

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 445**

51 Int. Cl.:

**C08C 19/22** (2006.01)

**C08F 8/30** (2006.01)

**C07D 209/48** (2006.01)

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08F 36/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2009 PCT/US2009/049187**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2010 WO10002849**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2009 E 09774300 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2307461**

54 Título: **Polímeros funcionalizados con compuestos de imida que contienen un grupo amino protegido**

30 Prioridad:

**03.07.2008 US 167697**

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

**11.07.2017**

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 2 623 445 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 imida que contienen un grupo amino protegido

**Campo de la invención**

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

**Antecedentes de la invención**

10 En la técnica de fabricación de neumáticos, es deseable emplear vulcanizados de caucho que presenten una histéresis reducida, es decir, menor pérdida de energía mecánica por conversión en calor. Por ejemplo, los vulcanizados de caucho que presentan una histéresis reducida se emplean ventajosamente en los componentes de neumáticos, tales como flancos y bandas de rodadura, para dar lugar a neumáticos que tienen de manera deseable una baja resistencia a la rodadura. La histéresis de un vulcanizado de caucho se atribuye a menudo a los extremos libres de la cadena polimérica libre dentro de la red de caucho reticulado, así como a la disociación de los aglomerados del material de relleno.

15 Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la histéresis de los vulcanizados de caucho. El grupo funcional del polímero funcionalizado puede reducir el número de extremos libres de la cadena polimérica mediante la interacción con las partículas del material de relleno. Asimismo, los grupos funcionales pueden reducir la aglomeración del material de relleno. No obstante, a menudo no se puede predecir el hecho de que un determinado grupo funcional particular conferido a un polímero pueda reducir la histéresis.

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

25 Se sabe que los sistemas de catalizador basados en lantánidos 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 de pseudo-crecimiento dado que, tras completarse la polimerización, algunas de las cadenas poliméricas tienen extremos reactivos que pueden reaccionar con determinados agentes de funcionalización dando lugar a *cis*-1,4-polidienos funcionalizados.

30 Los *cis*-1,4-polidienos producidos con sistemas de catalizador basados en lantánidos tienen típicamente una cadena principal lineal, que se piensa que proporciona mejores propiedades de tracción, mayor resistencia a la abrasión, menor histéresis y 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 preparados con sistemas de catalizador basados en lantánidos son particularmente apropiados para su uso en componentes para neumáticos tales como flancos y bandas de rodadura. Sin embargo, una desventaja de los *cis*-1,4-polidienos preparados con catalizadores basados en lantánidos es que los polímeros exhiben elevada fluidez en frío debido a su estructura de cadena principal lineal. La elevada fluidez en frío ocasiona problemas durante el almacenamiento y transporte de los polímeros y también impide el uso de equipos automáticos de alimentación en instalaciones de mezcla de compuestos de caucho.

35 Se sabe que los iniciadores aniónicos son útiles para la polimerización de monómeros de dieno conjugados para formar polidienos que tienen una combinación de enlaces 1,2, *cis*-1,4 y *trans*-1,4. Los iniciadores aniónicos también son útiles para la copolimerización de monómeros de dieno conjugado con compuestos aromáticos sustituidos con vinilo. Los polímeros preparados con iniciadores aniónicos pueden presentar características de crecimiento ya que, tras completarse la polimerización, las cadenas poliméricas poseen extremos en crecimiento que son capaces de reaccionar con monómeros adicionales para un crecimiento adicional de la cadena o de reaccionar con determinados agentes de funcionalización para proporcionar polímeros funcionalizados. Sin la introducción de ninguna estructura acoplada o ramificada, los polímeros preparados con iniciadores aniónicos pueden también presentar el problema de alta fluidez en frío.

40 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 reducida fluidez en frío.

45 Se hace referencia al documento US-4.446.281, que divulga un caucho de *cis*-1,4-poliisopreno obtenido incorporando, a un caucho de *cis*-1,4-poliisopreno, una cadena lateral formada por un residuo de succinimida que contiene en la posición N un residuo de hidrocarburo que tiene al menos un átomo de nitrógeno terciario.

### Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método para preparar un polímero funcionalizado, como se establece en la reivindicación 1.

La presente invención proporciona además un polímero funcionalizado, como se establece en la reivindicación 11.

5 La presente invención proporciona además un compuesto de imida, como se establece en la reivindicación 12.

### Breve descripción de los dibujos

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

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

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

20 La Figura 4 es una gráfica de pérdida de histéresis ( $\tan \delta$ ) frente a viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100°C) para vulcanizados preparados a partir de poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado preparado de acuerdo con una o más de las realizaciones de la presente invención en comparación con un vulcanizado preparado a partir de poli(estireno-co-butadieno) no funcionalizado.

### Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

25 De acuerdo con una o más realizaciones de la presente invención, se prepara un polímero reactivo mediante polimerización de monómero de dieno conjugado y opcionalmente un monómero copolimerizable junto con el mismo, y después este polímero reactivo se puede funcionalizar mediante reacción con un compuesto de imida que contiene un grupo amino protegido. Los polímeros funcionalizados resultantes se pueden utilizar en la fabricación de componentes para neumáticos. En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados resultantes, que incluyen cis-1,4-polidienos y poli(estireno-co-butadieno), exhiben ventajas de resistencia a la fluidez en frío y proporcionan componentes para neumáticos que exhiben de forma ventajosa histéresis reducida.

30 Los ejemplos de monómeros de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. Se pueden utilizar también mezclas de dos o más dienos conjugados en la copolimerización.

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

35 En una o más realizaciones, el polímero reactivo se prepara mediante polimerización de coordinación, en la que el monómero se polimeriza usando un sistema de catalizador de coordinación. Las características mecánicas clave de la polimerización de coordinación se han analizado en libros (*p. ej.*, Kuran, W., *Principles of Coordination Polymerization*; John Wiley & Sons: Nueva York, 2001) y artículos de revistas (*p. ej.*, Mulhaupt, R., *Macromolecular Chemistry and Physics* 2003, volumen 204, páginas 289-327). Se cree que los catalizadores de coordinación inician la polimerización de un monómero mediante un mecanismo que implica la coordinación o complejación de un monómero en un centro metálico activo antes de la inserción del monómero en una cadena polimérica en crecimiento. Una característica ventajosa de los catalizadores de coordinación es su capacidad para proporcionar control estereoquímico de polimerizaciones y producir por tanto polímeros estereoregulares. Tal como se conoce en la técnica, existen numerosos métodos para crear catalizadores de coordinación, pero todos los métodos generan finalmente un intermediario activo que es capaz de coordinarse con un monómero e insertar el monómero en un enlace covalente entre un centro metálico activo y una cadena polimérica en crecimiento. Se cree que la polimerización de coordinación de dienos conjugados prosigue mediante complejos de  $\pi$ -alilo como intermediarios. Los catalizadores de coordinación pueden ser sistemas de uno, dos, tres o múltiples componentes. En una o más realizaciones, se puede formar un catalizador de coordinación mediante la combinación de un compuesto de metal pesado (*p. ej.*, un compuesto de metal de transición o un compuesto de lantánido), un agente alquilante (*p. ej.*, un compuesto de organoaluminio) y opcionalmente otros componentes de cocatalizador (*p. ej.*, un ácido de Lewis o una base de Lewis).

Se pueden usar diversos procedimientos para preparar catalizadores de coordinación. En una o más realizaciones, se puede formar un catalizador de coordinación *in situ* añadiendo por separado los componentes de catalizador al monómero objeto de polimerización por etapas o de forma simultánea. En otras realizaciones, se puede preformar un catalizador de coordinación. Es decir, se pre-mezclan los componentes de catalizador fuera del sistema de polimerización en ausencia de

cualquier monómero o en presencia de una pequeña cantidad de monómero. La composición de catalizador resultante preformada se puede someter a curado, en caso deseado, y después se puede añadir al monómero objeto de polimerización.

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

10 La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no se limita a la selección de un catalizador de lantánido particular. En una o más realizaciones, la composición del catalizador puede incluir un compuesto de lantánido, un agente alquilante y un compuesto que contiene halógeno que incluye uno o más átomos de halógeno lábiles. Si el compuesto lantánido y/o el agente alquilante incluyen uno o más átomos de halógeno lábiles, no es necesario que el catalizador incluya un compuesto que contenga halógeno aparte; p. ej., el catalizador puede incluir simplemente un compuesto lantánido halogenado y un agente alquilante. En determinadas realizaciones, el agente alquilante puede incluir tanto un  
15 aluminóxano como al menos otro compuesto de organoaluminio. En otras realizaciones, se puede emplear un compuesto que contenga un anión no coordinante, o un precursor de anión no coordinante, es decir, un compuesto que pueda experimentar una reacción química para formar un anión no coordinante, en lugar de un compuesto que contiene halógeno. En una realización, en la que el agente alquilante incluye un compuesto de tipo hidruro de organoaluminio, el compuesto que contiene halógeno puede ser un haluro de estaño como se describe en la patente US-7.008.899.

20 En estas y en otras realizaciones, además de los ingredientes o componentes explicados anteriormente, se pueden utilizar otros compuestos organometálicos, bases de Lewis y/o modificadores del catalizador. Por ejemplo, en una realización, se puede emplear un compuesto que contiene níquel como regulador de peso molecular como se describe en la patente US-6.699.813.

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

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

35 El átomo lantánido en los compuestos de lantánido puede estar en diversos estados de oxidación, incluidos, pero sin limitación, los estados de oxidación 0, +2, +3 y +4. Los compuestos de lantánido incluyen, aunque no de forma limitativa, carboxilatos de lantánido, organofosfatos de lantánido, organofosfonatos de lantánido, organofosfinatos de lantánido, carbamatos de lantánido, ditiocarbamatos de lantánido, xantatos de lantánido,  $\beta$ -dicetonatos de lantánido, alcóxidos o arilóxidos de lantánido, haluros de lantánido, pseudo-haluros de lantánido, oxihaluros de lantánido y compuestos de organolantánido.

Sin pretender limitar la práctica de la presente invención, la siguiente discusión se centrará en los compuestos de neodimio, aunque el experto en la técnica será capaz de seleccionar compuestos similares basados en otros metales de lantánido.

40 Los carboxilatos de neodimio incluyen 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.

45 Los organofosfatos de neodimio pueden incluir 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.

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

metilheptil) (2-etilhexil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (1-metilheptil)fosfonato de neodimio, (2-etilhexil) (p-nonilfenil)fosfonato de neodimio y (p-nonilfenil) (2-etilhexil)fosfonato de neodimio.

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

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

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

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

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

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

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

30 La expresión "compuesto de organolantánido" puede hacer referencia a cualquier compuesto de lantánido que contenga al menos un enlace lantánido-carbono. Dichos compuestos son de forma predominante, si bien no exclusiva, los que contienen ligandos de ciclopentadienilo (Cp), ciclopentadienilo sustituido, alilo y alilo sustituido. Los compuestos de organolantánido apropiados incluyen  $Cp_3Ln$ ,  $Cp_2LnR$ ,  $Cp_2LnCl$ ,  $CpLnCl_2$ ,  $CpLn$ (ciclooctatetraeno),  $(C_5Me_5)_2LnR$ ,  $LnR_3$ ,  $Ln(alilo)_3$  y  $Ln(alilo)_2Cl$ , donde Ln representa un átomo de lantánido y R representa un grupo hidrocarbilo.

35 Se pueden utilizar diversos agentes alquilantes, o mezclas de los mismos. Los agentes alquilantes, que se pueden denominar también agentes hidrocarbílantes, incluyen compuestos organometálicos que pueden transferir grupos hidrocarbilo a otro metal. De forma típica, estos agentes incluyen compuestos organometálicos de metales electropositivos como, por ejemplo, metales de los Grupos 1, 2 y 3 (metales de los Grupos IA, IIA y IIIA). Si el agente alquilante incluye un átomo de halógeno lábil, el agente alquilante también puede servir como compuesto que contiene halógeno. En una o más realizaciones, los agentes alquilantes incluyen compuestos de organoaluminio y organomagnesio.

40 La expresión "compuesto de organoaluminio" puede hacer referencia a cualquier compuesto de aluminio que contenga al menos un enlace aluminio-carbono. En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio pueden ser solubles en un disolvente de hidrocarburo.

45 En una o más realizaciones, los compuestos de organoaluminio incluyen los representados por la fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ , donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico monovalente que se une al átomo de aluminio a través de un átomo de carbono, donde cada X, que puede ser el mismo o diferente, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido, y donde n es un número entero de 1 a 3. En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos tal como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo. Estos grupos pueden contener heteroátomos tal como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre, estaño y fósforo.

50 Los tipos de compuestos de organoaluminio representados por la fórmula  $AlR_nX_{3-n}$  incluyen trihidrocarbílaluminio, hidruro de dihidrocarbílaluminio, dihidruro de hidrocarbílaluminio, carboxilato de dihidrocarbílaluminio, bis(carboxilato) de hidrocarbílaluminio, alcóxido de dihidrocarbílaluminio, dialcóxido de hidrocarbílaluminio, haluro de dihidrocarbílaluminio, dihaluro de hidrocarbílaluminio, arilóxido de dihidrocarbílaluminio y diarilóxido de hidrocarbílaluminio.

Los compuestos de trihidrocarbitaluminio incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-t-butilaluminio, tri-n-pentilaluminio, trineopentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tris(2-etilhexil)aluminio, triciclohexilaluminio, tris(1-metilciclopentil)aluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tris(2,6-dimetilfenil)aluminio, tribencilaluminio, dietilfenilaluminio, dietil-p-tolilaluminio, dietilbencilaluminio, etildifenilaluminio, etildi-p-tolilaluminio y etildibencilaluminio.

Los compuestos de hidruro de dihidrocarbitaluminio incluyen hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-octilaluminio, hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-p-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de feniletaluminio, hidruro de fenil-n-propilaluminio, hidruro de fenilisopropilaluminio, hidruro de fenil-n-butilaluminio, hidruro de fenilisobutilaluminio, hidruro de fenil-n-octilaluminio, hidruro de p-toliletaluminio, hidruro de p-tolil-n-propilaluminio, hidruro de p-tolilisopropilaluminio, hidruro de p-tolil-n-butilaluminio, hidruro de p-tolilisobutilaluminio, hidruro de p-tolil-n-octilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-n-propilaluminio, hidruro de bencilisopropilaluminio, hidruro de bencil-n-butilaluminio, hidruro de bencilisobutilaluminio e hidruro de bencil-n-octilaluminio.

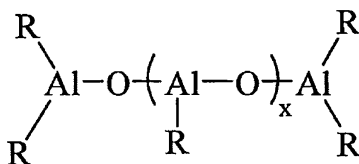
Los compuestos de dihidruro de hidrocarbitaluminio incluyen dihidruro de etilaluminio, dihidruro de n-propilaluminio, dihidruro de isopropilaluminio, dihidruro de n-butilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio y dihidruro de n-octilaluminio.

Los compuestos de tipo haluro de dihidrocarbitaluminio incluyen cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-n-propilaluminio, cloruro de diisopropilaluminio, cloruro de di-n-butilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de di-n-octilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de di-p-tolilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, cloruro de feniletaluminio, cloruro de fenil-n-propilaluminio, cloruro de fenilisopropilaluminio, cloruro de fenil-n-butilaluminio, cloruro de fenilisobutilaluminio, cloruro de fenil-n-octilaluminio, cloruro de p-toliletaluminio, cloruro de p-tolil-n-propilaluminio, cloruro de p-tolilisopropilaluminio, cloruro de p-tolil-n-butilaluminio, cloruro de p-tolilisobutilaluminio, cloruro de p-tolil-n-octilaluminio, cloruro de benciletaluminio, cloruro de bencil-n-propilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio, cloruro de bencil-n-butilaluminio, cloruro de bencilisobutilaluminio y cloruro de bencil-n-octilaluminio.

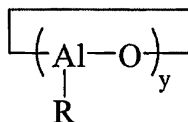
Los compuestos de dihaluro de hidrocarbitaluminio incluyen dicloruro de etilaluminio, dicloruro de n-propilaluminio, dicloruro de isopropilaluminio, dicloruro de n-butilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio y dicloruro de n-octilaluminio.

Otros compuestos de organoaluminio representados por la fórmula  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$  incluyen hexanoato de dimetilaluminio, octoato de dietilaluminio, 2-etilhexanoato de diisobutilaluminio, neodecanoato de dimetilaluminio, estearato de dietilaluminio, oleato de diisobutilaluminio, bis(hexanoato) de metilaluminio, bis(octoato) de etilaluminio, bis(2-etilhexanoato) de isobutilaluminio, bis(neodecanoato) de metilaluminio, bis(estearato) de etilaluminio, bis(oleato) de isobutilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, fenóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, fenóxido de diisobutilaluminio, dimetóxido de metilaluminio, dimetóxido de etilaluminio, dimetóxido de isobutilaluminio, dietóxido de metilaluminio, dietóxido de etilaluminio, dietóxido de isobutilaluminio, difenóxido de metilaluminio, difenóxido de etilaluminio y difenóxido de isobutilaluminio.

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



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



donde x puede ser un número entero de 1 a 100, y en otras realizaciones de 10 a 50; y puede ser un número entero de 2 a 100, y en otras realizaciones de 3 a 20; y donde cada R, que puede ser igual o diferente, puede ser un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de aluminio por medio de un átomo de carbono. Los grupos monovalentes orgánicos se han definido anteriormente. Debería apreciarse que el número de moles del aluminoxano, tal y como se usa en la presente solicitud, hace referencia al número de moles de los átomos de aluminio y no al número de moles de moléculas de aluminoxano oligoméricas. La presente convención es de uso habitual en la técnica de catálisis que utiliza aluminoxanos.

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

Los compuestos de aluminóxano incluyen metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, n-pentilaluminóxano, neopentilaluminóxano, n-hexilaluminóxano, n-octilaluminóxano, 2-etilhexilaluminóxano, ciclohexilaluminóxano, 1-metilciclopentilaluminóxano, fenilaluminóxano y 2,6-dimetilfenilaluminóxano. El metilaluminóxano modificado se puede formar sustituyendo 20-80% de los grupos metilo de metilaluminóxano con grupos hidrocarbilo  $C_2$  a  $C_{12}$ , preferentemente con grupos isobutilo, utilizando técnicas conocidas por el experto en la técnica.

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

La expresión “compuesto de organomagnesio” puede hacer referencia a cualquier compuesto de magnesio que contenga al menos un enlace magnesio-carbono. Los compuestos de organomagnesio pueden ser solubles en un disolvente de hidrocarburo.

Una clase de compuestos de organomagnesio que se puede utilizar se puede representar mediante la fórmula  $MgR_2$ , donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico monovalente, que está unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono. En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo. Estos grupos pueden contener heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre, estaño y fósforo.

Los ejemplos específicos de compuestos de organomagnesio representados mediante la fórmula  $MgR_2$  incluyen dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, diisopropilmagnesio, dibutilmagnesio, dihexilmagnesio, difenilmagnesio y dibencilmagnesio.

Otra clase de compuestos de organomagnesio que se pueden utilizar incluyen los que se pueden representar mediante la fórmula  $RMgX$ , en la que R es un grupo orgánico monovalente que está unido al átomo de magnesio a través de un átomo de carbono, y X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxilato, un grupo alcóxido o un grupo arilóxido. Los grupos monovalentes orgánicos son como se ha definido con anterioridad. En una o más realizaciones, X es un grupo carboxilato, un grupo alcóxido, o un grupo arilóxido.

Los tipos de compuestos de organomagnesio a modo de ejemplo representados por la fórmula  $RMgX$  incluyen hidruro de hidrocarbilmagnesio, haluro de hidrocarbilmagnesio, carboxilato de hidrocarbilmagnesio, alcóxido de hidrocarbilmagnesio y arilóxido de hidrocarbilmagnesio.

Los ejemplos específicos de compuestos de organomagnesio representados por la fórmula  $RMgX$  incluyen haluro 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.

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

Los tipos apropiados de compuestos que contienen halógeno incluyen halógenos elementales, halógenos mixtos, ácidos halohídricos, haluros orgánicos, haluros inorgánicos, haluros metálicos y haluros organometálicos.

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

Los ácidos halohídricos incluyen ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico.

Los haluros orgánicos incluyen cloruro de t-butilo, bromuros de t-butilo, yoduro de t-butilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, yoduro de alilo, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, tetrayoduro de carbono, cloroformo, bromoformo, yodoformo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, yoduro de bencilo, cloruro de difenilmetilo, bromuro de difenilmetilo, cloruro de trifenilmetilo, bromuro de trifenilmetilo, cloruro de bencilideno, bromuro de bencilideno, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, cloruro de trimetilsililo, bromuro de trimetilsililo, yoduro de trimetilsililo, cloruro de benzoilo, bromuro de benzoilo, cloruro de propionilo, bromuro de propionilo, cloroformiato de metilo y bromoformiato de metilo.

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

Los haluros organometálicos incluyen cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, bromuro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, bromuro de diisobutilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, fluoruro de diisobutilaluminio, yoduro de dimetilaluminio, yoduro de dietilaluminio, yoduro de diisobutilaluminio, 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 la técnica se conocen compuestos que contienen aniones que no son coordinantes. En general, los aniones no coordinantes son aniones estéricamente voluminosos que no forman enlaces coordinados con, por ejemplo, el centro activo de un sistema catalizador, debido al impedimento estérico. Aniones no coordinantes a modo de ejemplo incluyen aniones de tetraarilborato y aniones de tetraarilborato fluorados. Los compuestos que contienen un anión no coordinante contienen también un contracatión como, por ejemplo, un catión carbonio, amonio o fosfonio. Los contracatiónes a modo de ejemplo incluyen cationes triarilcarbonio y cationes N,N-dialquilanilinio. Los ejemplos de compuestos que contienen un anión no coordinante y un contra catión incluyen tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbonio y tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilinio.

Los precursores de aniones no coordinantes incluyen compuestos que pueden formar un anión no coordinante en condiciones de reacción. Los precursores de anión no coordinante a modo de ejemplo incluyen compuestos de triarilboro,  $BR_3$ , en la que R es un grupo arilo con gran tendencia a retirar electrones como, por ejemplo, un grupo pentafluorofenilo o 3,5-bis(trifluorometil)fenilo.

La composición de catalizador basada en lantánidos utilizada en la presente invención se puede formar combinando o mezclando los ingredientes de catalizador anteriores. Aunque se cree que una o más especies de catalizador son el resultado de la combinación de los ingredientes de catalizador basado en lantánido, el grado de interacción o reacción entre los diversos ingredientes o componentes del catalizador no se conoce con alto grado de certeza. Por lo tanto, la expresión "composición de catalizador" se ha empleado para englobar una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de diversos ingredientes que está producido mediante fuerzas de atracción físicas o químicas, o un producto de reacción químico de los ingredientes, o una combinación de los anteriores.

La composición de catalizador basada en lantánido anterior puede tener una elevada actividad catalítica en términos de la polimerización de dienos conjugados para formar cis-1,4-polidienos con una amplia gama de concentraciones de catalizador y proporciones de ingredientes del catalizador. Son varios los factores que pueden influir en la concentración óptima de uno cualquiera de los ingredientes del catalizador. Por ejemplo, dado que los ingredientes del catalizador pueden interactuar para formar especies activas, la concentración óptima de un ingrediente cualquiera del catalizador puede depender de las concentraciones de los otros ingredientes del catalizador.

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



5 En aquellas realizaciones en las que se emplean un aluminóxano y al menos otro agente de organoaluminio se emplean como agentes alquilantes, la proporción molar del aluminóxano con respecto al compuesto de lantánido (aluminóxano/Ln) puede variar de 5:1 a 1.000:1, 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 de lantánido (Al/Ln) puede variar 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.

10 La proporción molar del compuesto que contiene halógeno con respecto a compuesto de lantánido se describe de la mejor manera en términos de la proporción molar de átomos de halógeno en el compuesto que contiene halógeno con respecto a moles de átomos de lantánidos en el compuesto de lantánido (halógeno/Ln). En una o más realizaciones, la proporción molar de halógeno/Ln puede variar 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.

En otra realización, la proporción molar de anión no coordinante o precursor de anión no coordinante con respecto a compuesto de 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.

15 La composición de catalizador de lantánido puede obtenerse por diversos métodos.

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

20 En otra realización, la composición de catalizador de lantánido puede formarse con carácter previo. 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°C a 80°C. La cantidad de monómero de dieno conjugado que se puede usar 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 lantánido. La composición del catalizador resultante puede someterse a envejecimiento, si se desea, antes de añadirla al monómero que se va a polimerizar.

25 En otra realización, la composición del catalizador basada en lantánido se puede formar utilizando un procedimiento en dos etapas. La primera etapa puede implicar combinar el agente alquilante con el compuesto de 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 apropiada, que puede ser de -20°C a 80°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 el compuesto que contiene halógeno, anión no coordinante o precursor de anión no coordinante se pueden añadir bien por etapas o bien de forma simultánea al monómero que se va a polimerizar.

30 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 and Practical Applications*; Marcel Dekker: Nueva 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 en crecimiento que, antes de la inactivación, son capaces de reaccionar con monómeros adicionales para un crecimiento adicional de cadena o capaces de reaccionar con determinados agentes de funcionalización para proporcionar polímeros funcionalizados.

35 La práctica de la presente invención no está limitada por la selección de ninguno 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 polimérica (es decir, la localización desde la cual se inicia la cadena polimérica). En realizaciones particulares, el grupo funcional incluye uno o más heteroátomos (p. ej., átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo) o grupos heterocíclicos. En determinadas realizaciones, el grupo funcional reduce la pérdida de histéresis de 50°C de los vulcanizados cargados con negro de carbono preparados a partir de polímeros que contienen el grupo funcional en comparación con vulcanizados cargados con negro de carbono similares preparados a partir de un polímero que no incluye el grupo funcional.

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

45 Los tipos de compuestos de organolitio incluyen compuesto de alquillitio, 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

más incluyen compuestos de organosodio, tales como fenilsodio y 2,4,6-trimetilfenilsodio. También se contemplan aquellos iniciadores aniónicos que dan lugar a polímeros en di-crecimiento, en donde ambos extremos de una cadena polimérica se encuentran en crecimiento. Los ejemplos de tales iniciadores incluyen iniciadores de dilitio, tales como aquellos preparados haciendo reaccionar 1,3-diisopropenilbenceno con sec-butillitio. Éstos e iniciadores difuncionales relacionados se divulgan en la patente de Estados Unidos 3.652.516. También se pueden emplear iniciadores aniónicos de radicales, incluyendo aquellos descritos en la patente de Estados Unidos 5.552.483.

En realizaciones particulares, los compuestos de organolitio incluyen un compuesto que contiene amina cíclica, tal como litiohexametiliminina. Estos e iniciadores difuncionales útiles relacionados se divulgan en las patentes de Estados Unidos 5.332.810, 5.329.005, 5.578.542, 5.393.721, 5.698.646, 5.491.230, 5.521.309, 5.496.940, 5.574.109 y 5.786.441. En otras realizaciones, los compuestos de organolitio incluyen alquiltioacetales tales como 2-litio-2-metil-1,3-ditiano. Éstos e iniciadores útiles relacionados se divulgan en las publicaciones de Estados Unidos Nos. 2006/0030657, 2006/0264590 y 2006/0264589. En otras realizaciones más, los compuestos de organolitio incluyen iniciadores que contienen alcoxisililo, tales como t-butildimetilpropoxisilano litiado. Éstos e iniciadores útiles relacionados se divulgan en la publicación de Estados Unidos N.º 2006/0241241.

En una o más realizaciones, el iniciador aniónico empleado es un compuesto de trialkilestañolito, tal como tri-n-butilestañolito. Éstos e iniciadores útiles relacionados se divulgan en las patentes de Estados Unidos 3.426.006 y 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 los monómeros aromáticos con sustitución de vinilo se pueden usar en cualquier proporción en peso de 95:5 a 50:50, o en otras realizaciones, de 90:10 a 65:35. Para facilitar la aleatorización de comonómeros en copolimerización y para controlar la microestructura (tal como enlace 1,2 de monómeros con dieno conjugado) del polímero, se puede emplear un agente de aleatorización, que de forma típica es un coordinador polar, junto con el iniciador aniónico.

Compuestos útiles como agentes de aleatorización incluyen aquellos que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no ligado. Los tipos de agentes de aleatorización a modo de ejemplo incluyen oxolanil alcanos oligoméricos cíclicos; éteres de dialquilo de mono y oligo alquilenglicoles (también conocidos como éteres "glimé"); éteres de "corona"; aminas terciarias; oligómeros lineales de THF; alcóxidos de metal alcalino; y sulfonatos de metal alcalino. Los oxolanil alcanos oligoméricos lineales y cíclicos se describen en la patente de Estados Unidos 4.429.091. Los ejemplos específicos de agentes de aleatorización incluyen 2,2-bis(2'-tetrahydrofuryl)propano, 1,2-dimetoxietano, N,N,N',N'-tetrametilendiamina (TMEDA), tetrahydrofurano (THF), 1,2-dipiperidiletano, dipiperidilmetano, hexametifosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter dimetilico, éter dietílico, tri-n-butilamina, t-amilato potásico, 4-dodecilsulfonato potásico y mezclas de los mismos.

La cantidad de agente de aleatorización 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 agente de aleatorización específico empleado. En una o más realizaciones, la cantidad de agente de aleatorización empleada puede variar entre 0,05 y 100 moles por mol del iniciador aniónico.

El iniciador aniónico y el agente de aleatorización pueden introducirse en el sistema de polimerización por diversos métodos. En una o más realizaciones, el iniciador aniónico y el agente de aleatorización pueden añadirse por separado al monómero que va a polimerizarse por etapas o de forma simultánea. En otras realizaciones, el iniciador aniónico y el agente de aleatorización se pueden premezclar 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 someterse a curado, si se desea, y después añadirse al monómero que se va a polimerizar.

En una o más realizaciones, independientemente de si se usa un 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 el suministro del catalizador o iniciador al sistema de polimerización. En otras realizaciones, se puede utilizar monómero como vehículo. En otras realizaciones, el catalizador o iniciador se pueden usar en su estado puro sin ningún disolvente.

En una o más realizaciones, los disolventes adecuados incluyen los compuestos orgánicos que no experimentan polimerización o incorporación en cadenas poliméricas que se propagan durante la polimerización de monómero en presencia del catalizador o iniciador. En una o más realizaciones, estas 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 a modo de ejemplo 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 procedentes 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 se puede desear el uso de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. Los disolventes de hidrocarburo con bajo punto de ebullición se separan de forma típica del polímero una vez terminada la polimerización.

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

La producción del polímero reactivo según la presente invención se puede lograr polimerizando un monómero de dieno conjugado, de forma opcional junto con un monómero copolimerizable con un monómero de dieno conjugado, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador o un 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 la 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 de catalizador o iniciador pueden usarse.

En una o más realizaciones, cuando se emplea un catalizador de coordinación (*p. ej.*, un catalizador basado en lantánido) la cantidad de compuesto metálico coordinante (*p. ej.*, un compuesto de lantánido) usada puede variar 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.

En otras realizaciones, cuando se emplea un iniciador aniónico (*p. ej.*, un compuesto de alquililitio), la carga de iniciador puede variar de 0,05 a 100 mmol, en otras realizaciones de 0,1 a 50 mmol, y en otras realizaciones de 0,2 a 5 mmol por 100 gramos de monómero.

En una o más realizaciones, la polimerización se puede llevar a cabo en un sistema de polimerización que incluye una cantidad sustancial de disolvente. En una realización, se puede utilizar un sistema de polimerización en solución, en el que tanto el monómero que se va a polimerizar como el polímero formado son solubles en el disolvente. En otra realización, se puede usar un sistema de polimerización de precipitación eligiendo un disolvente en el que el polímero formado sea insoluble. En ambos casos, se añade habitualmente al sistema de polimerización una cantidad de disolvente además de la cantidad de disolvente que se añade 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 explicado disolventes ilustrativos. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser superior a 20% en peso, para otras realizaciones superior a 50% en peso y, en otras realizaciones, superior a 80% en peso, basado en el peso total de la mezcla de polimerización.

En otras realizaciones, el sistema de polimerización empleado puede considerarse generalmente un sistema de polimerización en bloque que no incluye sustancialmente disolvente o incluye una cantidad mínima de disolvente. Los expertos en la materia apreciarán las ventajas de los procesos de polimerización en bloque (*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 en bloque. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser inferior a aproximadamente 20% en peso, en otras realizaciones inferior a aproximadamente 10% en peso y, en otras realizaciones, inferior a aproximadamente 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 supondría un impacto 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 se puede llevar a cabo en recipientes de polimerización convencionales cualesquiera conocidos en la técnica. En una o más realizaciones, la polimerización en solución se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado convencional. En otras realizaciones, la polimerización en bloque se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado convencional, especialmente si la conversión monomérica es inferior a 60%. En otras realizaciones más, especialmente si la conversión monomérica en un proceso de polimerización en bloque es superior a aproximadamente 60%, lo cual da lugar de forma típica a un cemento altamente viscoso, la polimerización en bloque 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 individual autolimpiador o un agitador de doble husillo. En la publicación de Estados Unidos N.º 2005/0197474 A1 se divulgan ejemplos de procesos de polimerización en bloque útiles.

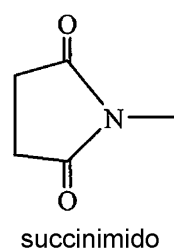
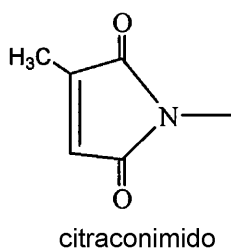
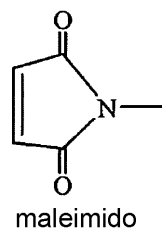
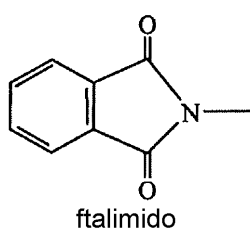
En una o más realizaciones se pueden combinar todos los ingredientes utilizados para la polimerización en un recipiente individual (*p. ej.*, un reactor de tanque agitado convencional), y todas las etapas del proceso de polimerización se pueden llevar a cabo dentro de dicho recipiente. En otras realizaciones, se pueden combinar previamente dos o más de los ingredientes en un recipiente y transferir a otro recipiente en el que se puede llevar a cabo la polimerización del monómero (o al menos una parte mayoritaria de esta).

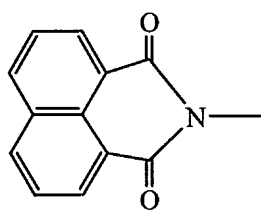
La polimerización se puede llevar a cabo como un proceso por lotes, un proceso continuo o un proceso semicontinuo. En el proceso semicontinuo, el monómero se introduce de forma intermitente según sea necesario para sustituir el monómero ya polimerizado. En una o más realizaciones, las condiciones en las que tiene lugar la polimerización pueden controlarse para mantener la temperatura de la mezcla de polimerización en un intervalo de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , en otras realizaciones de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , y en otras realizaciones de aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . En una o más realizaciones, el calor de polimerización puede retirarse mediante el enfriamiento externo por medio de una camisa 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 MPa a 5,06 MPa (de 0,1 atmósferas a 50 atmósferas), en otras realizaciones de 0,05 MPa a 2,02 MPa (de 0,5 atmósferas a 20 atmósferas), y en otras realizaciones de 0,10 MPa a 1,01 MPa (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 sistema catalizador de coordinación (*p. ej.*, un sistema basado en lantánido) o un iniciador aniónico (*p. ej.*, un iniciador de alquil litio), algunas o todas las cadenas poliméricas resultantes pueden poseer extremos reactivos, que se encuentran en crecimiento o pseudo-crecimiento, antes de inactivar la mezcla de polimerización. Como se ha indicado previamente, se puede decir que el polímero reactivo es un polímero en pseudo-crecimiento en el que se emplea un catalizador de coordinación o es un polímero en crecimiento en el que se emplea un iniciador aniónico. En una o más realizaciones, se puede decir que una mezcla de polimerización que incluye polímero reactivo es una mezcla de polimerización activa. El porcentaje de cadenas poliméricas 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 poliméricas poseen un extremo reactivo, en otras realizaciones al menos el 50% de las cadenas poliméricas poseen un extremo reactivo y en otras realizaciones más al menos el 80% de las cadenas poliméricas poseen un extremo reactivo. En cualquier caso, el polímero reactivo puede reaccionar con compuestos de imida que contienen un grupo amino protegido para formar el polímero funcionalizado de la presente invención.

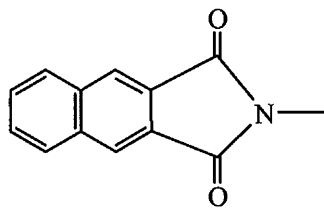
En una o más realizaciones, los compuestos de imida que contienen un grupo amino protegido, que pueden denominarse simplemente en la presente memoria como compuestos de imida, incluyen aquellos compuestos que contienen un grupo amino protegido unido directa o indirectamente a un grupo imido. Los grupos amino protegidos incluyen aquellos grupos amino que se forman o derivan de sustitución de dos átomos de hidrógeno ácidos del grupo amino parental (es decir,  $-\text{NH}_2$ ) con sustituyentes tales como grupos hidrocarbilo o sililo.

Los grupos imido a modo de ejemplo incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos ftalimido, maleimido, citraconimido, succinimido, 1,8-naftalimido, 2,3-naftalimido, 1,2-ciclopentanodicarboximido y 1,2-ciclohexanodicarboximido. Estos grupos pueden definirse por medio de las siguientes formulas:

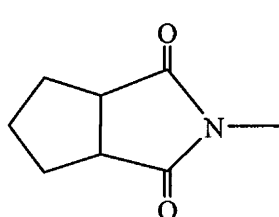




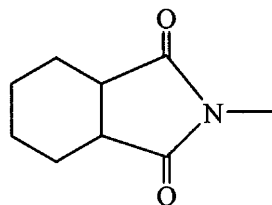
1,8-naftalimido



2,3-naftalimido



1,2-ciclopentanodicarboximido



1,2-ciclohexanodicarboximido

- 5 Los tipos de grupos amino protegidos a modo de ejemplo incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos bis(trihidrocarbilsilil)amino, bis(dihidrocarbilmhidrosilil)amino, 1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilo, (trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilm)amino, (dihidrocarbilmhidrosilil)(hidrocarbilm)amino, 1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilo, dihidrocarbilmamino y 1-aza-1-ciclohidrocarbilo.

Los ejemplos específicos de grupos bis(trihidrocarbilsilil)amino incluyen, aunque no de forma limitativa, bis(trimetilsilil)amino, bis(trietilsilil)amino, bis(triisopropilsilil)amino, bis(tri-n-propilsilil)amino, bis(triisobutilsilil)amino, bis(tri-t-butilsilil)amino y bis(trifenilsilil)amino.

- 10 Los ejemplos específicos de grupos bis(dihidrocarbilmhidrosilil)amino incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos bis(dimetilhidrosilil)amino, bis(dietilhidrosilil)amino, bis(diisopropilhidrosilil)amino, bis(di-n-propilhidrosilil)amino, bis(diisobutilhidrosilil)amino, bis(di-t-butilhidrosilil)amino y bis(difenilhidrosilil)amino.

- 15 Los ejemplos específicos de grupos 1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilo incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos 2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentilo, 2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentilo, 2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentilo, 2,2,6,6-tetrametil-1-aza-2,6-disila-1-ciclohexilo, 2,2,6,6-tetraetil-1-aza-2,6-disila-1-ciclohexilo y 2,2,6,6-tetrafenil-1-aza-2,6-disila-1-ciclohexilo.

Los ejemplos específicos de grupos (trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilm)amino incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos (trimetilsilil)(metil)amino, (trietilsilil)(metil)amino, (trifenilsilil)(metil)amino, (trimetilsilil)(etil)amino, (trietilsilil)(fenil)amino y (triisopropilsilil)(metil)amino.

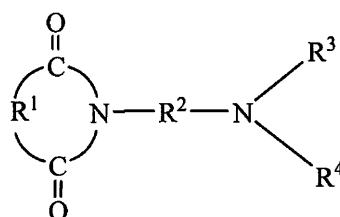
- 20 Los ejemplos específicos de grupos (dihidrocarbilmhidrosilil)(hidrocarbilm)amino incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos (dimetilhidrosilil)(metil)amino, (dietilhidrosilil)(metil)amino, (diisopropilhidrosilil)(metil)amino, (di-n-propilhidrosilil)(etil)amino, (diisobutilhidrosilil)(fenil)amino, (di-t-butilhidrosilil)(fenil)amino y (difenilhidrosilil)(fenil)amino.

- 25 Los ejemplos específicos de grupos 1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilo incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos 2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentilo, 2,2-dietil-1-aza-2-sila-1-ciclopentilo, 2,2-difenil-1-aza-2-sila-1-ciclopentilo, 2,2-diisopropil-1-aza-2-sila-1-ciclohexilo, 2,2-dibutil-1-aza-2-sila-1-ciclohexilo y 2,2-difenil-1-aza-2-sila-1-ciclohexilo.

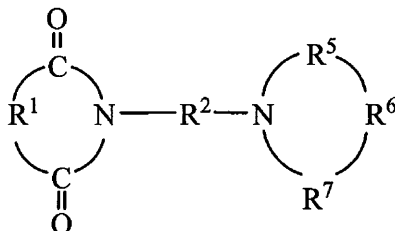
Los ejemplos específicos de grupos dihidrocarbilmamino incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos dimetilamino, dietilamino, difenilamino, diisopropilamino, di-n-butilamino y diciclohexilamino.

Los ejemplos específicos de grupos 1-aza-1-ciclohidrocarbilo incluyen, aunque no de forma limitativa, pirrolidinilo, piperidinilo, homopiperidinilo, 4-metilpiperazinilo y 4-metilhomopiperazinilo.

- 30 En una o más realizaciones, los compuestos de imida que contienen un grupo amino protegido pueden representarse por la fórmula I:



donde  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^3$  y  $R^4$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o  $R^3$  y  $R^4$  se unen para formar un grupo orgánico divalente. En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente formado uniendo  $R^3$  y  $R^4$  puede incluir uno o más grupos hidrolizables. En una o más realizaciones, el compuesto de imida puede representarse por la fórmula II



5 en la que  $R^1$ ,  $R^2$ , y  $R^6$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^5$  y  $R^7$  son cada uno de forma independiente un enlace o un grupo hidrolizable.

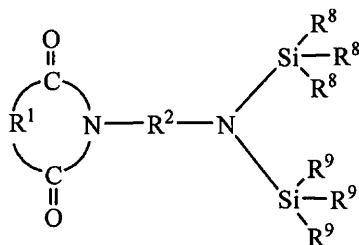
10 En una o más realizaciones, los grupos orgánicos monovalentes pueden incluir grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo sustituidos como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo, alilo, aralquilo, alcarilo o alquinilo. Los grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen grupos hidrocarbilo 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 el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a 20 átomos de carbono. Estos grupos pueden contener también heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre, estaño y fósforo.

15 En una o más realizaciones, los grupos hidrolizables incluyen aquellos grupos o sustituyentes que son relativamente estables, y por tanto permanecen químicamente unidos al átomo de nitrógeno, en entornos no acuosos o en entornos que están desprovistos o sustancialmente desprovistos de agua. Sin embargo, una vez expuestos al agua, la humedad o a los materiales que contienen agua o humedad, los grupos o sustituyentes hidrolizables se hidrolizan y por tanto se escinden del átomo de nitrógeno. Como resultado de ello, los grupos hidrolizables están sustituidos por un átomo de hidrógeno.

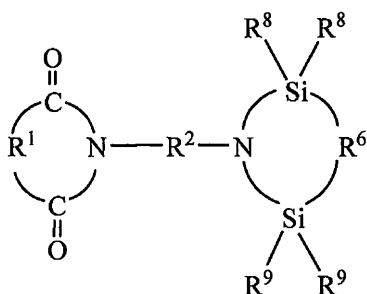
20 Los grupos hidrolizables ilustrativos incluyen grupos trihidrocarbilsililo y dihidrocarbilsililo. Los ejemplos específicos de grupos trihidrocarbilsililo incluyen grupos trimetilsililo, trietilsililo, tri-n-propilsililo, triisopropilsililo, tri-n-butilsililo, triisobutilsililo, tri-t-butilsililo, trifenilsililo y t-butildimetilsililo. Los ejemplos específicos de grupos dihidrocarbilsililo incluyen grupos dimetilhidrosililo, dietilhidrosililo, di-n-propilhidrosililo, diisopropilhidrosililo, di-n-butilhidrosililo, diisobutilhidrosililo, di-t-butilhidrosililo y difenilhidrosililo. Se puede usar también un catalizador para retirar el grupo sililo procedente del grupo amino protegido. Los catalizadores adecuados incluyen fluoruro de tetrabutilamonio, ácidos fuertes tales como ácido clorhídrico, y ácidos de Lewis tales como tetracloruro de titanio.

30 En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir grupos de hidrocarbilenos o grupos de hidrocarbilenos sustituidos, tales como, aunque no de forma limitativa, 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, dichos grupos pueden incluir dos, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, a 20 átomos de carbono. Estos grupos pueden también contener uno o más heteroátomos como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo.

35 En realizaciones concretas,  $R^3$  y  $R^4$  de fórmula I son cada uno de forma independiente un grupo sililo y el compuesto de imida puede representarse por la fórmula III:



40 en la que  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^8$  y  $R^9$  son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente o al menos un  $R^8$  y al menos un  $R^9$  se unen para formar un grupo orgánico divalente. Cuando  $R^8$  y  $R^9$  se unen para formar un grupo orgánico divalente, el compuesto de imida puede representarse por la fórmula IV:



en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, y R<sup>6</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente.

5 Los tipos ilustrativos de compuestos de imida que contienen un grupo amino protegido incluyen N-[bis(trihidrocarbilsilil)aminohidrocarbíl]imida, N-[bis(dihidrocarbílhidrosilil)aminohidrocarbíl]imida, N-[(1-aza-disila-1-ciclohidrocarbíl)hidrocarbíl]imida, N-[(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbíl)aminohidrocarbíl]imida, N-[(dihidrocarbílhidrosilil)(hidrocarbíl)aminohidrocarbíl]imida, N-[(1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbíl)hidrocarbíl]imida, N-(dihidrocarbílaminohidrocarbíl)imida y N-[(1-aza-1-ciclohidrocarbíl)hidrocarbíl]imida.

10 Los ejemplos específicos de compuestos de N-[bis(trihidrocarbilsilil)aminohidrocarbíl]imida incluyen, aunque no de forma limitativa, N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]ftalimida, N-[3-bis(trietilsilil)amino-1-propil]ftalimida, N-[3-bis(trifenilsilil)amino-1-propil]ftalimida, N-[2-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]ftalimida, N-[2-bis(trietilsilil)amino-1-propil]ftalimida, N-[2-bis(trifenilsilil)amino-1-propil]ftalimida, N-[4-bis(trimetilsilil)amino-1-butil]ftalimida, N-[4-bis(trietilsilil)amino-1-butil]ftalimida, N-[4-bis(trifenilsilil)amino-1-butil]ftalimida, N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]maleimida, N-[3-bis(trietilsilil)amino-1-propil]maleimida, N-[3-bis(trifenilsilil)amino-1-propil]maleimida, N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]citraconimida, N-[3-bis(trietilsilil)amino-1-propil]citraconimida, N-[3-bis(trifenilsilil)amino-1-propil]citraconimida, N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]succinimida, N-[3-bis(trietilsilil)amino-1-propil]succinimida, N-[3-bis(trifenilsilil)amino-1-propil]succinimida, N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-bis(trietilsilil)amino-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-bis(trifenilsilil)amino-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-bis(trietilsilil)amino-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-bis(trifenilsilil)amino-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida, N-[3-bis(trietilsilil)amino-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida, N-[3-bis(trifenilsilil)amino-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida, N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida, N-[3-bis(trietilsilil)amino-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida y N-[3-bis(trifenilsilil)amino-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida.

25 Los ejemplos específicos de compuestos de N-[bis(dihidrocarbílhidrosilil)aminohidrocarbíl]imida incluyen, aunque no de forma limitativa, N-[3-bis(dimetilhidrosilil)amino-1-propil]ftalimida, N-[3-bis(difenilhidrosilil)amino-1-propil]maleimida, N-[3-bis(dimetilhidrosilil)amino-1-propil]citraconimida, N-[3-bis(difenilhidrosilil)amino-1-propil]succinimida, N-[3-bis(dietilhidrosilil)amino-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-bis(dietilhidrosilil)amino-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-bis(dimetilhidrosilil)amino-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida y N-[3-bis(dietilhidrosilil)amino-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida.

30 Los ejemplos específicos de compuestos de N-[(1-aza-disila-1-ciclohidrocarbíl)hidrocarbíl]imida incluyen, aunque no de forma limitativa, N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida, N-[3-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida, N-[2-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida, N-[2-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida, N-[2-(2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida, N-[4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-butil]ftalimida, N-[4-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-butil]ftalimida, N-[3-(2,2,6,6-tetrametil-1-aza-2,6-disila-1-ciclohexil)-1-propil]ftalimida, N-[3-(2,2,6,6-tetraetil-1-aza-2,6-disila-1-ciclohexil)-1-propil]ftalimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]maleimida, N-[3-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]maleimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]maleimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]citraconimida, N-[3-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]citraconimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]citraconimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]succinimida, N-[3-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]succinimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]succinimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida, N-[3-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida, N-[3-(2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida, N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida, N-[3-(2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida y N-[3-(2,2,5,5-tetrafenil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida.

Los ejemplos específicos de compuestos de N-[(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilo)aminohidrocarbilo]imida incluyen, aunque no de forma limitativa, N-[3-(trimetilsilil)(metil)amino-1-propil]ftalimida, N-[3-(trifenilsilil)(metil)amino-1-propil]maleimida, N-[3-(trimetilsilil)(metil)amino-1-propil]citraconimida, N-[3-(trifenilsilil)(metil)amino-1-propil]succinimida, N-[3-(trietilsilil)(metil)amino-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-(trietilsilil)(metil)amino-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-(trimetilsilil)(metil)amino-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida y N-[3-(trietilsilil)(metil)amino-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida.

Los ejemplos específicos de compuestos de N-[(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilo)aminohidrocarbilo]imida incluyen, aunque no de forma limitativa, N-[3-(dimetilhidrosilil)(metil)amino-1-propil]ftalimida, N-[3-(difenilhidrosilil)(metil)amino-1-propil]maleimida, N-[3-(dimetilhidrosilil)(metil)amino-1-propil]citraconimida, N-[3-(difenilhidrosilil)(metil)amino-1-propil]succinimida, N-[3-(dietilhidrosilil)(metil)amino-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-(dietilhidrosilil)(metil)amino-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-(dimetilhidrosilil)(metil)amino-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida y N-[3-(dietilhidrosilil)(metil)amino-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida.

Los ejemplos específicos de compuestos de N-[(1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilo)hidrocarbilo]imida incluyen, aunque no de forma limitativa, N-[3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida, N-[3-(2,2-difenil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-1-propil]maleimida, N-[3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-1-propil]citraconimida, N-[3-(2,2-difenil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-1-propil]succinimida, N-[3-(2,2-dietil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-(2,2-dietil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida, N-[3-(2,2-dietil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida, N-[3-(2,2-difenil-1-aza-2-sila-1-ciclohexil)-1-propil]ftalimida, N-[3-(2,2-difenil-1-aza-2-sila-1-ciclohexil)-1-propil]maleimida, N-[3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclohexil)-1-propil]citraconimida, N-[3-(2,2-difenil-1-aza-2-sila-1-ciclohexil)-1-propil]succinimida, N-[3-(2,2-dietil-1-aza-2-sila-1-ciclohexil)-1-propil]-1,8-naftalimida, N-[3-(2,2-dietil-1-aza-2-sila-1-ciclohexil)-1-propil]-2,3-naftalimida, N-[3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclohexil)-1-propil]-1,2-ciclopentanodicarboximida y N-[3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclohexil)-1-propil]-1,2-ciclohexanodicarboximida.

Los ejemplos específicos de compuestos de N-(dihidrocarbilsilil)aminohidrocarbilo]imida incluyen, aunque no de forma limitativa, N-(3-dimetilamino-1-propil)ftalimida, N-(3-difenilamino-1-propil)maleimida, N-(3-dimetilamino-1-propil)citraconimida, N-(3-difenilamino-1-propil)succinimida, N-(3-dietilamino-1-propil)-1,8-naftalimida, N-(3-dietilamino-1-propil)-2,3-naftalimida, N-(3-dimetilamino-1-propil)-1,2-ciclopentanodicarboximida y N-(3-dietilamino-1-propil)-1,2-ciclohexanodicarboximida.

Los ejemplos específicos de compuestos de N-[(1-aza-1-ciclohidrocarbilo)hidrocarbilo]imida incluyen, aunque no de forma limitativa, N-(3-pirrolidinil-1-propil)ftalimida, N-(3-homopiperidinil-1-propil)maleimida, N-(3-pirrolidinil-1-propil)citraconimida, N-(3-homopiperidinil-1-propil)succinimida, N-(3-piperidinil-1-propil)-1,8-naftalimida, N-(3-piperidinil-1-propil)-2,3-naftalimida, N-(3-pirrolidinil-1-propil)-1,2-ciclopentanodicarboximida, N-(3-piperidinil-1-propil)-1,2-ciclohexanodicarboximida, N-[3-(4-metilpiperazinil)-1-propil]ftalimida y N-[3-(4-metilhomopiperazinil)-1-propil]ftalimida.

En una o más realizaciones, los compuestos de imida empleados en la práctica de la presente invención pueden prepararse haciendo reaccionar una sal metálica de imida como ftalimida de potasio con un compuesto de haluro orgánico que contiene un grupo amino protegido, empleando técnicas similares a las empleadas en la síntesis de Gabriel. Esta reacción se puede llevar a cabo en un disolvente polar aprótico tal como N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida, para conseguir una cinética de reacción ventajosa.

La cantidad del compuesto de imida que se puede añadir a la mezcla de polimerización puede depender de diversos factores, incluidos el tipo y la cantidad de catalizador o iniciador utilizado para iniciar la polimerización y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, en donde el polímero reactivo se prepara empleando un catalizador basado en lantánido, la cantidad de compuesto de imida empleada se puede describir con referencia al metal lantánido del compuesto lantánido. Por ejemplo, la proporción molar de compuesto de imida con respecto al metal de 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.

En otras realizaciones, tales como donde el polímero reactivo se prepara usando un iniciador aniónico, la cantidad del compuesto de imida empleada se puede describir con referencia a la cantidad de catión metálico asociada al iniciador. Por ejemplo, cuando se emplea un iniciador de organolitio, la proporción molar del compuesto de imida con respecto a 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.

En una o más realizaciones, además del compuesto de imida, también se puede añadir un agente de co-funcionalización a la mezcla de polimerización para producir un polímero funcionalizado con propiedades adaptadas. También se puede emplear una mezcla de dos o más agentes de co-funcionalización. El agente de co-funcionalización se puede añadir a la mezcla de polimerización antes de, junto con o después de la introducción del compuesto de imida. 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 imida.

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, de este modo, proporcionan al polímero un grupo funcional distinto de la 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 poliméricas (que se propagan



y/o que no se propagan) o con otros constituyentes tales como materiales de relleno y refuerzo (p. ej., 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 transcurre mediante una reacción de adición o de sustitución.

5 Los agentes de co-funcionalización útiles pueden incluir compuestos que simplemente proporcionan un grupo funcional al final de una cadena polimérica sin unir dos o más cadenas poliméricas, así como compuestos que pueden acoplar o unir dos o más cadenas poliméricas mediante una unión funcional formando una sola macromolécula. Este último tipo de agentes de co-funcionalización se pueden denominar también agentes de acoplamiento.

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

15 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 a modo de ejemplo 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 de Estados Unidos Nos. 4.906.706, 4.990.573, 5.064.910, 5.567.784, 5.844.050, 6.838.526, 6.977.281 y 6.992.147; patentes de Estados Unidos Nos de Publicación 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 y US-2004/0147694 A1; solicitudes de Patente Japonesa Nos. 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A. Otros ejemplos de agentes de co-funcionalización incluyen compuestos de azina como se describe en el documento con n.º de serie de Estados Unidos 11/640.711, compuestos de hidrobencamida como se divulga en el documento de Estados Unidos N.º de serie 11/710.713, compuestos nitro como se describe en el documento de Estados Unidos N.º serie 11/710.845 y compuestos de tipo oxima protegidos como se describe en el documento de Estados Unidos N.º serie 60/875.484.

En realizaciones particulares, los agentes de co-funcionalización empleados pueden ser haluros metálicos, haluros de metaloide, alcoxisilanos, carboxilatos metálicos, carboxilatos hidrocarbilmetálicos, éster-carboxilatos hidrocarbilmetálicos y alcóxidos metálicos.

30 Los compuestos de haluro metálico a modo de ejemplo 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-butylgermanio, dicloruro de di-n-butylgermanio y cloruro de tri-n-butylgermanio.

35 Los compuestos de haluro de metaloide a modo de ejemplo 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.

40 Los compuestos de alcoxisilano a modo de ejemplo 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.

45 Los compuestos de alcoxisilano a modo de ejemplo 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.

Los compuestos metálicos de carboxilato a modo de ejemplo incluyen tetraacetato de estaño, bis(2-etilhexanoato) de estaño, bis(neodecanoato) de estaño, estaño.

50 Los compuestos de carboxilato hidrocarbilmetálico a modo de ejemplo 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.

55 Los compuestos de éster-carboxilato hidrocarbilmetálicos a modo de ejemplo incluyen bis(n-octilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(n-octilmaleato) de di-n-octilestaño, bis(n-octilmaleato) de difenilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(2-etilhexilmaleato) de di-n-octilestaño y bis(2-etilhexilmaleato) de difenilestaño.

Los compuestos de alcóxido de metal a modo de ejemplo incluyen dimetoxiestaño, dietoxiestaño, tetraetoxiestaño, tetra-*n*-propoxiestaño, tetraisopropoxiestaño, tetra-*n*-butoxiestaño, tetraisobutoxiestaño, tetra-*t*-butoxiestaño y tetrafenoxiestaño.

- 5 La cantidad del agente de co-funcionalización que se puede añadir a la mezcla de polimerización puede depender de diversos factores, incluidos el tipo y la cantidad de catalizador o iniciador utilizado para iniciar la polimerización y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, en donde se prepara el polímero reactivo empleando un catalizador basado en lantánido, la cantidad del agente de co-funcionalización empleado se puede describir con referencia al metal de lantánido del compuesto de lantánido. Por ejemplo, la proporción molar de agente de co-funcionalización con respecto a metal de 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 de agente de co-funcionalización empleada se puede describir con referencia a la cantidad de catión metálico asociada al iniciador. Por ejemplo, cuando se emplea un iniciador de organolitio, la proporción molar de 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.
- 15 La cantidad del agente de co-funcionalización empleado también puede describirse con referencia al compuesto de imida. En una o más realizaciones, la proporción molar del agente de co-funcionalización con respecto al compuesto de imida puede ser de aproximadamente 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.
- 20 En una o más realizaciones, el compuesto de imida (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) se puede hacer 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 medio de un agente de inactivación. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de imida y el polímero reactivo puede tener 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.
- 25 En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de imida y el polímero reactivo puede suceder una vez que se alcance la temperatura de polimerización máxima. En otras realizaciones, la reacción entre el compuesto de imida 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 menor en atmósfera inerte. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de imida 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
- 30 compuesto de imida 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 imida, así como la temperatura a la que se realiza la reacción de funcionalización. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de imida y el polímero reactivo puede realizarse de 10 a 60 minutos.
- 35 En una o más realizaciones, una vez lograda o completada la reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de imida (y, de forma opcional, el agente de co-funcionalización), se puede añadir un agente de inactivación a la mezcla de polimerización para inactivar las cadenas poliméricas reactivas residuales y el catalizador o componentes de catalizador. El agente de inactivación 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-*tert*-butil-4-metilfenol antes o después de la adición del agente de inactivación. La cantidad
- 40 del antioxidante empleado puede estar dentro del intervalo de 0,2% a 1% en peso del producto de polímero.
- Cuando se ha inactivado la mezcla de polimerización, el producto polimérico se puede recuperar de la mezcla de polimerización utilizando procedimientos convencionales de eliminación de disolvente y secado conocidos en la técnica. El polímero se puede recuperar, por ejemplo, sometiendo el cemento polimérico a eliminación de disolvente mediante vapor, seguido de secado de los trozos de polímero resultantes en un túnel de aire caliente. De forma alternativa, el polímero se puede recuperar mediante secado directo del cemento polimérico en un tambor de secado. El contenido de las sustancias volátiles en el polímero seco puede ser inferior a 1% y, en otras realizaciones, inferior a 0,5% en peso del polímero.
- 45 Aunque se cree que el polímero reactivo y el compuesto de imida (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) reaccionan para producir un nuevo polímero funcionalizado, la estructura química exacta del polímero funcionalizado producido en cada realización no se conoce con alto grado de certeza, particularmente debido a que la estructura está relacionada con el residuo transmitido al extremo de cadena polimérica por el compuesto de imida 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 (*p. ej.*, el tipo y cantidad del catalizador o iniciador) y las condiciones empleadas para hacer reaccionar el compuesto de imida (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) con el polímero reactivo (*p. ej.*, los tipos y cantidades del
- 50 compuesto de imida y el agente de co-funcionalización).
- 55 En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados preparados de acuerdo con 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 ser hidrogenado o parcialmente hidrogenados.

5 En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados de la presente invención pueden ser cis-1,4-polidienos que tienen un contenido de enlace cis-1,4 mayor que 60%, en otras realizaciones mayor que 75%, en otras realizaciones mayor que 90% y en otras realizaciones mayor que 95%, donde los porcentajes están basados en el número de unidades de *mer* de dieno que adoptan el enlace cis-1,4 frente al número total de unidades de *mer* de dieno. También, estos polímeros pueden tener un contenido de enlace 1,2 menor que 7%, en otras realizaciones menor que 5%, en otras realizaciones menor que 2% y en otras realizaciones menor que 1%, donde los porcentajes están basados en el número de unidades de *mer* de dieno que adoptan el enlace 1,2 frente al número total de unidades de *mer* de dieno. El resto de las unidades de *mer* 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 medio expresado en número ( $M_n$ ) de estos polímeros puede ser de 1.000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 5.000 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 permeabilidad de 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 1,5 a 5,0, y en otras realizaciones de 2,0 a 4,0.

10 En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados de la presente invención pueden ser polidienos que tienen contenidos de enlace cis-1,4 medios o bajos. Estos polímeros, que se pueden preparar mediante técnicas de polimerización aniónica, pueden tener un contenido en enlace cis-1,4 de 10% a 60%, en otras realizaciones de 15% a 55%, y en otras realizaciones de 20% a 50%. Estos polidienos también pueden tener un contenido en 1,2-enlace de 10% a 90%, en otras realizaciones de 10% a 60%, en otras realizaciones de 15% a 50% y en otras realizaciones de 20% a 45%. En realizaciones particulares, en las que los polidienos se preparan empleando un iniciador aniónico funcional, la cabeza de la cadena polimérica 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.

25 En una o más realizaciones, el polímero funcionalizado es un polímero polimerizado aniónicamente escogido entre el grupo que consiste en polibutadieno funcionalizado, poliisopreno funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado, poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno) funcionalizado, poli(isopreno-co-estireno) funcionalizado y poli(butadieno-co-isopreno) funcionalizado. El peso molecular medio expresado en número ( $M_n$ ) de estos polímeros puede ser de 1.000 a 1.000.000, en otras realizaciones de 5.000 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 permeabilidad de 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.

35 De forma ventajosa, los polímeros funcionalizados de la presente invención exhiben una resistencia mejorada a la fluidez en frío y proporcionan vulcanizados que presentan una menor histéresis. Los polímeros funcionalizados son particularmente útiles en la preparación de componentes para neumáticos. Dichos componentes para neumáticos se pueden preparar utilizando los polímeros funcionalizados solos o junto con otros polímeros de caucho (es decir, polímeros que se pueden vulcanizar para formar composiciones que poseen propiedades elastoméricas). Otros polímeros de tipo caucho que se pueden utilizar incluyen elastómeros naturales y sintéticos. Los elastómeros sintéticos se normalmente proceden de la polimerización de monómeros de dieno conjugado. Estos monómeros de dieno conjugado se pueden copolimerizar con otros monómeros como, por ejemplo, monómeros aromáticos sustituidos con vinilo. Otros polímeros de tipo caucho se pueden obtener mediante la polimerización de etileno con una o más  $\alpha$ -olefinas y, de forma opcional, con uno o más monómeros de dieno.

45 Los polímeros de caucho útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclorhidrina y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener innumerables estructuras macromoleculares, incluidas forma lineal, ramificada y de estrella. Se pueden añadir también otros ingredientes utilizados de forma típica en la formación de compuestos de caucho.

50 Las composiciones de caucho pueden incluir materiales de relleno, tales como materiales de relleno inorgánicos y orgánicos. Los materiales de relleno orgánicos incluyen negro de carbono y almidón. Los materiales de relleno inorgánicos pueden incluir sílice, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados) y mezclas de los mismos.

55 Se pueden utilizar muchos agentes de curado de caucho (también llamados agentes de vulcanizado), incluidos sistemas de curado basados en azufre o en peróxido. Los agentes de curado se describen en *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Volumen 20, páginas. 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 de vulcanizado se pueden utilizar solos o combinados.

Otros ingredientes que se pueden utilizar incluyen aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de vulcanizado prematuro, coadyuvantes de procesado, óxido de cinc, resinas adherentes, resinas reforzantes, ácidos grasos tales como ácido esteárico, agentes peptizantes y uno o más cauchos adicionales.

- 5 Estas composiciones de caucho son útiles para formar componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, sub-bandas de rodadura, flancos negros, protección en forma de capas, materiales de relleno con forma de perlas. Preferentemente, los polímeros funcionales se emplean en formulaciones de bandas de rodadura y flancos. En una o más realizaciones, estas formulaciones de banda de rodadura pueden incluir de 10% a 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 de caucho dentro de la formulación.
- 10 En una o más realizaciones, la composición de caucho vulcanizable se puede preparar formando un lote maestro inicial que incluye el componente de caucho y el material de relleno (incluyendo el componente de caucho de forma opcional el polímero funcionalizado de la presente invención). Este lote maestro inicial se puede mezclar a una temperatura inicial de 25°C a 125°C con una temperatura de descarga de 135°C a 180°C. Para evitar el vulcanizado prematuro (también conocido como *scorch*), este lote maestro inicial puede excluir los agentes vulcanizantes. Una vez procesado el lote maestro inicial, los agentes vulcanizantes se pueden introducir y mezclar con el lote maestro inicial a temperaturas bajas
- 15 en una etapa de mezclado final, que preferentemente no inicia el proceso de vulcanizado. De forma opcional, entre la etapa de mezcla del lote maestro y la etapa de mezcla final pueden emplearse etapas de mezcla adicionales, a veces conocidas como de remoliendas. Durante estas etapas de remolienda se pueden añadir diversos ingredientes, incluido el polímero funcionalizado de la presente invención. Las técnicas de formación de compuestos de caucho y los aditivos empleados en las mismas se conocen generalmente como se divulga en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, en *Rubber Technology* (2ª ed. 1973).
- 20

- Las condiciones de mezcla y los procedimientos aplicables a las formulaciones para neumáticos rellenos de sílice también se conocen bien y se describen en las patentes de Estados Unidos 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022 y la patente europea N.º 890.606. En una o más realizaciones, si se emplea sílice como material de relleno (solo o en combinación con otros materiales de relleno), se puede añadir un agente de acoplamiento y/o de blindaje a la formulación de caucho durante la mezcla. Se describen agentes de acoplamiento y blindaje útiles en las patentes de Estados Unidos 3.842.111, 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.674.932, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, 6.608.145, 6.667.362, 6.579.949, 6.590.017, 6.525.118, 5.342.552 y 6.683.135. En una realización, el lote maestro inicial se prepara incluyendo el polímero funcionalizado de la presente invención y sílice prácticamente en ausencia de agentes de acoplamiento y de blindaje.
- 25
- 30

- Si se emplean las composiciones de caucho vulcanizable en la fabricación de neumáticos, estas composiciones se pueden procesar en componentes de neumáticos de acuerdo con técnicas ordinarias de fabricación de neumáticos, incluidas técnicas convencionales de conformación, moldeo y curado de caucho. De forma típica, el vulcanizado se lleva a cabo calentando la composición vulcanizable en un molde; *p. ej.*, puede calentarse de 140 a 180°C. Las composiciones de caucho curado o reticulado pueden denominarse vulcanizados, que contienen generalmente redes poliméricas tridimensionales que se someten a termo-estabilización. Los otros ingredientes, tales como coadyuvantes de procesado y los materiales de relleno, se pueden dispersar de manera uniforme por toda la red vulcanizada. Los neumáticos se pueden fabricar como se describe en las patentes de Estados Unidos 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y 5.971.046.
- 35
- 40 Los siguientes ejemplos se prepararon y sometieron a ensayo para demostrar la práctica de la presente invención. No obstante, dichos ejemplos no se deben contemplar como limitativos del ámbito de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1. Síntesis de N-[3-Bis(trimetilsilil)amino-1-propil]ftalimida (BTMSAPPI)

- 45 Se mezclaron 4,60 g de ftalimida de potasio, 6,37 g de N,N-bis(trimetilsilil)-3-bromo-1-propilamina, y 15 ml de N,N-dimetilformamida en un matraz. La mezcla se agitó durante 6 horas mientras el matraz se mantuvo en un baño de aceite mantenido a 80°C. La N,N-dimetilformamida se retiró a vacío. El residuo se extrajo con 90 ml de ciclohexano y se filtró. El filtrado se evaporó a vacío. El residuo se trituró con 80 ml de hexano, se enfrió con hielo seco, y a continuación se filtró para dar N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]ftalimida (BTMSAPPI) como un sólido de color blanco (5,95 g, rendimiento de 76%). Datos de RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, referenciado a tetrametilsilano) del producto: δ 7,41 (multiplete, 2 H, protones aromáticos), 6,85 (multiplete, 2 H, protones aromáticos), 3,44 (tripleto, J = 7,1 Hz, 2 H, protones CH<sub>2</sub>), 2,81 (multiplete, 2 H, protones CH<sub>2</sub>), 1,75 (multiplete, 2 H, protones CH<sub>2</sub>), 0,06 (singlete, 18 H, protones Si-CH<sub>3</sub>).
- 50

#### Ejemplo 2. Síntesis de N-[3-(2,2,5,5-Tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida (TMADSCPPPI)

- 55 Se mezclaron 3,36 g de ftalimida de potasio, 4,89 g de 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano y 12 ml de N,N-dimetilformamida en un matraz. La mezcla se agitó durante 5 horas mientras el matraz estaba en un baño de aceite mantenido a 75°C. La N,N-dimetilformamida se retiró a vacío. El residuo se extrajo con 90 ml de tolueno y se filtró. El filtrado se evaporó a vacío. El residuo se trituró con 80 ml de hexano, se enfrió con hielo seco, y a continuación se filtró para dar N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-

propil]ftalimida (TMADSCPPI) en forma de sólido de color blanco (4,3 g, rendimiento del 68%). Datos de RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C, referenciado a tetrametilsilano) del producto: δ 7,41 (multiplete, 2 H, protones aromáticos), 6,81 (multiplete, 2 H, protones aromáticos), 3,55 (multiplete, 2 H, protones CH<sub>2</sub>), 2,79 (multiplete, 2 H, protones CH<sub>2</sub>), 1,77 (multiplete, 2 H, protones CH<sub>2</sub>), 0,70 (singlete, 4 H, protones CH<sub>2</sub>-Si), 0,06 (singlete, 12 H, protones Si-CH<sub>3</sub>).

5 Ejemplo 3. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno no modificado

En un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 l (2 galones) equipado con álabes de turbina de agitación, se añadieron 1383 g de hexano y 3083 g de butadieno al 20,6% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preconformado mezclando 8,08 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 1,83 g de 1,3-butadieno al 20,6% en peso en hexano, 0,65 ml de versatato de neodimio 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 sometió a curado durante 15 minutos y se introdujo en el reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó en 65°C. Cuarenta y cinco minutos después de añadir el catalizador la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor. La viscosidad Mooney (ML<sub>1+4</sub>) del polímero a 100°C fue de 26,5, medida utilizando un viscosímetro Monsanto Mooney con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Como se determinó por cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), el polímero tuvo un peso molecular medio expresado en número (M<sub>n</sub>) de 111.800, un peso molecular medio expresado en peso (M<sub>w</sub>) de 209.500 y una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de 1,87. El análisis espectroscópico de infrarrojos del polímero indicó una cantidad de enlaces cis-1,4 de 94,4%, una cantidad de enlaces trans-1,4 de 5,1% y una cantidad de enlaces 1,2 de 0,5%.

La resistencia a la fluidez en frío del polímero se midió utilizando un medidor de plasticidad Scott. Se moldearon aproximadamente 2,6 g del polímero a 100°C durante 20 minutos, para dar lugar a 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 de ensayo. 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 fluidez en frío del polímero. Generalmente, un valor de calibre residual elevado indica una mejor resistencia a la fluidez en frío.

Las propiedades de cis-1,4-polibutadieno no modificado se resumen en la Tabla 1.

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

Ejemplo N.º	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7 (Comparativo)
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con BTMSAPPI	modificado con TMADSCPPI	modificado con EPI
ML <sub>1+4</sub> a 100°C	26,5	44,2	38,2	42,9	22,4
M <sub>n</sub>	111.800	130.700	75,8	74,2	93.700
M <sub>w</sub>	209.500	260.500	188,7	188,0	195.300
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,87	1,99	2,49	2,53	2,09
Evaluación de fluidez en frío (mm en 8 min)	1,72	2,28	2,80	2,86	1,52
% cis-1,4	94,4	95,0	94,2	94,2	94,1
% trans-1,4	5,1	4,5	5,3	5,3	5,4
% 1,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

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

En un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 l (2 galones) equipado con álabes de turbina de agitación, se añadieron 1.631 g de hexano y 2.835 g de butadieno al 22,4% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preconformado 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 sometió a curado durante 15 minutos y se introdujo en el reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó en 65°C. Setenta y dos minutos después de añadir el catalizador se enfrió la mezcla de polimerización a temperatura ambiente. El cemento polimérico resultante se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenía 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor. Las propiedades del polímero resultante se resumen en la Tabla 1.

## Ejemplo 5. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con N-[3-Bis(trimetilsilil)amino-1-propil]ftalimida (BTMSAPPI)

En un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 l (2 galones) equipado con álabes de turbina de agitación, se añadieron 1.526 g de hexano y 2.940 g de butadieno al 21,6% en peso en hexano. Se preparó un catalizador preconformado mezclando 9,55 ml de metilaluminoxano 4,32 M en tolueno, 2,06 g de 1,3-butadieno al 21,6% 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 sometió a curado durante 15 minutos y se introdujo en el reactor. La temperatura de la camisa del reactor se fijó a continuación a 65°C. Cincuenta minutos después de añadir el catalizador se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se transfirieron 424 g del cemento polimérico no modificado resultante desde el reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido de adición de 14,0 ml de N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]ftalimida (BTMSAPPI) 0,220 M en tolueno. La botella se volteó durante 25 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. La mezcla de reacción se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con BTMSAPPI resultante se resumen en la Tabla 1.

## Ejemplo 6. Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida (TMADSCPPPI)

Se transfirieron 419 g del cemento polimérico en crecimiento como se sintetizó en el Ejemplo 5 desde el reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido de la adición de 18,9 ml de N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida (TMADSCP) 0,161 M en tolueno. La botella se volteó durante 25 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. La mezcla de reacción se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con TMADSCPPPI resultante se resumen en la Tabla 1.

## Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo) Síntesis de cis-1,4-polibutadieno modificado con N-etilftalimida (EPI)

Se transfirieron 430 g del cemento polimérico en crecimiento como se sintetizó en el Ejemplo 4 desde el reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido de la adición de 11,1 ml de N-etilftalimida (EPI) 0,282 M en tolueno. La botella se volteó durante 25 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. La mezcla resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con EPI resultante se resumen en la Tabla 1.

En la Figura 1 se representa la resistencia a la fluidez en frío de las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado y no modificado sintetizadas en los Ejemplos 3-7 frente a la viscosidad Mooney del polímero. Los datos indican que, para la misma viscosidad de Mooney del polímero, las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado con BTMSAPPI y TMADSCPPPI muestran valores mayores de evaluación de fluidez en frío y, en consecuencia, mejor resistencia a la fluidez en frío que el polímero no modificado. En cambio, la muestra de cis-1,4-polibutadieno modificado con EPI no proporciona mejora de la resistencia a la fluidez en frío en comparación con el polímero sin modificar.

## Ejemplos 8-12. Evaluación de la composición de mezcla de cis-1,4-polibutadieno modificado con BTMSAPPI, TMADSCPPPI, y EPI frente al cis-1,4-polibutadieno no modificado

Las muestras de cis-1,4-polibutadieno no modificado y modificado producidas en los Ejemplos 3-7 se evaluaron en un compuesto de caucho que tenía material de relleno de negro de carbono. Las composiciones de los vulcanizados se presentan en la Tabla 2, en la que los números se expresan como partes en peso por cada cien partes en peso de caucho (phr).

Tabla 2. Composiciones de vulcanizados de caucho preparados a partir de cis-1,4-polibutadieno

Ingrediente	Cantidad (phr)
Cis-1,4-polibutadieno	80
Poliisopreno	20
Negro de carbono	50
Aceite	10
Cera	2
Antioxidante	1
Óxido de cinc	2,5
Ácido esteárico	2

Ingrediente	Cantidad (phr)
Aceleradores	1,3
Azufre	1,5
Total	170,3

Se determinó la viscosidad Mooney ( $ML_{1+4}$ ) del compuesto no curado a 130°C utilizando un viscosímetro Mooney de Alpha Technologies con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. La resistencia a la tracción hasta rotura ( $T_b$ ) y el estiramiento hasta rotura ( $E_b$ ) se determinaron de acuerdo con ASTM D412. Los datos correspondientes al efecto Payne ( $\Delta G'$ ) y los datos de histéresis ( $\tan\delta$ ) de los vulcanizados 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 de 0,1% a 20%.  $\Delta G'$  es la diferencia entre  $G'$  para una deformación de 0,1% y  $G'$  para una deformación de 20%. Las propiedades físicas de los vulcanizados se resumen en la Tabla 3 y en la Figura 2.

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

Ejemplo N°.	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12 (Comparativo)
Polímero utilizado	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con BTMSAPPI	modificado con TMADSCPPI	modificado con EPI
$ML_{1+4}$ del compuesto a 130°C	50,9	66,7	66,0	64,5	44,2
$T_b$ a 23°C (MPa)	14,9	17,4	17,0	16,3	14,5
$E_b$ a 23°C (%)	423	424	412	395	394
$\Delta G'$ (MPa)	2,79	2,34	1,21	1,47	2,56
$\tan\delta$ a 50°C, deformación 3%	0,137	0,119	0,0951	0,0952	0,156

Como se puede ver en la Tabla 3 y en la Figura 2, las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado con BTMSAPPI y TMADSCPPI dan unos valores de  $\tan\delta$  a 50°C inferiores al polímero no modificado, lo que indica que la modificación de cis-1,4-polibutadieno con BTMSAPPI y TMADSCPPI reduce la histéresis. Las muestras de cis-1,4-polibutadieno modificado con BTMSAPPI y TMADSCPPI también dan un  $\Delta G'$  menor que el 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 EPI no proporcionan una reducción significativa de la histéresis y el efecto Payne en comparación con el polímero no modificado.

#### Ejemplo 13. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) no modificado

En un reactor purgado con nitrógeno de 18,9 l (5 galones) equipado con álabes de turbina de agitación se añadieron 5.031 g de hexano, 1.320 g de estireno al 33,0% en peso en hexano y 8.064 g de 1,3-butadieno al 21,6% en peso en hexano. En el reactor se introdujeron 11,34 ml de n-butillitio 1,6 M en hexano y 3,74 ml de 2,2-bis(tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano. El lote se calentó aplicando agua caliente a la camisa del reactor. Cuando la temperatura del lote alcanzó 50°C, se enfrió la camisa del reactor con agua fría. Noventa minutos después de añadir el catalizador, se transfirieron 410 g del cemento polimérico en crecimiento resultante desde el reactor a una botella purgada con nitrógeno y se inactivaron mediante la adición de 3 ml de isopropanol que contenía 0,3 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. La mezcla resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en un tambor. El análisis de RMN  $^1H$  del polímero indicó que el polímero tenía un contenido de estireno de 20,6% en peso y un contenido de enlaces 1,2 (unidad butadieno) de 57,4%. Como se midió por calorimetría de barrido diferencial (DSC) el polímero tuvo una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de -32°C.

La resistencia a la fluidez 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 3, 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 del poli(estireno-co-butadieno) modificado y no modificado

Ejemplo N.º	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con BTMSAPPI	modificado con TMADSCPPI
ML <sub>1+4</sub> a 100°C	11,5	49,5	14,6	17,0
M <sub>n</sub>	120.300	185.500	123.900	126.900
M <sub>w</sub>	125.200	194.800	132.700	140.200
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,04	1,05	1,07	1,10
Evaluación de fluidez en frío (mm en 30 min)	2,21	3,11	2,52	2,68
% estireno	20,6	20,0	20,6	20,6
% 1,2	57,4	55,5	57,4	57,4
T <sub>g</sub> (°C)	-32	-31	-32	-32

## Ejemplo 14. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) no modificado

En un reactor purgado con nitrógeno de 7,6 l (2 galones) equipado con álabes de turbina de agitación se añadieron 1.597 g de hexano, 399 g de estireno al 34,0% en peso en hexano y 2.440 g de 1,3-butadieno al 22,3% en peso en hexano. Se introdujeron en el reactor 2,58 ml de n-butillitio 1,6 M en hexano y 0,85 ml de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano. El lote se calentó aplicando agua caliente a la camisa del reactor. Cuando la temperatura del lote alcanzó 55°C, se enfrió la camisa del reactor con agua fría. Dos horas después de la adición del catalizador, se retiró el cemento polimérico del reactor y se coaguló con 11,4 l (3 galones) de isopropanol que contenía 7 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y se secó mediante tambor. Las propiedades del SBR no modificado resultante se resumen en la Tabla 4.

## Ejemplo 15. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con N-3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]ftalimida (BTMSAPPI)

Se transfirieron 414 g del cemento polimérico en crecimiento sintetizado como en el Ejemplo 13 desde el reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido de la adición de 2,35 ml de N-[3-bis(trimetilsilil)amino-1-propil]ftalimida (BTMSAPPI) 0,220 M en tolueno. La botella se volteó durante 15 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. La mezcla resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con BTMSAPPI resultante se resumen en la Tabla 4.

## Ejemplo 16. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida (TMADSCPPI)

Se transfirieron 408 g del cemento polimérico en crecimiento sintetizado como en el Ejemplo 13 desde el reactor a una botella purgada con nitrógeno, seguido de la adición de 3,17 ml de N-[3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-1-propil]ftalimida (TMADSCP) 0,161 M en tolueno. La botella se volteó durante 15 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. La mezcla resultante se coaguló con 3 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y a continuación se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con TMADSCPPI resultante se resumen en la Tabla 4.

En la Figura 3, se representa la resistencia a la fluidez en frío de las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado y no modificado sintetizadas en los Ejemplos 13-16 frente a la viscosidad Mooney del polímero. Los datos indican que, para la misma viscosidad Mooney del polímero, las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado con BTMSAPPI y TMADSCPPI muestran valores mayores de evaluación de fluidez en frío residual y, en consecuencia, mejor resistencia a la fluidez en frío que el polímero no modificado.

## Ejemplos 17-20, Evaluación de formación de compuestos de poli(estireno-co-butadieno) modificado con BTMSAPPI y TMADSCPPI frente a poli(estireno-co-butadieno) no modificado

Las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado y no modificado producidas en los Ejemplos 13-16 se evaluaron en un compuesto de caucho cargado con negro de carbono. Las composiciones de los vulcanizados se presentan en la Tabla 5, en la que los números se expresan como partes en peso por cada cien partes en peso de caucho (phr).



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

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

Se determinó la viscosidad Mooney ( $ML_{1+4}$ ) del compuesto no curado a 100°C utilizando un viscosímetro Mooney de Alpha Technologies con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. La resistencia a la tracción hasta rotura ( $T_b$ ) y el estiramiento hasta rotura ( $E_b$ ) se determinaron de acuerdo con ASTM D412. Los datos correspondientes al efecto Payne ( $\Delta G'$ ) y los datos de histéresis ( $\tan\delta$ ) de los vulcanizados 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 de 0,25% a 15%.  $\Delta G'$  es la diferencia entre  $G'$  para una deformación de 0,25% y  $G'$  para una deformación de 14%. Las propiedades físicas de los vulcanizados se resumen en la Tabla 6 y en la Figura 4.

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

Ejemplo N.º	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
Polímero utilizado	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Tipo de polímero	no modificado	no modificado	modificado con BTMSAPPI	modificado con TMADSCPPI
ML del compuesto a 100°C	36,3	89,1	74,6	75,0
$T_b$ a 23°C (MPa)	15,0	17,6	21,5	20,0
$E_b$ a 23°C (%)	362	529	359	344
$\Delta G'$ (MPa)	4,01	1,78	0,38	0,46
$\tan\delta$ a 60°C, deformación de 5%	0,245	0,157	0,103	0,112

Como puede verse en la Tabla 6 y la Figura 4, las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado con BTMSAPPI y TMADSCPPI proporcionan un  $\tan\delta$  a 60°C inferior al del polímero no modificado, indicando que la modificación de poli(estireno-co-butadieno) con BTMSAPPI y TMADSCPPI reduce la histéresis. Las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado con BTMSAPPI y TMADSCPPI también dan un  $\Delta G'$  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.

El experto en la técnica entenderá como evidentes diversas modificaciones y cambios que no se aparten del ámbito 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:

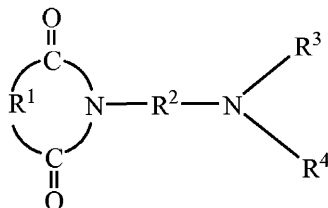
(i) preparar un polímero en crecimiento o pseudo-crecimiento que tenga un extremo de cadena reactivo; y

(ii) hacer reaccionar el polímero que tiene un extremo de cadena reactivo con un compuesto de imida que contiene un grupo amino protegido, en el que

5

el compuesto de imida viene representado por una o más de las fórmulas I - IV:

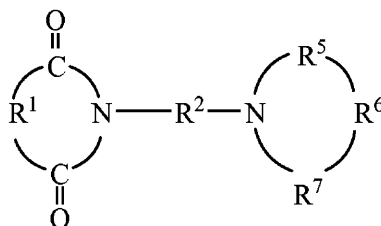
fórmula I:



10

en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se unen para formar un grupo orgánico divalente,

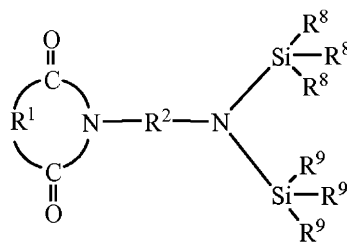
fórmula II:



15

en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y R<sup>5</sup> y R<sup>7</sup> son cada uno de forma independiente un enlace o un grupo hidrolizable,

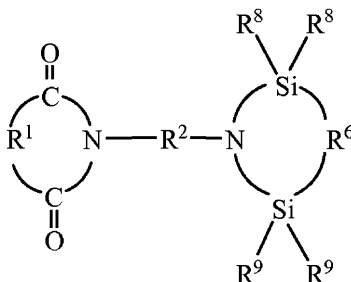
fórmula III:



20

en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o al menos uno de R<sup>8</sup> y al menos uno de R<sup>9</sup> se unen para formar un grupo orgánico divalente,

fórmula IV:

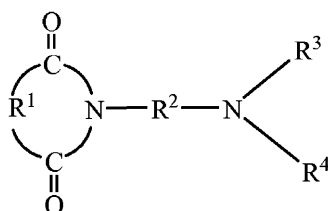


en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente.

2. El método de la reivindicación 1, en el que al menos uno de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es un grupo hidrolizable, y en el que el grupo hidrolizable se escoge entre el grupo que consiste en grupos trihidrocarbilsililo y dihidrocarbilsililo.
- 5 3. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de imida incluye un grupo imido escogido entre el grupo que consiste en grupos ftalimido, maleimido, citraconimido, succinimido, 1,8-naftalimido, 2,3-naftalimido, 1,2-ciclopentanodicarboximido y 1,2-ciclohexanodicarboximido, y en el que el compuesto de imida incluye un grupo amino protegido escogido entre el grupo que consiste en grupos bis(trihidrocarbilsilil)amino, bis(dihidrocarbilsilil)amino, 1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilo, (trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino, (dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino, 1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilo, dihidrocarbilsililamino y 1-aza-1-ciclohidrocarbilo.
- 10 4. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de imida se escoge entre el grupo que consiste en compuestos de N-[bis(trihidrocarbilsilil)aminohidrocarbilsilil]imida, N-[bis(dihidrocarbilsilil)aminohidrocarbilsilil]imida, N-[(1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)aminohidrocarbilsilil]imida, N-[(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)aminohidrocarbilsilil]imida, N-[(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)aminohidrocarbilsilil]imida, N-[(1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)aminohidrocarbilsilil]imida, N-[(dihidrocarbilsilil)aminohidrocarbilsilil]imida y N-[(1-aza-1-ciclohidrocarbilsilil)aminohidrocarbilsilil]imida.
- 15 5. El método de las reivindicaciones 1-4, en el que dicha etapa de preparación de un polímero que tiene un extremo de cadena reactivo incluye polimerizar el monómero de dieno conjugado y opcionalmente el monómero copolimerizable con el anterior.
- 20 6. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de preparación de un polímero que tiene un extremo de cadena reactivo incluye emplear un sistema catalizador de coordinación.
7. El método de la reivindicación 6, en el que el sistema catalizador de coordinación incluye (a) un compuesto de lantánido, (b) un agente alquilante y (c) un compuesto que contiene halógeno.
- 25 8. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de preparación de un polímero que tiene un extremo de cadena reactivo tiene lugar en una mezcla de polimerización que incluye menos de 20% en peso de disolvente orgánico.
9. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de preparación de un polímero que tiene un extremo de cadena reactivo incluye el empleo de un iniciador aniónico.
- 30 10. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de preparación de un polímero que tiene un extremo de cadena reactivo incluye introducir un monómero de dieno conjugado, opcionalmente un monómero copolimerizable con el anterior, y un catalizador o iniciador, para formar de esta manera una mezcla de polimerización, y en el que dicha etapa de hacer reaccionar el polímero que tiene un extremo de cadena reactivo con un compuesto de imida que contiene un grupo amino protegido incluye añadir un compuesto de imida que contiene un grupo amino protegido a la mezcla de polimerización, y donde dicha etapa de hacer reaccionar el polímero que tiene un extremo de cadena reactivo con un compuesto de imida se produce antes de que el polímero que tiene un extremo de cadena reactivo se inactive.
- 35 11. Un polímero funcionalizado preparado mediante las etapas de:
- (i) polimerizar un monómero para formar un polímero en crecimiento o pseudocrecimiento que tenga un extremo de cadena reactivo; y
- 40 (ii) hacer reaccionar el polímero que tiene un extremo de cadena reactivo con un compuesto de imida que contiene un grupo amino protegido
- en el que

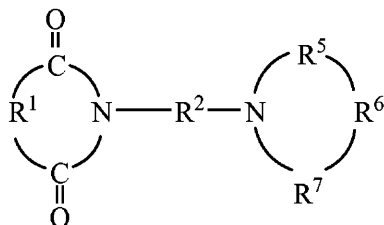
el compuesto de imida viene representado por una o más de las fórmulas I - IV:

fórmula I:



en la que  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^3$  y  $R^4$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o  $R^3$  y  $R^4$  se unen para formar un grupo orgánico divalente,

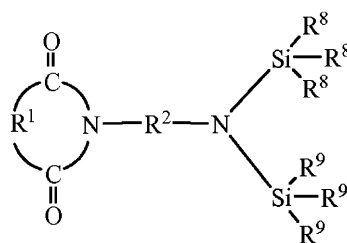
fórmula II:



5

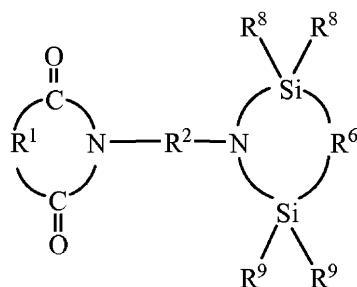
en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^6$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^5$  y  $R^7$  son cada uno de forma independiente un enlace o un grupo hidrolizable,

fórmula III:



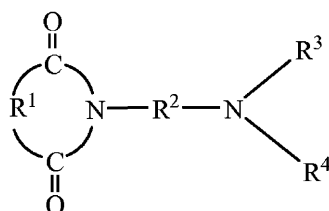
10 en la que  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^8$  y  $R^9$  son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o al menos uno de  $R^8$  y al menos uno de  $R^9$  se unen para formar un grupo orgánico divalente,

fórmula IV:

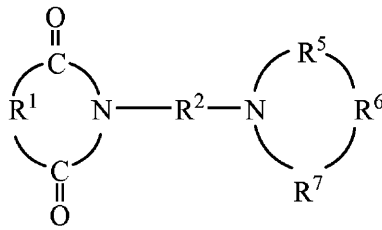


15 en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^6$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^8$  y  $R^9$  son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente.

12. Un compuesto de imida representado por la fórmula I:

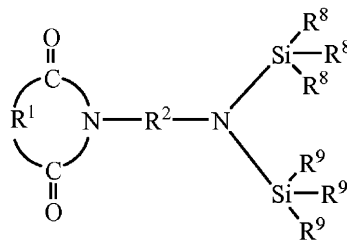


20 donde  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^3$  y  $R^4$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o  $R^3$  y  $R^4$  se unen para formar un grupo orgánico divalente, o en el que el compuesto de imida viene representado por la fórmula II:



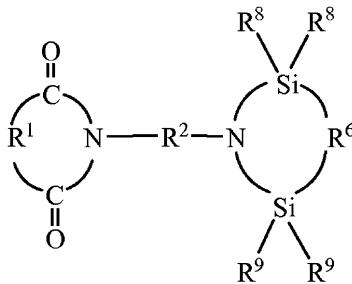
donde  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^6$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^5$  y  $R^7$  son cada uno de forma independiente un enlace o un grupo hidrolizable, con la condición de que al menos uno de  $R^3$  y  $R^4$  sea un grupo hidrolizable y al menos uno de  $R^5$  y  $R^7$  sea un grupo hidrolizable.

- 5 13. El compuesto de imida de la reivindicación 12, en el que el compuesto de imida viene representado por la fórmula III:



donde  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^8$  y  $R^9$  son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o al menos uno de  $R^8$  y al menos uno de  $R^9$  se unen para formar un grupo orgánico divalente o en el que el compuesto de imida viene representado por la fórmula IV:

10



en la que  $R^1$ , y  $R^2$  y  $R^6$  son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y  $R^8$  y  $R^9$  son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente.

**Figura 1**

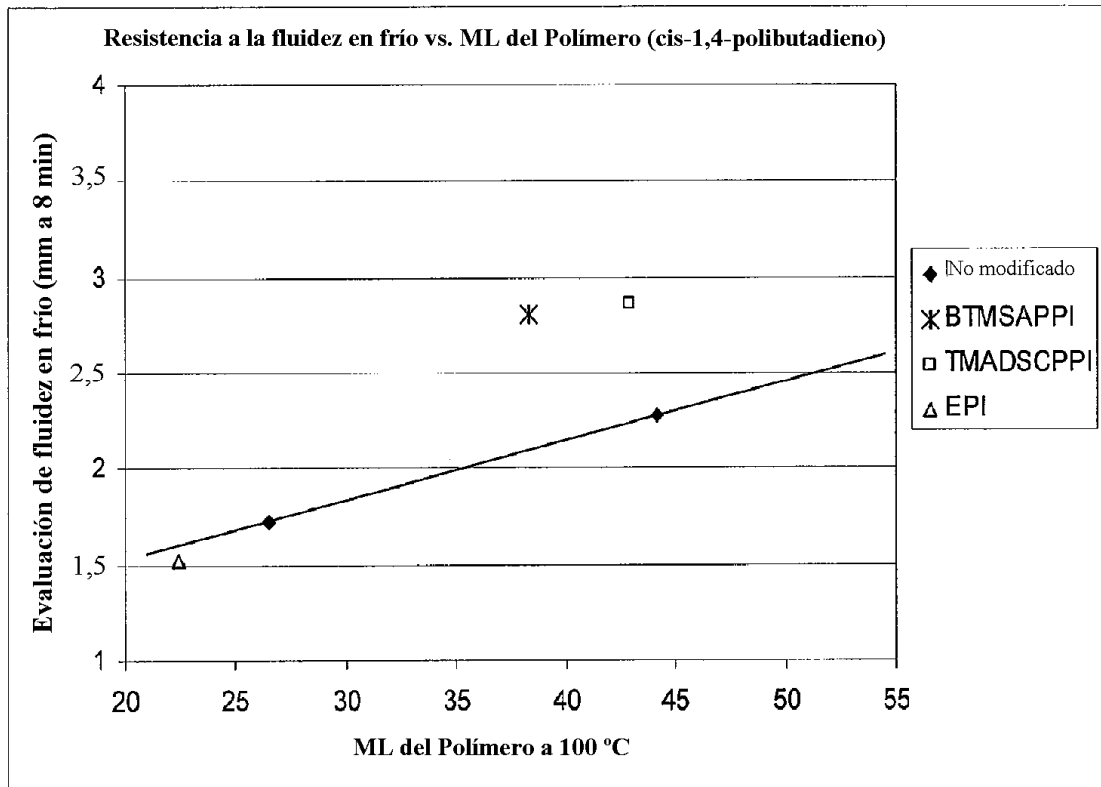
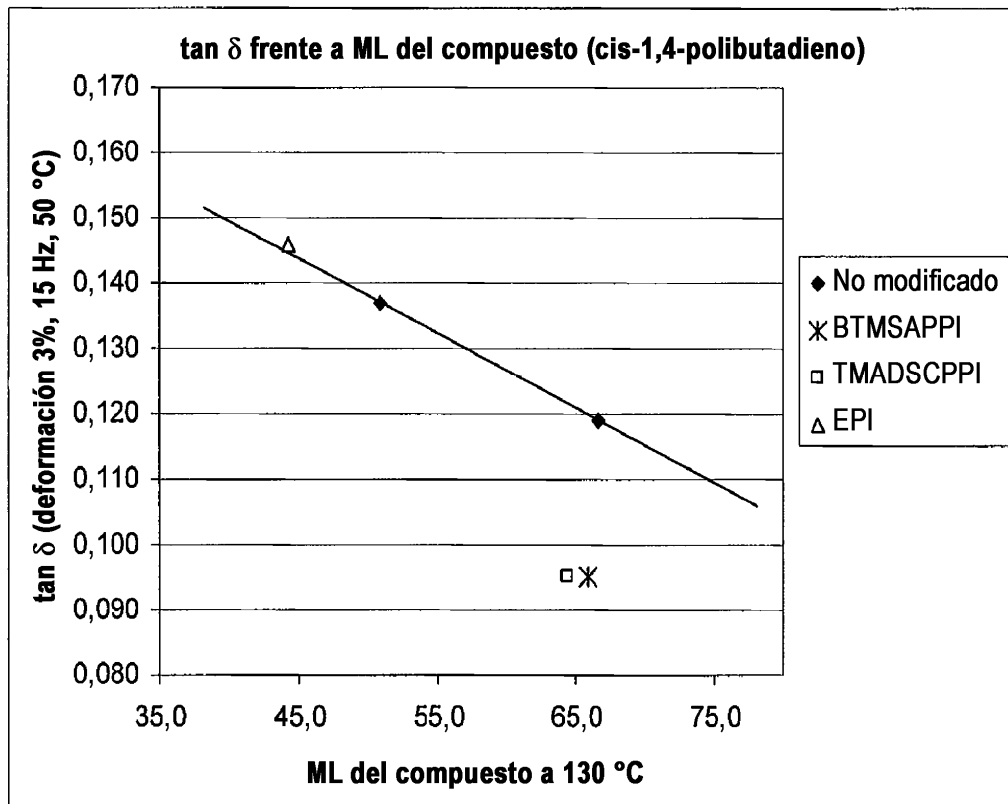


Figura 2



**Figura 3:**

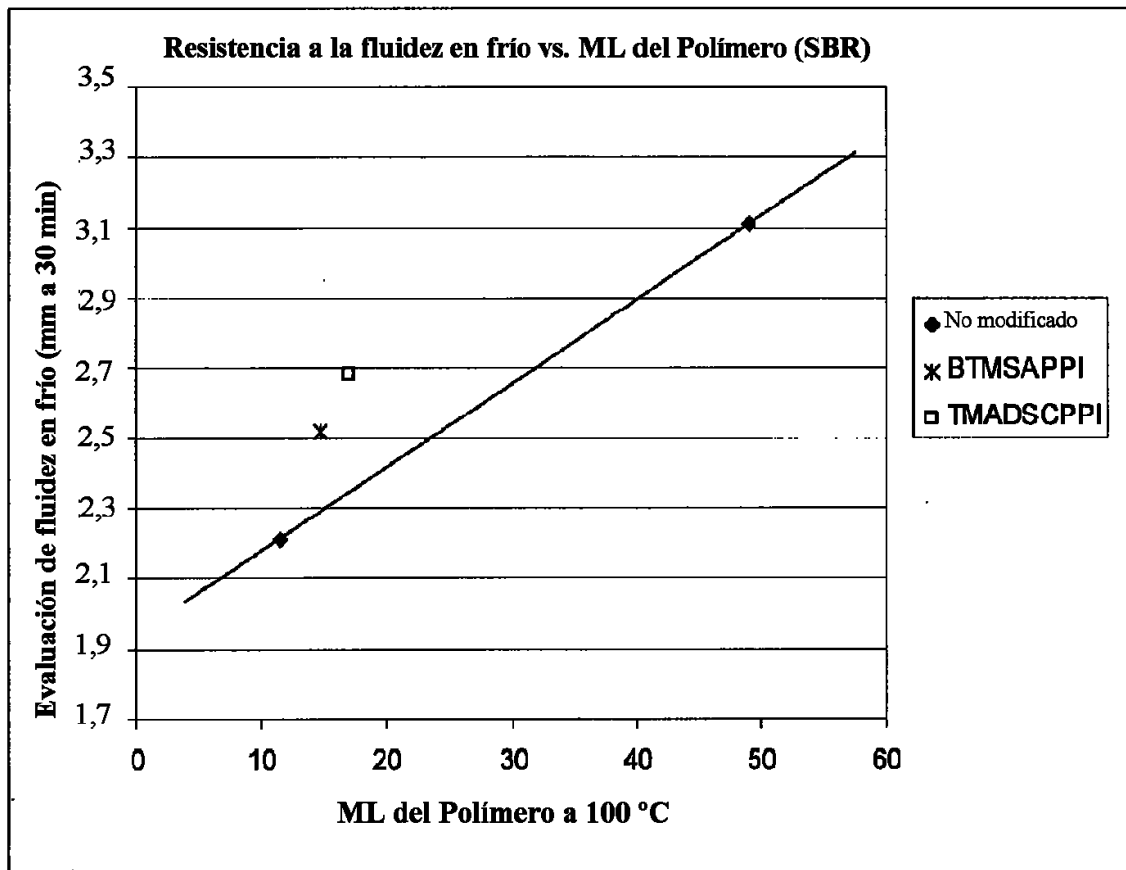




Figura 4

