,0.

En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados de esta invención pueden ser polidienos que tienen contenidos de enlace cis-1,4 medios o bajos. Estos polímeros, que pueden prepararse mediante técnicas de polimerización aniónica, pueden tener un contenido en enlace cis-1,4 del 10% al 60%, en otras realizaciones del 15% al 55%, y en otras realizaciones del 20% al 50%. Estos polidienos también pueden tener un contenido de enlace 1,2 del 10% al 90%, en otras realizaciones del 10% al 60%, en otras realizaciones del 15% al 50%, y en otras realizaciones del 20% al 45%. En realizaciones particulares, en las que los polidienos se preparan empleando un iniciador aromático funcional, la cabeza de la cadena de polímero incluye un grupo funcional que es el residuo del iniciador funcional.

En realizaciones particulares, los polímeros funcionalizados de la presente invención son copolímeros de 1,3-butadieno, estireno y opcionalmente isopreno. Estos pueden incluir copolímeros aleatorios y copolímeros de bloques.

En una o más realizaciones, el polímero funcionalizado es un polímero polimerizado aniónicamente seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno, 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 estos polímeros puede ser de 1000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 5000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 50.000 a 500.000 y en otras realizaciones de 100.000 a 300.000, según se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) 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 1,0 a 3,0, y en otras realizaciones de 1,1 a 2,0.

De forma ventajosa, los polímeros funcionalizados de la presente invención presentan una resistencia a la fluencia en frío mejorada y proporcionan composiciones de caucho que presentan una menor histéresis. Los polímeros funcionalizados son particularmente útiles en la preparación de composiciones de caucho que pueden usarse para fabricar componentes de neumáticos. Las técnicas de composición de caucho y los aditivos empleados en las mismas se divulgan generalmente en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, en *Rubber Technology* (2ª Ed. 1973).

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

Los elastómeros ejemplares incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclorohidrina y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener innumerables estructuras macromoleculares incluyendo estructuras lineales, ramificadas y con forma de estrella.

Las composiciones de caucho pueden incluir cargas, tales como cargas inorgánicas y orgánicas. Los ejemplos de cargas orgánicas incluyen negro de carbono y almidón. Los ejemplos de cargas inorgánicas incluyen sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, mica, talco (silicato de magnesio hidratado) y ceras (silicatos de aluminio hidratado). Los negros de carbón y sílices son las cargas más comunes usadas en la fabricación de neumáticos. En determinadas realizaciones, puede emplearse ventajosamente una mezcla de cargas diferentes.

En una o más realizaciones, los negros de carbón incluyen negros de horno, negros de canal y negros de lámpara. Los ejemplos más específicos de negros de carbón incluyen negros de horno de superabrasión, negros de horno de superabrasión intermedios, negros de horno de alta abrasión, negros de horno de extrusión rápida, negros de horno finos, negros de horno de semirrefuerzo, negros de canal de elaboración media, negros de canal de elaboración dura, negros de canal de conducción y negros de acetileno.

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

La cantidad de negro de carbono empleada en las composiciones de caucho puede ser de hasta 50 partes en peso por 100 partes en peso de caucho (ppc), siendo típicas de 5 a 40 ppc.

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

En una o más realizaciones, pueden caracterizarse sílices mediante sus áreas superficiales, que da una medida de su carácter de refuerzo. El método de Brunauer, Emmet y Teller ("BET") (descrito en *J. Am. Chem. Soc.* vol. 60, pág. 309 y siguientes) es un procedimiento conocido para determinar el área superficial. El área superficial BET de sílice es generalmente inferior a 450 m²/g. Los intervalos útiles de área superficial incluyen de aproximadamente 32 a 400 m²/g, de 100 a 250 m²/g y de 150 a 220 m²/g.

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

En una o más realizaciones, donde la sílice se emplea como carga (sola o en combinación con otras cargas), puede añadirse un agente de acoplamiento y/o un agente protector a las composiciones de caucho durante el mezclado para mejorar la interacción de la sílice con los elastómeros. 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-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 se describen agentes de acoplamiento y agentes protectores útiles.

La cantidad de sílice empleada en las composiciones de caucho puede ser de 1 a 100 ppc o en otras realizaciones de 5 a 80 ppc. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad conferida por las sílices. Cuando se usa sílice junto con negro de carbono, la cantidad de sílice puede disminuirse a tan solo 1 ppc; según se disminuye la cantidad de sílice, pueden emplearse cantidades menores de agentes de acoplamiento y agentes protectores. Generalmente, las cantidades de agentes de acoplamiento y agentes protectores varían del 4% al 20% basado en el peso usado de la sílice.

Se pueden utilizar una multitud agentes de curado de caucho (también llamados agentes de vulcanización), incluidos 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), particularmente *Vulcanization Agents and Auxiliary Materials*, páginas 390-402, y A.Y. Coran, *Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, (2ª Ed. 1989). Los agentes vulcanizantes se pueden utilizar solos o combinados.

Otros ingredientes que se emplean típicamente en la formación de compuesto de caucho también pueden añadirse a las composiciones de caucho. Estos incluyen aceleradores, activadores del acelerador, aceites, plastificante, ceras, agentes inhibidores de la vulcanización prematura, auxiliares de procesado, óxido de zinc, resinas con mordiente, resinas de refuerzo, ácidos grasos, tales como ácido esteárico, peptizantes y antidegradantes, tales como antioxidantes y antiozonantes. En realizaciones particulares, los aceites que se emplean incluyen aquellos usados convencionalmente como aceites prolongadores, que se han descrito anteriormente.

Todos los ingredientes de las composiciones de caucho pueden mezclarse con equipamiento de mezclado convencional, tal como mezcladores Banbury o Brabender, extrusoras, amasadoras y molinos de dos rodillos. En una o más realizaciones, los ingredientes se mezclan en dos o más etapas. En la primera etapa (denominada habitualmente etapa de mezclado de la mezcla madre), se prepara una llamada mezcla madre, que incluye típicamente el componente de caucho y la carga. Para prevenir la vulcanización prematura (también conocida como scorch), la mezcla madre puede excluir agentes de vulcanización. La mezcla madre puede mezclarse a una temperatura de partida de 25°C a 125°C con una temperatura de descarga de 135°C a 180°C. Una vez que se ha preparado la mezcla madre, los agentes de vulcanización pueden introducirse y mezclarse en la mezcla madre en una etapa de mezclado final, que se realiza típicamente a temperaturas relativamente bajas a fin de reducir las posibilidades de vulcanización prematura. De forma opcional, entre la etapa de mezclado del concentrado de color y la etapa de mezclado final pueden emplearse etapas de mezclado adicionales, a veces conocidas como de remolido. Con frecuencia, se emplean una o más etapas de remolienda donde la composición de caucho incluye sílice como carga. Durante dichas etapas de remolienda pueden añadirse diversos ingredientes, incluyendo el polímero funcionalizado de la presente invención.

Los procedimientos y condiciones de mezclado particularmente aplicables a formulaciones de neumáticos con carga de sílice se describen en las patentes US-5.227.425, US-5.719.207 y US-5.717.022, así como en la patente EP-890.606.

5 En una realización, la mezcla madre inicial se prepara incluyendo el polímero funcionalizado de la presente invención y sílice en ausencia sustancial de agentes de acoplamiento y agentes protectores.

10 Las composiciones de caucho preparadas a partir de los polímeros funcionalizados de la presente invención son particularmente útiles para formar componentes de neumáticos, tales como bandas de rodadura, subbandas de rodadura, flancos, capas de refuerzo, materiales de relleno y similares. Preferiblemente, los polímeros funcionales de la presente invención se emplean en formulaciones de bandas de rodadura y de flancos. En una o más realizaciones, estas formulaciones de banda de rodadura o flancos pueden incluir del 10% al 100% en peso, en otras realizaciones del 35% al 90% en peso, y en otras realizaciones del 50% al 80% en peso del polímero funcionalizado basado en el peso total del caucho en de la formulación.

15 Cuando se emplean las composiciones de caucho en la fabricación de neumáticos, estas composiciones pueden transformarse en componentes de neumáticos según técnicas habituales de fabricación de neumáticos, incluyendo técnicas convencionales 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, puede calentarse de 140°C a 180°C. Las composiciones de caucho curado o reticulado pueden denominarse vulcanizados, que contienen generalmente redes poliméricas tridimensionales termoendurecidas. Los otros ingredientes, tales como cargas y auxiliares de procesamiento, pueden dispersarse uniformemente a través de la red reticulada. 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.

20 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

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

En un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 l (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina, se añadieron 1383 g de hexano y 3083 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preformado mezclando 7,35 ml de metilaluminóxano 4,32 M en tolueno, 1,83 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 0,59 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 6,67 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,27 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se añadió al reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó a 65°C. Aproximadamente 60 minutos después de la adición de catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente y se inactivó con 30 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol. 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 a 100°C fue de 26,5, medida utilizando un viscosímetro Alpha Technologies Mooney utilizando un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Como se determinó por cromatografía de permeación en gel (GPC), el polímero tenía un peso molecular promedio en número (M_n) de 109.400, un peso molecular promedio en peso (M_w) de 221.900 y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,03. El análisis 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 2,5 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 hasta la 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 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 a la 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.

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

Ejemplo núm.	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9 (comparativo)	Ejemplo 10 (comparativo)
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con 1,2-DCNB	modificado con 1,2-DCNE	modificado con 1,3-DCNP	modificado con ADPN	modificado con BZMIN	modificado con FMIN	modificado con PhCN	modificado con CH ₃ CN
ML ₁₊₄ a 100°C	26,5	44,1	43,3	63,3	32,5	36,2	27,7	68,9	29,1	33,4
M _n	109.400	137.900	45.900	47.800	91.400	81.300	96.100	111,4	112.000	114.500
M _w	221.900	248.700	162.100	184.300	194.800	181.000	204.100	235,6	202.700	208.400
M _w /M _n	2,03	1,80	3,53	3,86	2,13	2,23	2,12	2,12	1,81	1,82
% cis-1,4	94,4	95,0	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0	94,4	94,5
% trans-1,4	5,1	4,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,0	5,0	4,9
% 1,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
Calibre de la fluencia en frío (mm en 8 min)	1,67	2,19	3,47	4,22	2,21	2,35	1,93	4,03	1,95	2,08

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

En un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 l (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina, se añadieron 1631 g de hexano y 2835 g de 1,3-butadieno al 22,4% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preformado mezclando 6,10 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 1,27 g de 1,3-butadieno al 22,4% en peso en hexano, 0,49 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 5,53 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,05 ml de cloruro de dietilaluminio 1,0 M en hexano. El catalizador se envejeció durante 15 minutos y se añadió al reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó a 65°C. Aproximadamente 72 minutos después de la adición de catalizador, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente y se inactivó con 30 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol. 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 polímero resultante se resumen en la Tabla 1.

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

En un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 l (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina, se añadieron 1579 g de hexano y 2886 g de 1,3-butadieno al 22,0% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preformado mezclando 9,55 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 2,03 g de 1,3-butadieno al 22,0% en peso en hexano, 0,77 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 8,67 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,65 ml de cloruro de dietilaluminio 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. Aproximadamente 50 minutos después de añadir el catalizador, se redujo la temperatura de la mezcla de polimerización a temperatura ambiente.

Aproximadamente 351 g del cemento de polímero sin modificar resultante (es decir, cemento de polímero pseudo-viviente) se transfirieron desde el reactor hasta un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 14,3 ml de 1,2-dicianobenceno 0,165 M (1,2-DCNB) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 1,2-DCNB resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 4. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 1,2-dicianoetano (1,2-DCNE)

Aproximadamente 368 g del cemento de polímero pseudo-viviente como se sintetizó en el Ejemplo 3 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 5,91 ml de 1,2-dicianoetano 0,419 M (1,2-DCNE) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 1,2-DCNE resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 5. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con 1,3-dicianopropano (1,3-DCNP)

Aproximadamente 346 g del cemento de polímero pseudo-viviente como se sintetizó en el Ejemplo 3 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 4,49 ml de 1,3-dicianopropano 0,519 M (1,3-DCNP, también conocido como glutaronitrilo) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 1,3-DCNP resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 6. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con adiponitrilo (ADPN)

Aproximadamente 360 g del cemento de polímero pseudo-viviente como se sintetizó en el Ejemplo 3 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 6,13 ml de adiponitrilo 0,427 M (ADPN, también conocido como 1,4-dicianobutano) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con ADPN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 7. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con bencilidenomalononitrilo (BZMN)

Aproximadamente 350 g del cemento de polímero pseudo-viviente como se sintetizó en el Ejemplo 3 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 4,52 ml de bencilidenomalononitrilo 0,520 M (BZMN) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con BZMN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 8. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con fumaronitrilo (FMN)

Aproximadamente 347 g del cemento de polímero pseudo-viviente como se sintetizó en el Ejemplo 3 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 1,34 ml de fumaronitrilo 0,470 M (FMN, también conocido como trans-1,2-dicianoetileno) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con FMN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 9 (Ejemplo comparativo) Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con benzonitrilo (PhCN)

En un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 l (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina, se añadieron 1540 g de hexano y 2926 g de 1,3-butadieno al 21,7% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preformado mezclando 8,08 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 1,74 g de 1,3-butadieno al 21,7% en peso en hexano, 0,65 ml de versatato de neodimio 0,537 M en ciclohexano, 7,33 ml de hidruro de diisobutilaluminio 1,0 M en hexano y 1,40 ml de cloruro de dietilaluminio 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. Aproximadamente 55 minutos después de añadir el catalizador se redujo la temperatura de la mezcla de polimerización a temperatura ambiente.

Aproximadamente 423 g del cemento de polímero sin modificar resultante (es decir, cemento de polímero pseudo-viviente) se transfirieron desde el reactor hasta un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 4,03 ml de benzonitrilo 0,676 M (PhCN) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con PhCN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 10 (Ejemplo comparativo) Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con acetonitrilo (CH₃CN)

Aproximadamente 437 g del cemento de polímero pseudo-viviente como se sintetizó en el Ejemplo 9 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 5,00 ml de acetonitrilo 0,539 M (CH₃CN) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero 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 sintetizadas en los Ejemplos 1-10 frente a la viscosidad Mooney del polímero. Los datos indican que, para la misma viscosidad de Mooney, las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado con 1,2-DCNB, 1,2-DCNE, 1,3-DCNP, ADPN y FMN muestran valores mayores de calibre de fluencia en frío residual y, en consecuencia, mejor resistencia a la fluencia en frío que el polímero no modificado. En cambio, las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado con PhCN y CH₃CN no proporcionan, o proporcionan una mejora mínima, en la resistencia a la fluencia en frío en comparación con el polímero sin modificar.

Ejemplos 11-20. Evaluación de preparación de compuestos de cis-1,4-polibutadieno modificado con 1,2-DCNB, 1,2-DCNE, 1,3-DCNP, ADPN, BZMN, FMN, PhCN y CH₃CN frente a cis-1,4-Polibutadieno no modificado

Las muestras de cis-1,4-polibutadieno producidas en los Ejemplos 1-10 se evaluaron en un compuesto de caucho cargado con negro de carbono. 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 (ppc) total.

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

Ingrediente	Cantidad (ppc)
Muestra de cis-1,4-polibutadieno	80
Polisopreno	20
Negro de carbono	50
Aceite	10
Cera	2
Antioxidante	1
Óxido de zinc	2,5
Ácido esteárico	2
Aceleradores	1,3

Ingrediente	Cantidad (ppc)
Azufre	1,5
Total	170,3

5 Se determinó la viscosidad Mooney (ML_{1+4}) 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. 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 deformación dinámico, que se llevó a cabo a 50°C y 15 Hz con un barrido de deformación del 0,1% al 20%. $\Delta G'$ es la diferencia entre G' para una deformación del 0,1% y G' para una deformación del 20%. Las propiedades físicas de los productos de vulcanización se resumen en la Tabla 3. En la Figura 2 se representan los datos de $\tan\delta$ frente a las viscosidades de Mooney del compuesto.

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

Ejemplo núm.	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19 (Comparativo)	Ejemplo 20 (Comparativo)
Polímero utilizado	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con 1,2-DCNB	modificado con 1,2-DCNE	modificado con 1,3-DCNP	modificado con ADPN	modificado con BZMN	modificado con FMN	modificado con PhCN	modificado con CH ₃
ML ₁₊₄ del compuesto a 130°C	48,4	62,1	61,0	62,6	49,5	49,9	51,9	75,6	49,7	50,0
ΔG' (MPa)	3,95	3,69	1,53	2,48	3,08	2,30	2,59	1,95	3,46	3,90
tanδ a 50°C, deformación 3%	0,142	0,130	0,0946	0,108	0,127	0,120	0,123	0,106	0,133	0,137

5 Como puede verse en la Tabla 3 y en la Figura 2, las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado con 1,2-DCNB, 1,2-DCNE, 1,3-DCNP, ADPN, BZMN y FMN dan una $\tan \delta$ inferior a las de polímero no modificado, indicando que la modificación de cis-1,4-polibutadieno con 1,2-DCNB, 1,2-DCNE, 1,3-DCNP, ADPN, BZMN o FMN reduce la histéresis. Las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado con 1,2-DCNB, 1,2-DCNE, 1,3-DCNP, ADPN, BZMN y FMN también dan un $\Delta G'$ inferior que las del polímero no modificado, indicando que el efecto Payne se ha reducido debido a la interacción más fuerte entre el polímero modificado y el negro de carbono. En cambio, las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado con PhCN y CH₃CN no proporcionan, o proporcionan una reducción mínima, en la histéresis y el efecto Payne en comparación con las del polímero no modificado.

Ejemplo 21. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) no modificado

- 10 En un reactor purgado con nitrógeno de 18,9 l (5 galones) equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 5100 g de hexano, 1278 g de estireno al 33,0% en peso en hexano y 7670 g de 1,3-butadieno al 22,0% en peso en hexano. En el reactor se cargaron 11,98 ml de n-butilitio 1,6 M en hexano y 3,95 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 chaqueta del reactor con agua fría.
- 15 Noventa minutos después de añadir el catalizador, se transfirieron 420 g del cemento de polímero viviente resultante desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno y se inactivó mediante la adición de 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol. La mezcla resultante se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en un tambor de secado. Los análisis de RMN ¹H del polímero indicaron que el polímero tenía un contenido de estireno del 21,0% en peso y un enlace 1,2 (unidad repetitiva de butadieno) del 55,5%.
- 20

La resistencia a la fluencia en frío del poli(estireno-co-butadieno) no modificado se midió usando un medidor de plasticidad Scott. El procedimiento es similar al descrito en el Ejemplo 1, excepto porque el calibre residual (es decir, el espesor de la muestra) se midió a los 30 minutos después aplicar una carga de 5 kg a la muestra.

Las propiedades del poli(estireno-co-butadieno) no modificado resultante se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades físicas de poli(estireno-co-butadieno)

Ejemplo núm.	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25 (comparativo)	Ejemplo 26 (comparativo)
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con 1,2-DCNB	modificado con ADPN	modificado con PhCN	modificado con CH ₃ CN
ML ₁₊₄ a 100°C	13,6	97,2	63,6	46,1	20,2	24,4
M _n	116.600	257.500	175.500	150.400	127.100	129.600
M _w	120.200	282.100	224.900	194.100	142.500	148.300
M _w /M _n	1,03	1,10	1,28	1,29	1,12	1,14
% estireno	20,7	20,0	20,7	20,7	20,7	20,7
% 1,2	55,5	55,9	55,5	55,5	55,5	55,5
Calibre de la fluencia en frío (mm en 30 min)	2,42	4,59	4,61	3,78	2,95	2,90

Ejemplo 22. Síntesis de Poli(estireno-co-butadieno) no modificado

En un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 l (2 galones) equipado con palas agitadoras de turbina se añadieron 1595 g de hexano, 400 g de estireno al 34,0% en peso en hexano y 2440 g de 1,3-butadieno al 22,3% en peso en hexano. Se introdujeron en el reactor 1,70 ml de n-butillitio 1,6 M en hexano y 0,56 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 chaqueta del reactor con agua fría. Aproximadamente 2,5 después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se inactivó con 30 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en un tambor. Las propiedades del SBR no modificado resultante se resumen en la Tabla 4.

Ejemplo 23. Síntesis de polo(estireno-co-butadieno) modificado con 1,2-dicianobenceno (1,2-DCNB)

Aproximadamente 333 g del cemento de polímero viviente como se sintetizó en el Ejemplo 21 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 2,52 ml de 1,2-dicianobenceno 0,165 M (1,2-DCNB) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 1,2-DCNB resultante se resumen en la Tabla 4.

Ejemplo 24. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con adiponitrilo (ADPN)

Aproximadamente 335 g del cemento de polímero viviente como se sintetizó en el Ejemplo 21 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 0,98 ml de adiponitrilo 0,427 M (ADPN) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con ADPN resultante se resumen en la Tabla 4.

Ejemplo 25 (Ejemplo comparativo) Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con benzonitrilo (PhCN)

Aproximadamente 314 g del cemento de polímero viviente como se sintetizó en el Ejemplo 21 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 0,78 ml de benzonitrilo 0,500 M (PhCN) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con PhCN resultante se resumen en la Tabla 4.

Ejemplo 26 (Ejemplo comparativo) Síntesis de Poli(estireno-co-butadieno) modificado con acetonitrilo (CH₃CN)

Aproximadamente 319 g del cemento de polímero viviente como se sintetizó en el Ejemplo 21 se transfirieron desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 0,80 ml de acetonitrilo 0,500 M (CH₃CN) en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con CH₃CN resultante se resumen en la Tabla 4.

En la Figura 3, se representa la resistencia a la fluencia en frío de las muestras de poli(estireno-co-butadieno) sintetizadas en los Ejemplos 15-20 frente a la viscosidad Mooney del polímero. Los datos indican que, para la misma viscosidad de Mooney, las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 1,2-DCNB y ADPN muestran valores de calibre de la fluencia en frío residual mayores y, en consecuencia, mejor resistencia a la fluencia en frío que el polímero no modificado. En cambio, las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado con PhCN y CH₃CN no proporcionan, o proporcionan una mejora mínima, en la resistencia a la fluencia en frío en comparación con el polímero sin modificar.

Ejemplos 27-32, Evaluación de formación de compuestos de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 1,2-DCNB, ADPN, PhCN y CH₃CN frente a poli(estireno-co-butadieno) no modificado

Las muestras de poli(estireno-co-butadieno) producidas en los Ejemplos 21-26 se evaluaron en un compuesto de caucho cargado con negro de carbono. 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 de peso de caucho (ppc) total.

Tabla 5. Composiciones de productos de vulcanización de caucho preparadas a partir de poli(estireno-co-butadieno)

Ingrediente	Cantidad (ppc)
Muestra de SBR	100

Ingrediente	Cantidad (ppc)
Negro de carbono	50
Aceite	10
Cera	2
Antioxidante	0,95
Óxido de zinc	2,5
Ácido esteárico	2
Aceleradores	1,3
Azufre	1,5
Total	170,25

5 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 deformación dinámico, que se llevó a cabo a 60°C y 10 Hz con un barrido de deformación del 0,25% al 15%. $\Delta G'$ es la diferencia entre G' para una deformación del 0,25% y G' para una deformación del 15%. Las propiedades físicas de los productos de vulcanización se resumen en la Tabla 6. En la Figura 4 se representan los datos de $\tan \delta$ frente a las viscosidades de Mooney del compuesto.

Tabla 6. Propiedades físicas de productos de vulcanización de caucho preparados a partir de poli(estireno-co-butadieno)

Ejemplo núm.	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30	Ejemplo 31 (Comparativo)	Ejemplo 32 (Comparativo)
Polímero utilizado	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con 1,2-DCNB	modificado con ADPN	modificado con PhCN	modificado con CH ₃
ML ₁₊₄ del compuesto a 130°C	21,4	86,0	50,1	39,6	28,9	26,5
ΔG' (MPa)	4,16	1,71	0,65	0,89	1,39	2,35
tanδ a 60°C, deformación 5%	0,241	0,144	0,112	0,138	0,161	0,200

5 Como puede verse en la Tabla 6 y la Figura 4, las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 1,2-DCNB y ADPN dan un valor de $\tan \delta$ significativamente inferior al del polímero no modificado, indicando que la modificación de poli(estireno-co-butadieno) con 1,2-DCNB y ADPN reduce la histéresis. Las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 1,2-DCNB y ADPN también dan un $\Delta G'$ significativamente inferior al del polímero no modificado, indicando que el efecto Payne se ha reducido debido a la interacción entre el polímero modificado y el negro de carbono. En cambio, las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado con PhCN y CH₃CN proporcionan únicamente una pequeña reducción en la histéresis y el efecto Payne en comparación con el polímero no modificado.

10 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 para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:

(i) polimerizar un monómero de dieno conjugado usando un sistema de catalizador basado en lantánido para formar un polímero que tiene un extremo reactivo y un contenido de enlace cis-1,4 que es superior al 60% determinado mediante espectroscopía infrarroja; y

(ii) hacer reaccionar el polímero reactivo con un compuesto de policiano, donde el compuesto de policiano se define mediante la fórmula $N\equiv C-R^1-C\equiv N$, donde R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico que puede incluir o no uno o más heteroátomos o R^1 es un grupo orgánico divalente cíclico que está desprovisto de heteroátomos.

2. El método de la reivindicación 1, donde el compuesto de policiano es un compuesto de (policiano)areno seleccionado del grupo que consiste en 1,2-dicianobenceno (ftalonitrilo), 1,3-dicianobenceno (isofthalodinitrilo o isofthalonitrilo), 1,4-dicianobenceno (tereftalonitrilo), 1,2-dicianonaftaleno, 1,3-dicianonaftaleno, 1,4-dicianonaftaleno, 1,5-dicianonaftaleno, 1,6-dicianonaftaleno, 1,7-dicianonaftaleno, 1,8-dicianonaftaleno, 2,3-dicianonaftaleno, 2,4-dicianonaftaleno, 1,1'-bifenil)-4,4'-dicarbonitrilo, 1,2-dicianoantraceno, 1,3-dicianoantraceno, 1,4-dicianoantraceno, 1,8-dicianoantraceno, 1,9-dicianoantraceno, 2,3-dicianoantraceno, 2,4-dicianoantraceno, 9,10-dicianoantraceno, 9,10-dicianofenantreno, 1,2-dicianoindeno, 1,4-dicianoindeno, 2,6-dicianoindeno, 1,2-dicianoazuleno, 1,3-dicianoazuleno, 4,5-dicianoazuleno, 1,8-dicianofluoreno, 1,9-dicianofluoreno, 4,5-dicianofluoreno, 2,6-dicianotolueno, 2-cianofenilacetronitrilo, 4-cianofenilacetronitrilo, 1,3,5-tricianobenceno, 1,2,4-tricianobenceno, 1,2,5-tricianobenceno, 1,4,6-tricianoindeno, 1,3,7-tricianonaftaleno, 1,2,4,5-tetracianobeneceno y 1,3,5,6-tetracianonaftaleno.

3. El método de la reivindicación 1, donde el compuesto de policiano es un (policiano)alcano seleccionado del grupo que consiste en malononitrilo, 1,2-dicianoetano (succinonitrilo), 1,2-diciano-1,2-difeniletano, 1,3-dicianopropano (glutaronitrilo), 2-metilglutaronitrilo, 1,2-dicianopropano, dimetilmalononitrilo, difenilmalononitrilo, 1,4-dicianobutano (adiponitrilo), 1,5-dicianopentano (pimelonitrilo), 1,6-dicianohexano (suberonitrilo), 1,7-dicianoheptano, 1,8-dicianooctano (sebaconitrilo), 3,3'-tiodipropionitrilo, 1,1,3-tricianopropano, 1,1,2-tricianopropano, 1,1,4-tricianobutano, 1,1,5-tricianopentano, 1,1,6-tricianohexano, 1,3,5-tricianohexano, 1,2,5-tricianoheptano, 2,4,6-tricianooctano, tris(2-cianoetil)amina, 1,1,3,3-tetracianopropano, 1,1,4,4-tetracianobutano, 1,1,6,6-tetracianohexano y 1,2,4,5-tetracianohexano.

4. El método de la reivindicación 1, donde el compuesto de policiano es un (policiano)alqueno seleccionado del grupo que consiste en fumaronitrilo, 1,3-dicianopropeno, cis-1,4-diciano-2-buteno, trans-1,4-diciano-2-buteno, 2-metilenoglutaronitrilo, bencilidenomalnonitrilo, 1,1,2-tricianoetileno, 1,1,3-tricianopropeno, 1,1,4-triciano-2-buteno, 1,1,5-triciano-2-penteno, tetracianoetileno, 7,8,8-tetracianoquinodimetano y 1,1,4,4-tetraciano-2-buteno.

5. El método de la reivindicación 1, donde el compuesto de policiano es un (policiano)alquino seleccionado del grupo que consiste en 3,3-dicianopropina, 3,4-diciano-1-butina, 3,4-diciano-1-pentina, 3,4-diciano-1-pentina, 3,5-diciano-1-pentina, 3,4-diciano-1-hexina, 3,5-diciano-1-hexina, 3,6-diciano-1-hexina, 4,5-diciano-1-hexina, 4,6-diciano-1-hexina, 5,6-diciano-1-hexina, 1,3,3-tricianopropina, 1,3,4-triciano-1-butina, 1,3,4-triciano-1-pentina, 1,3,4-triciano-1-pentina, 1,3,5-triciano-1-pentina, 1,4,5-triciano-1-pentina, 3,4,5-triciano-1-hexina, 3,4,6-triciano-1-hexina, 3,5,6-triciano-1-hexina, 3,4,5-triciano-1-hexina y 1,1,4,4-tetraciano-2-butina.

6. El método de la reivindicación 1, donde el compuesto de policiano es un (policiano)cicloalcano seleccionado del grupo que consiste en 1,2-dicianociclobutano, 1,2-dicianociclopentano, 1,3-dicianociclopentano, 1,2-dicianociclohexano, 1,3-dicianociclohexano, 1,4-dicianociclohexano, 1,2-dicianocicloheptano, 1,3-dicianocicloheptano, 1,4-dicianocicloheptano, 1,2-dicianociclooctano, 1,3-dicianociclooctano, 1,4-dicianociclooctano, 1,5-dicianociclooctano, 1,2,4-tricianociclohexano, 1,3,4-tricianociclohexano, 1,2,4-tricianocicloheptano, 1,3,4-tricianocicloheptano, 1,2,4-tricianociclooctano, 1,2,5-tricianociclooctano, 1,3,5-tricianociclooctano, 1,2,3,4-tetracianociclohexano, 2,2,4,4-tetraciclohexano, 1,2,3,4-tetracianocicloheptano, 1,1,4,4-tetracianocicloheptano, 1,2,3,4-tetracianociclooctano, 1,2,3,5-tetracianociclooctano, 3,3-dimetilciclopropano-1,1,2,2-tetracianocarbonitrilo y espiro(2,4)heptano-1,1,2,2-tetracarbonitrilo.

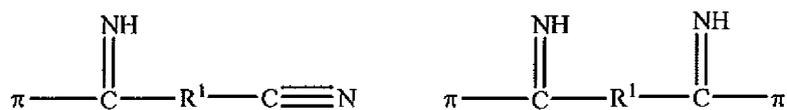
7. El método de la reivindicación 1, donde el compuesto de policiano es un (policiano)cicloalqueno seleccionado del grupo que consiste en 1,2-dicianociclopenteno, 1,3-dicianociclopenteno, 1,4-dicianociclopenteno, 1,2-dicianociclohexeno, 1,3-dicianohexeno, 1,4-dicianociclohexeno, 3,6-dicianociclohexeno, 1,2-dicianociclohepteno, 1,3-dicianociclohepteno, 1,4-dicianociclohepteno, 1,6-dicianocicloocteno, 3,4-dicianociclohepteno, 1,2,3-tricianociclopenteno, 1,2,4-tricianociclopenteno, 1,2,4-tricianociclohexeno, 1,3,5-tricianociclohexeno, 1,2,4-tricianociclohepteno, 1,3,4-tricianociclohepteno, 1,2,3-tricianocicloocteno, 1,2,5-tricianocicloocteno, 1,2,3,4-tetracianociclohexeno, 3,3,4,4-tetracianociclohexeno, 1,2,4,5-tetracianociclohepteno, 3,3,4,4-tetracianociclohepteno, 1,2,3,4-tetracianocicloocteno, 3,3,4,4-tetracianocicloocteno, tricyclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, 1,2,6,7-tetracianocicloocteno, tricyclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, 3-metiltricyclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, 3-feniltricyclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, 3,4-dimetiltricyclo[4.2.2.0(2,5)]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitrilo, bicyclo[7.2.0]undeca-2,4,7-trieno-10,10,11,11-tetracarbonitrilo, bicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2,2,3,3-tetracarbonitrilo y tetracyclo[8.2.2.0(2,9).0(3,8)]tetradeca-3(8),13-dien-11,11,12,12-tetracarbonitrilo.

8. El método de la reivindicación 1, donde el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno y dicho polímero es polibutadieno.

5 9. El método de la reivindicación 8, donde dicha etapa de polimerización emplea un catalizador basado en lantánido que incluye (a) un compuesto que contiene lantánido, (b) un agente alquilante y (c) una fuente de halógeno, y donde el agente alquilante incluye un aluminóxano y un compuesto de organoaluminio representado por la fórmula AlR_nX_{3-n} , donde cada R, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio mediante un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser igual o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y donde n es un número entero de 1 a 3.

10 10. El método de la reivindicación 1, donde dicha etapa de polimerización de monómero tiene lugar en una mezcla de polimerización que incluye menos del 20% en peso de disolvente orgánico.

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



15 donde π es una cadena de polímero que tiene un contenido de enlace cis-1,4 que es superior al 60% determinado por espectroscopía infrarroja

y donde R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico que puede incluir o no uno o más heteroátomos o R^1 es un grupo orgánico divalente cíclico que está desprovisto de heteroátomos.

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



20 donde π es una cadena de polímero que tiene un contenido de enlace cis-1,4 que es superior al 60% determinado por espectroscopía infrarroja

y donde R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico que puede incluir o no uno o más heteroátomos o R^1 es un grupo orgánico divalente cíclico que está desprovisto de heteroátomos.

25 13. El polímero de la reivindicación 11 o 12, donde π es una cadena de cis-1,4-polidieno que tiene un contenido de enlace cis-1,4 que es superior al 90% determinado por espectroscopía infrarroja.

14. Un componente de neumático preparado empleando el polímero de las reivindicaciones 11 o 13.

Figura 1

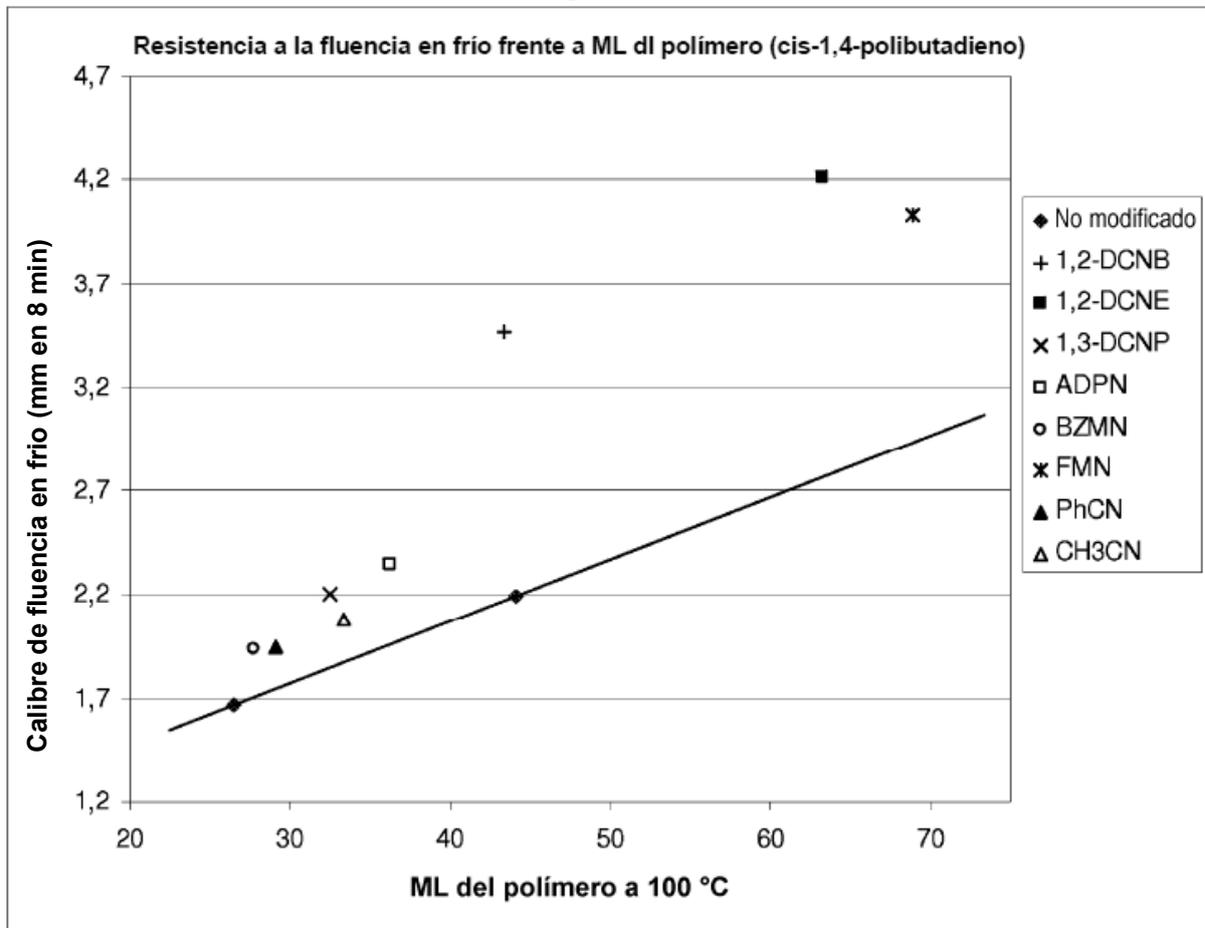


Figura 2

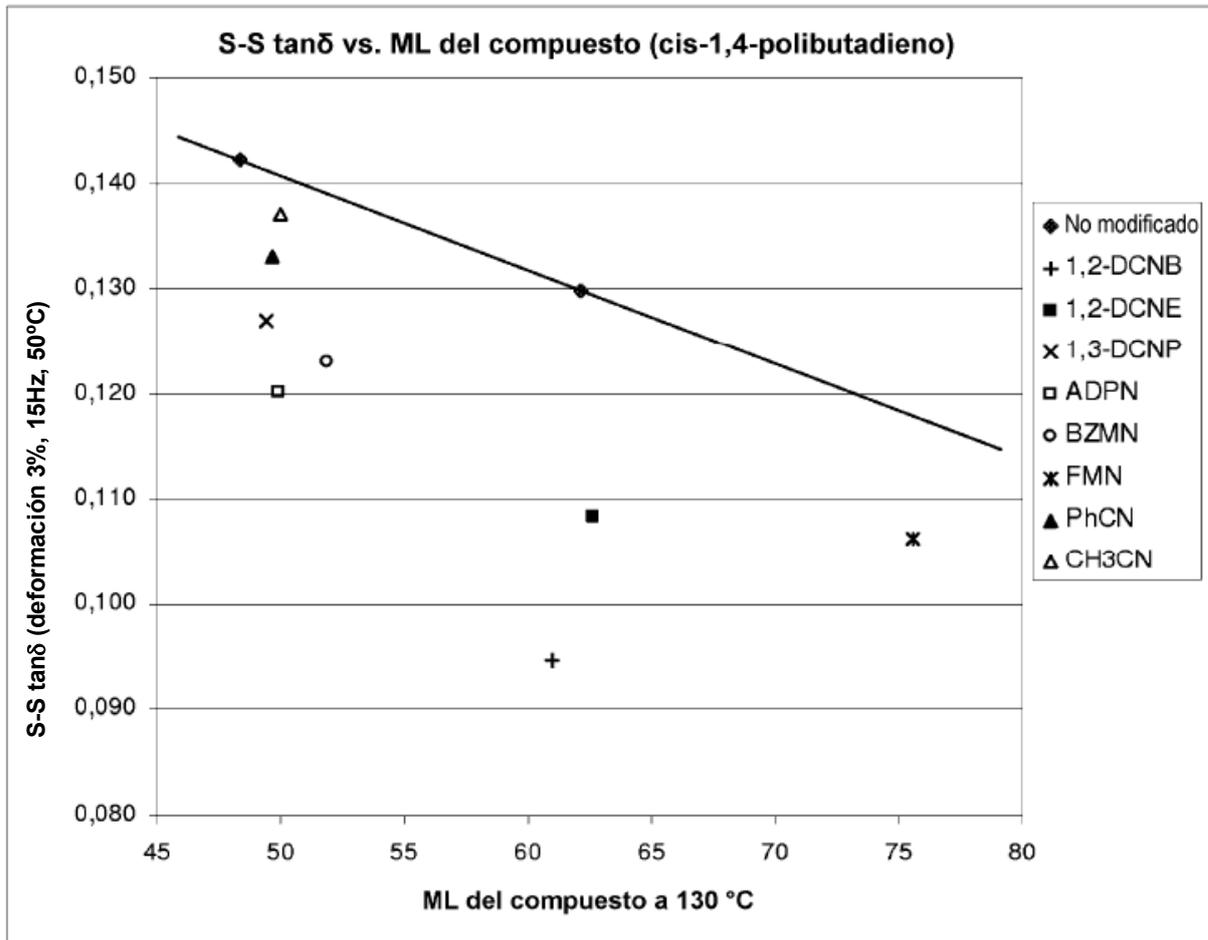


Figura 3

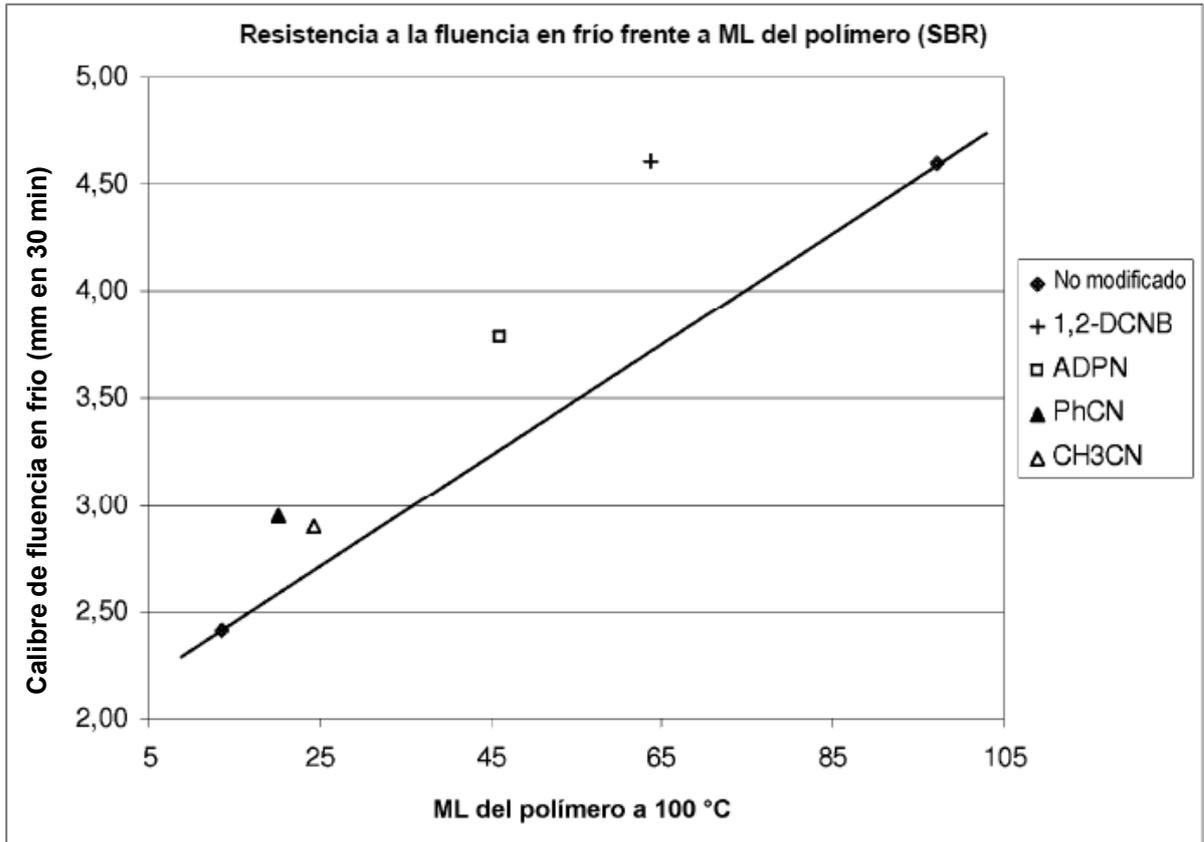


Figura 4

