

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 141**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2011 PCT/US2011/022210**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011 WO11091346**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2011 E 11735294 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2526149**

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

30 Prioridad:

22.01.2010 US 297637 P

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

24.07.2017

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:

ELZABURU SLP, .

ES 2 626 141 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros funcionalizados con compuestos de nitrilo 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 productos de vulcanización de caucho que presenten una histéresis reducida, es decir, menos pérdida de energía mecánica a calor. Por ejemplo, productos de vulcanización de caucho que presentan una histéresis reducida se emplean de forma ventajosa en los componentes para neumáticos, por ejemplo, en las paredes laterales y en las bandas de rodadura, para obtener neumáticos que ofrecen de forma deseable baja resistencia al rodado. La histéresis de un vulcanizado de caucho se atribuye a menudo a los extremos libres de la cadena de polímero dentro de la red de caucho reticulado, así como a la disociación de los aglomerados de carga.

15 Se han empleado polímeros funcionalizados para reducir la histéresis de vulcanizados de caucho. El grupo funcional del polímero funcionalizado puede reducir el número de extremos libres de la cadena de polímero mediante la interacción con partículas de carga. Por otra parte, el grupo funcional puede reducir la aglomeración de la carga. No obstante, a menudo no puede predecirse si un determinado grupo funcional conferido a un polímero puede reducir la histéresis.

20 Los polímeros funcionalizados se pueden preparar mediante tratamiento de post-polimerización de polímeros reactivos con determinados agentes de funcionalización. Sin embargo, no se puede predecir si un polímero reactivo se puede 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 iniciadores aniónicos son útiles para la polimerización de monómeros de dieno conjugados para formar polidienos que tienen una combinación de uniones 1,2, cis-1,4 y trans-1,4. Los iniciadores aniónicos son también útiles para la copolimerización de monómeros de dieno conjugados con compuestos aromáticos sustituidos con vinilo. Los polímeros preparados con iniciadores aniónicos pueden presentar características vivas dado que, al completarse la polimerización, las cadenas de polímero poseen extremos vivos que son capaces de reaccionar con monómeros adicionales para un crecimiento adicional de la cadena o de reaccionar con determinados agentes de funcionalización dando lugar a polímeros funcionalizados.

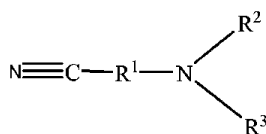
30 Dado que los polímeros funcionalizados son ventajosos, especialmente en la fabricación de neumáticos, existe una necesidad de desarrollar polímeros funcionalizados novedosos que proporcionen una histéresis reducida.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:

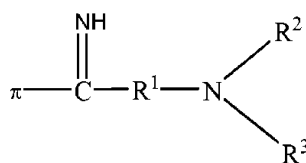
- (i) polimerización del monómero con un iniciador aniónico para formar un polímero reactivo; y
 35 (ii) reacción del polímero reactivo con un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido

definido por la fórmula I:



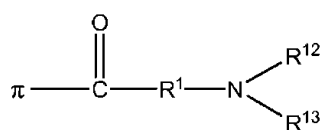
40 donde R¹ es un grupo orgánico divalente, y R² y R³ son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o R² y R³ se unen para formar un grupo orgánico divalente que incluye uno o más grupos hidrolizables, con la condición de que R¹ es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R¹ es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático.

45 La presente invención proporciona además un polímero funcionalizado que contiene un grupo amino protegido, estando definido el polímero funcionalizado mediante la fórmula VII:



donde π es una cadena polimérica de un polidieno o un copolímero de dieno conjugado y comonomero que tiene un contenido en uniones cis-1,4 de 10% a 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^2 y R^3 son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático.

La presente invención proporciona además un polímero funcionalizado que contiene un grupo amino, estando definido el polímero funcionalizado mediante la fórmula VIII:



donde π es una cadena polimérica de un polidieno o un copolímero de dieno conjugado y comonomero que tiene un contenido en uniones cis-1,4 de 10% a 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^{12} y R^{13} son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un átomo de hidrógeno, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino no está directamente unido al anillo aromático.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de pérdida de histéresis ($\tan \delta$) frente a la viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 130°C) para productos de vulcanización preparados a partir de poli(estireno-co-butadieno) funcionalizado preparado según una o más realizaciones de la presente invención en comparación con un producto de vulcanización preparado a partir de poli(estireno-co-butadieno) no funcionalizado.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

Según una o más realizaciones de la presente invención, un polímero reactivo se prepara mediante polimerización aniónica de monómero de dieno conjugado y opcionalmente monómero copolimerizable junto con el mismo, y después este polímero reactivo se funcionaliza mediante reacción con un compuesto de nitrilo 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 proporcionan componentes para neumáticos que presentan de forma ventajosa baja histéresis.

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

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

De acuerdo con la presente invención, se prepara un polímero reactivo mediante polimerización aniónica, en donde el monómero se polimeriza usando un iniciador aniónico. Las características mecánicas clave de la polimerización aniónica se han descrito en 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 vivos que, antes del enfriado, son capaces de reaccionar con monómeros adicionales para un crecimiento adicional de la cadena o de reaccionar con determinados agentes de funcionalización para dar polímeros funcionalizados. Se hace referencia al documento de patente US 2009 099325 A1 que describe un método para preparar un polímero funcionalizado, y a US 5.153.271 A1, que describe la preparación de un polímero funcionalizado en sus extremos.

La práctica de esta invención no está limitada por la selección de cualquiera de los iniciadores aniónicos particulares. En una o más realizaciones, el iniciador aniónico empleado es un iniciador funcional que confiere un grupo funcional a la cabeza de la cadena de polímero (es decir, la localización desde la cual se inicia la cadena de polímero). En realizaciones particulares, el grupo funcional incluye uno o más heteroátomos (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 a 50°C de productos de vulcanización cargados con negro de carbón preparados a partir de polímeros que contienen el grupo funcional en comparación con productos de vulcanización cargados con negro de carbón similares preparados a partir de polímero que no incluye el grupo funcional.

5 Los iniciadores aniónicos ejemplares incluyen compuestos de organolitio. En una o más realizaciones, los compuestos de organolitio pueden incluir heteroátomos. En estas u otras realizaciones, los compuestos de organolitio pueden incluir uno o más grupos heterocíclicos. Los tipos de compuestos de organolitio incluyen compuestos de alquil-litio, aril-litio y compuestos de cicloalquil-litio. Los ejemplos específicos de compuestos de organolitio incluyen etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio, n-amil-litio, isoamil-litio y fenil-litio.

10 En realizaciones particulares, los compuestos de organolitio incluyen un compuesto que contiene amina cíclica, tales como litiohexametilénimina. Estos e iniciadores difuncionales útiles relacionados se describen en las patentes de EE.UU. núms. 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
15 litiados, tales como 2-litio-2-metil-1,3-ditiano. Estos e iniciadores útiles relacionados se describen en las publicaciones estadounidenses n°. 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. Estos e iniciadores útiles relacionados se describen en la publicación estadounidense n.° 2006/0241241.

Otros iniciadores aniónicos incluyen compuestos de organosodio, tales como fenilsodio y 2,4,6-trimetilfenilsodio. También se contemplan aquellos iniciadores aniónicos que dan lugar a polímeros di-vivos, en los que ambos
20 extremos de una cadena de polímero están vivos. Los ejemplos de tales iniciadores incluyen iniciadores de dilitio, tales como aquellos preparados haciendo reaccionar 1,3-diisopropenilbenceno con sec-butil-litio. Estos e iniciadores difuncionales relacionados se describen en la patente US n°. 3.652.516. También pueden emplearse iniciadores aniónicos de radical, incluyendo aquellos descritos en la patente US n°. 5.552.483.

En una o más realizaciones, el iniciador aniónico empleado es un compuesto de trialkilestañolito, tal como tri-n-butilestañolito. Estos e iniciadores útiles relacionados se describen en las patentes US n°. 3.426.006 y 5.268.439.

30 Cuando se preparan copolímeros elastoméricos que contienen monómeros de dieno conjugados y monómeros aromáticos sustituidos con vinilo mediante polimerización aniónica, los monómeros de dieno conjugados y monómeros aromáticos sustituidos con vinilo pueden usarse a una proporción en peso de 95:5 a 50:50, o en otras realizaciones, de 90:10 a 65:35. Para promover la aleatorización de comonómeros en la copolimerización y para controlar la microestructura (tales como unión 1,2 de monómero de dieno conjugado) del polímero, puede emplearse un aleatorizador, que de forma típica es un coordinador polar, junto con el iniciador aniónico.

Compuestos útiles como aleatorizadores incluyen aquellos que tienen un heteroátomo de oxígeno o nitrógeno y un par de electrones no enlazados. Los tipos ejemplares de aleatorizadores incluyen alcanos de oxolanilo oligoméricos lineales y
35 cíclicos; dialquileteres de mono y oligo alquilenglicoles (también conocidos como éteres de "glyme"); éteres corona; aminas terciarias; oligómeros lineales de THF; alcóxidos de metal alcalino; y sulfonatos de metal alcalino. Los alcanos de oxoanilo oligoméricos lineales y cíclicos se describen en la patente US n° 4.429.091. Los ejemplos específicos de aleatorizadores incluyen 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano, 1,2-dimetoxietano, N,N,N',N'-tetrametiletilediamina (TMEDA), tetrahidrofurano (THF), 1,2-dipiperidiletano, dipiperidilmetano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, dimetiléter, dietiléter, tri-n-butilamina, t-amilato potásico, 4-dodecilsulfonato potásico y mezclas de los
40 mismos.

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

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

En una o más realizaciones, independientemente del tipo de iniciador aniónico se utiliza para preparar el polímero reactivo, puede emplearse un disolvente como vehículo tanto para disolver como para suspender el iniciador a fin de facilitar la liberación del iniciador en el sistema de polimerización. En otras realizaciones, se puede utilizar monómero como vehículo. En aún otras realizaciones, el iniciador se puede utilizar en su estado puro sin disolvente alguno.

55 En una o más realizaciones, los disolventes adecuados incluyen los compuestos orgánicos que no experimentan polimerización o incorporación en cadenas de polímero que se propagan durante la polimerización de monómero en presencia del 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 al iniciador. Los disolventes orgánicos

ilustrativos incluyen hidrocarburos con un punto de ebullición bajo o relativamente bajo tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos. Los ejemplos no limitativos de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, dietilbenceno y mesitileno. Ejemplos no limitativos de hidrocarburos alifáticos incluyen n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isohexanos, isopentanos, isooctanos, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, queroseno y alcoholes de petróleo. Y ejemplos no limitativos de hidrocarburos cicloalifáticos incluyen ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y metilciclohexano. Se pueden utilizar también mezclas de los hidrocarburos anteriores. Como se conoce en la técnica, por razones medioambientales puede emplearse deseablemente hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. Los disolventes hidrocarbonados con bajo punto de ebullición se separan de forma típica del polímero una vez terminada la polimerización.

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

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

En una o más realizaciones, la carga de iniciador (*p. ej.* un compuesto de alquil-litio) puede variarse de 0,05 a 100 mmol, en otras realizaciones de 0,1 a 50 mmol, y en aún 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 es insoluble. En ambos casos, se añade habitualmente al sistema de polimerización una cantidad de disolvente aparte de la cantidad de disolvente que se puede utilizar al preparar el iniciador. El disolvente adicional puede ser el mismo o diferente del disolvente utilizado para preparar el iniciador. Previamente se han descrito disolventes ilustrativos. En una o más realizaciones, el contenido en disolvente de la mezcla de polimerización puede ser superior a 20% en peso, para otras realizaciones superior a 50% en peso y, en aún otras realizaciones, superior a 80% en peso con respecto al peso total de la mezcla de polimerización.

En otras realizaciones, el sistema de polimerización empleado puede considerarse generalmente un sistema de polimerización a granel que no incluye sustancialmente disolvente o una cantidad mínima de disolvente. Los expertos en la materia apreciarán las ventajas de los procesos de polimerización a granel (*es decir*, procesos en los que el monómero actúa como disolvente) y, por lo tanto, el sistema de polimerización incluye menos disolvente que afecte negativamente a las ventajas deseadas al llevar a cabo la polimerización a granel. En una o más realizaciones, el contenido de disolvente de la mezcla de polimerización puede ser inferior a 20% en peso, en otras realizaciones inferior a 10% en peso, y en aún otras realizaciones más inferior a 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 aún otra realización, la mezcla de polimerización está sustancialmente exenta de disolvente, lo que significa la ausencia de la cantidad de disolvente que tendría si no un efecto apreciable en el proceso de polimerización. Se puede decir también que los sistemas de polimerización que están sustancialmente exentos de disolvente no incluyen prácticamente disolvente. En realizaciones particulares, la mezcla de polimerización está exenta de disolvente.

La polimerización puede llevarse a cabo en cualesquier recipiente de polimerización convencional conocido en la técnica. En una o más realizaciones, la polimerización en solución puede llevarse a cabo en un reactor de tanque agitado convencional. En otras realizaciones, la polimerización a granel se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado convencional, especialmente si la conversión monomérica es inferior a 60%. En aún otras realizaciones, especialmente si la conversión monomérica en un proceso de polimerización a granel es superior al 60%, que da lugar de forma típica a un cemento altamente viscoso, la polimerización a granel se puede llevar a cabo en un reactor alargado en el que el cemento viscoso que se polimeriza se impulsa mediante un pistón, o sustancialmente mediante un pistón. Por ejemplo, para este fin son adecuados los extrusores en los que el cemento se inyecta mediante un husillo único autolimpiador o un agitador de doble husillo. En la patente US nº 7.351.776 se describen ejemplos de procesos de polimerización a granel útiles.

En una o más realizaciones se pueden combinar todos los ingredientes utilizados para la polimerización en un único recipiente (*p. ej.*, un reactor de tanque agitado convencional), y todas las etapas del proceso de

polimerización se pueden llevar a cabo dentro de este recipiente. En otras realizaciones, se pueden combinar previamente dos o más de los ingredientes en un recipiente y después transferirlos a otro recipiente donde se puede llevar a cabo la polimerización del monómero (o al menos una parte mayoritaria de esta).

5 La polimerización se puede realizar como un proceso por cargas, un proceso continuo o un proceso semicontinuo. En el proceso semicontinuo, el monómero se carga de forma intermitente según sea necesario para reemplazar el monómero ya polimerizado. En una o más realizaciones, 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°C a 200°C, en otras realizaciones de 0°C a 150°C, y en otras realizaciones de 20°C a 100°C. En una o más realizaciones, el calor de polimerización puede retirarse mediante el enfriamiento externo por parte de una envoltura de reactor térmicamente controlada, enfriamiento interno por evaporación y condensación del monómero a través del uso de un condensador de reflujo conectado al reactor, o una combinación de los dos métodos. Además, las condiciones de polimerización pueden controlarse para realizar la polimerización a una presión de 0,01 megapascales a 5,07 megapascales (de 0,1 atmósferas a 50 atmósferas), en otras realizaciones de 0,05 megapascales a 2,03 megapascales (de 0,5 atmósferas a 20 atmósferas), y en otras realizaciones de 0,1 megapascales a 1,01 megapascales (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.

20 Algunas o todas las cadenas poliméricas del polímero reactivo resultante pueden tener extremos de cadena reactivos antes de que se inactive la mezcla de polimerización. Como se ha indicado anteriormente, el polímero reactivo preparado con un iniciador aniónico (*p. ej.*, un iniciador de alquil-litio) puede denominarse como un polímero vivo. En una o más realizaciones, una mezcla de polimerización que incluye el polímero reactivo puede denominarse mezcla de polimerización activa. El porcentaje de cadenas de polímero que poseen un extremo reactivo depende de diversos factores, tales como el tipo de iniciador, el tipo de monómero, la pureza de los ingredientes, la temperatura de polimerización, la conversión de monómero y muchos otros factores. En una o más realizaciones, al menos el 20% de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo, en otras realizaciones al menos el 50% de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo y en aún otras realizaciones al menos el 80% de las cadenas de polímero poseen un extremo reactivo. En cualquier caso, el polímero reactivo o, más específicamente, el extremo de cadena reactivo del polímero, puede reaccionar con un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido para formar el polímero funcionalizado de la presente invención.

En una o más realizaciones, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos compuestos que contienen uno o más grupos amino protegidos y uno o más grupos ciano. Para los fines de la presente memoria descriptiva, y para facilitar la explicación, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido pueden denominarse simplemente como los compuestos de nitrilo.

35 En una o más realizaciones, un grupo ciano, que también puede denominarse como grupo nitrilo, se puede definir por la fórmula $-C\equiv N$.

En una o más realizaciones, los grupos amino protegidos incluyen aquellos grupos amino que se forman o derivan sustituyendo los dos átomos de hidrógeno del grupo amino progenitor (es decir, $-NH_2$) con otros sustituyentes tales como grupos hidrocarbilo o sililo. En una o más realizaciones, un grupo amino protegido se puede definir por la fórmula $-NR_2$, donde cada grupo R es, independientemente, un grupo hidrocarbilo o un grupo sililo. Cuando el grupo amino protegido incluye un grupo sililo y un grupo hidrocarbilo, el grupo se puede denominar como un grupo amino monosililado. Cuando el grupo amino protegido incluye dos grupos sililo, el grupo se puede denominar como un grupo amino disililado. Cuando el grupo amino protegido incluye dos grupos hidrocarbilo, el grupo se puede denominar como un grupo dihidrocarbilamino.

45 Los tipos ilustrativos de grupos amino protegidos incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos bis(trihidrocarbilsilil)amino, bis(dihidrocarbilsilil)amino, 1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilo, (trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino, (dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino, 1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilo y dihidrocarbilsililamino.

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.

50 Los ejemplos específicos de grupos bis(dihidrocarbilsilil)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.

55 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)(hidrocarbilo)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.

5 Los ejemplos específicos de grupos (dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilo)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.

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.

10 Los ejemplos específicos de grupos dihidrocarbiloamino incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos dimetilamino, dietilamino, di-n-propilamino, diisopropilamino, di-n-butilamino, diisobutilamino, diciclohexilamino, difenilamino, dibencilamino, (metil)(ciclohexil)amino, (etil)(ciclohexil)amino, (metil)(fenil)amino, (etil)(fenil)amino, (metil)(bencil)amino, y (etil)(bencil)amino.

15 En realizaciones particulares, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos compuestos donde el grupo ciano está directamente unido a un resto acíclico.

En otras realizaciones particulares, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos compuestos donde el grupo amino protegido está directamente unido a un resto acíclico. En otras realizaciones particulares adicionales, los compuestos de nitrilo incluyen aquellos compuestos donde tanto el grupo ciano como el grupo amino protegido están unidos directamente a un resto acíclico.

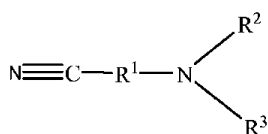
20 En realizaciones particulares, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos compuestos donde el grupo ciano está directamente unido a un resto heterocíclico. En otras realizaciones particulares, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos compuestos donde el grupo amino protegido está directamente unido a un resto heterocíclico. En otras realizaciones particulares adicionales, los compuestos de nitrilo incluyen aquellos compuestos donde tanto el grupo ciano como el grupo amino protegido están unidos directamente a un resto heterocíclico.

25 En realizaciones particulares, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos compuestos donde el grupo ciano está directamente unido a un resto cíclico no aromático. En otras realizaciones particulares, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos compuestos donde el grupo amino protegido está directamente unido a un resto cíclico no aromático. En otras realizaciones particulares adicionales, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos compuestos donde tanto el grupo ciano como el grupo amino protegido están unidos directamente a un resto cíclico no aromático.

30 En realizaciones particulares, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos compuestos donde el grupo ciano está directamente unido a un resto aromático, (p. ej., un anillo de fenilo) que está desprovisto de heteroátomos y el grupo amino protegido está directamente unido a un resto acíclico, un resto heterocíclico, o un resto cíclico no aromático.

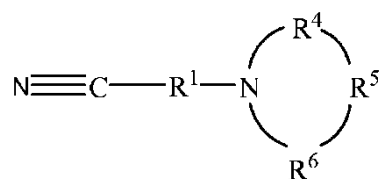
35 En una o más realizaciones, la invención excluye específicamente aquellos compuestos donde el grupo ciano, en otras realizaciones donde el grupo amino protegido, o en otras realizaciones donde tanto el grupo ciano como el grupo amino protegido están unidos directamente a un resto aromático (p. ej., un anillo de fenilo) que está desprovisto de heteroátomos.

40 De acuerdo con la presente invención, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido se definen mediante la fórmula I:



45 donde R¹ es un grupo orgánico divalente, y R² y R³ son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o R² y R³ se unen para formar un grupo orgánico divalente incluyendo uno o más grupos hidrolizables, con la condición de que R¹ es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R¹ es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático. En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente R¹ puede contener uno o más grupos amino protegidos adicionales y/o uno o más grupos ciano adicionales.

50 En una o más realizaciones, donde R² y R³ se unen para formar un grupo orgánico divalente, el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se puede representar mediante la fórmula II:



donde R^1 y R^5 son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y R^4 y R^6 son cada uno de forma independiente un enlace o un grupo hidrolizable.

5 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. 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, dichos 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
10 heteroátomos tal como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, boro, oxígeno, silicio, azufre, estaño y fósforo.

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
15 materiales que contienen agua o humedad, los grupos o sustituyentes hidrolizables se hidrolizan y por tanto se escinden del átomo de nitrógeno. Como resultado, los grupos hidrolizables están sustituidos por un átomo de hidrógeno.

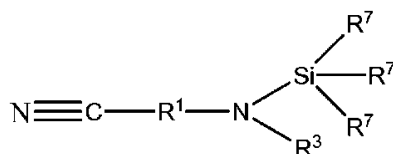
Los grupos hidrolizables ilustrativos incluyen grupos trihidrocarbilsililo y dihidrocarbilmhidrosililo. Los ejemplos específicos de grupos trihidrocarbilsililo incluyen grupos trimetilsililo, trietilsililo, tri-*n*-propilsililo, triisopropilsililo, tri-*n*-butilsililo, triisobutilsililo, tri-*t*-butilsililo, trifenilsililo y *t*-butildimetilsililo. Los ejemplos específicos de grupos
20 dihidrocarbilmhidrosililo incluyen grupos dimetilhidrosililo, dietilhidrosililo, di-*n*-propilhidrosililo, diisopropilhidrosililo, di-*n*-butilhidrosililo, diisobutilhidrosililo, di-*t*-butilhidrosililo y difenilhidrosililo. Se puede usar también un catalizador para eliminar 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.

En una o más realizaciones, los grupos orgánicos divalentes pueden incluir grupos hidrocarbilenos o grupos hidrocarbilenos sustituidos tales como, aunque no de forma limitativa, grupos alquilenos, cicloalquilenos, alquenilenos, cicloalquenilenos, alquinilenos, cicloalquinilenos, o arileno heterocíclico (*es decir*, grupos arileno con heteroátomos en el anillo). En realizaciones particulares, los grupos arileno no heterocíclicos (p. ej., grupos fenilo) están específicamente
25 excluidos; *es decir*, los grupos arileno que no incluyen un heteroátomo en el anillo. Los grupos hidrocarbilenos sustituidos incluyen grupos hidrocarbilenos en el que se han sustituido uno o más átomos de hidrógeno por un sustituyente tal como un grupo alquilo. En una o más realizaciones, dichos 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 también contener uno o más heteroátomos tal como, aunque no de forma limitativa, átomos de nitrógeno, oxígeno, boro, silicio, azufre, estaño y fósforo.

En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico (tanto lineal como ramificado) que puede incluir o no uno o más heteroátomos. En otras realizaciones, el grupo orgánico divalente R^1 es un grupo orgánico divalente heterocíclico. En otras realizaciones más, el grupo orgánico divalente R^1 es un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos.
35

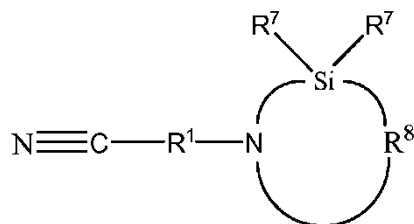
En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente R^1 puede contener un anillo aromático (p. ej., un anillo de fenilo) que esté desprovisto de heteroátomos siempre que el grupo amino protegido no esté unido directamente al anillo aromático (p. ej., el grupo amino protegido puede estar unido al R^1 mediante un grupo alquilenos colgante del anillo aromático).
40

En realizaciones particulares, R^2 de fórmula I es un grupo sililo, y el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se puede representar mediante la fórmula III:



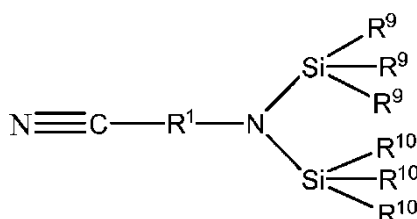
45 donde R^1 es un grupo orgánico divalente, R^3 es un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, cada R^7 es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o R^3 y un R^7 se unen para formar un grupo orgánico divalente. En una o más realizaciones, el grupo orgánico divalente formado uniendo R^3 y R^7 puede incluir uno o

más grupos hidrolizables. En una o más realizaciones, donde R^3 y un R^7 se unen para formar un grupo orgánico divalente, el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se puede representar mediante la fórmula IV:

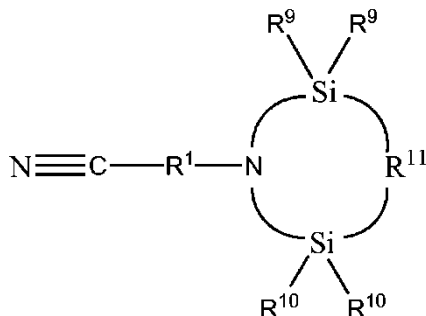


5 donde R^1 y R^8 son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y cada R^7 es de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente.

En realizaciones particulares, R^2 y R^3 de fórmula I son cada uno de forma independiente un grupo sililo, y el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se puede representar mediante la fórmula V:



10 donde R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^9 y R^{10} son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente o al menos un R^9 y al menos un R^{10} se unen para formar un grupo orgánico divalente. En una o más realizaciones, donde un R^9 y un R^{10} se unen para formar un grupo orgánico divalente, el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se puede representar mediante la fórmula VI:



15 donde R^1 y R^{11} son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y R^9 y R^{10} son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente.

20 Los tipos ilustrativos de compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos que pueden derivar de compuestos de nitrilo tales como compuestos de arenocarbonitrilo, compuestos de alcanocarbonitrilo, compuestos de alquenocarbonitrilo, compuestos de alquinocarbonitrilo, compuestos de cicloalcanocarbonitrilo, compuestos de cicloalquenocarbonitrilo, compuestos de cicloalquinocarbonitrilo, y compuestos de nitrilo heterocíclicos. Los expertos en la materia apreciarán que los compuestos de arenocarbonitrilo incluyen compuestos de areno donde uno o más átomos de hidrógeno en el compuesto de areno han sido reemplazados por grupos ciano, y los expertos en la materia apreciarán que las otras clases de compuestos de nitrilo pueden identificarse de modo similar.

25 Los compuestos de arenocarbonitrilo ilustrativos que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos derivados de compuestos de arenocarbonitrilo tales como, 2-metilbenzonitrilo, 3-metilbenzonitrilo, 4-metilbenzonitrilo, 2-etilbenzonitrilo, 3-etilbenzonitrilo, 4-etilbenzonitrilo, 2-ciclohexilbenzonitrilo, 3-ciclohexilbenzonitrilo y 4-ciclohexilbenzonitrilo.

Los compuestos de alcanocarbonitrilo ilustrativos que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos derivados de compuestos de alcanocarbonitrilo tales como acetónitrilo, propionitrilo, butironitrilo, isobutironitrilo, valerónitrilo, isovalerónitrilo, pivalonitrilo, 1-hexanonitrilo y 1-heptanonitrilo.

30 Los compuestos de alquenocarbonitrilo ilustrativos que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos derivados de compuestos de alquenocarbonitrilo tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, crotononitrilo, 3-butenonitrilo, 2-metil-2-butenonitrilo, 2-pentenonitrilo, 3-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, 5-hexenonitrilo, 2-metilglutaronitrilo, 6-heptenonitrilo, fumarónitrilo, metilnomalonitrilo y bencilidenomalonitrilo.

Los compuestos de alquino carbonitrilo ilustrativos que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos derivados de compuestos de alquino carbonitrilo tales como 3-butenonitrilo, 2-pentinonitrilo, 3-pentinonitrilo, 4-pentinonitrilo y 5-hexinonitrilo.

5 Los compuestos de cicloalcanocarbonitrilo ilustrativos que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos derivados de compuestos de cicloalcanocarbonitrilo tales como ciclopropanocarbonitrilo, ciclobutanocarbonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo y cicloheptanocarbonitrilo.

Los compuestos de cicloalqueno carbonitrilo ilustrativos que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos derivados de compuestos de cicloalqueno carbonitrilo tales como 1-ciclopropenocarbonitrilo, 1-ciclobutenocarbonitrilo, 1-ciclopentenocarbonitrilo, 1-ciclohexenocarbonitrilo y 1-cicloheptenocarbonitrilo.

10 Los compuestos de nitrilo heterocíclico ilustrativos que contienen un grupo amino protegido incluyen aquellos derivados de compuestos de nitrilo heterocíclico tales como 2-piridinacarbonitrilo, 3-piridinacarbonitrilo, 4-piridinacarbonitrilo, 2-pirimidinacarbonitrilo, 4-pirimidinacarbonitrilo, 5-pirimidinacarbonitrilo, pirazinacarbonitrilo, 3-piridazinacarbonitrilo y 4-piridazinacarbonitrilo.

15 Los tipos ilustrativos de compuestos de arenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]arenocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]arenocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)arenocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]arenocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]arenocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)arenocarbonitrilo y (dihidrocarbilsililamino)arenocarbonitrilo.

20 Los tipos ilustrativos de compuestos de alcanocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]alcanocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]alcanocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)alcanocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alcanocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alcanocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)alcanocarbonitrilo y (dihidrocarbilsililamino)alcanocarbonitrilo.

25 Los tipos ilustrativos de compuestos de alqueno carbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]alqueno carbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]alqueno carbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)alqueno carbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alqueno carbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alqueno carbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)alqueno carbonitrilo y (dihidrocarbilsililamino)alqueno carbonitrilo.

30 Los tipos ilustrativos de compuestos de alquino carbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]alquino carbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]alquino carbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)alquino carbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alquino carbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]alquino carbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)alquino carbonitrilo y (dihidrocarbilsililamino)alquino carbonitrilo.

35 Los tipos ilustrativos de compuestos de cicloalcanocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]alcanocarbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]cicloalcanocarbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalcanocarbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalcanocarbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalcanocarbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalcanocarbonitrilo y (dihidrocarbilsililamino)cicloalcanocarbonitrilo.

40 Los tipos ilustrativos de compuestos de cicloalqueno carbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]cicloalqueno carbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]cicloalqueno carbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalqueno carbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalqueno carbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalqueno carbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalqueno carbonitrilo y (dihidrocarbilsililamino)cicloalqueno carbonitrilo.

45 Los tipos ilustrativos de compuestos de cicloalquino carbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]cicloalquino carbonitrilo, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]cicloalquino carbonitrilo, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalquino carbonitrilo, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalquino carbonitrilo, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]cicloalquino carbonitrilo, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)cicloalquino carbonitrilo y (dihidrocarbilsililamino)cicloalquino carbonitrilo.

50 Los tipos ilustrativos de compuestos de nitrilo heterocíclico que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trihidrocarbilsilil)amino]nitrilo heterocíclico, [bis(dihidrocarbilsilil)amino]nitrilo heterocíclico, (1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilsilil)nitrilo heterocíclico, [(trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]nitrilo heterocíclico, [(dihidrocarbilsilil)(hidrocarbilsilil)amino]nitrilo heterocíclico, (1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilsilil)nitrilo heterocíclico y (dihidrocarbilsililamino)nitrilo heterocíclico.

55 Los ejemplos específicos de compuestos de arenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen 2-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo, 4-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo, 2-[(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 3-[(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-

disila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 4-[(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 2-[(trimetilsilil)(metil)aminometil]benzonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)aminometil]benzonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(metil)aminometil]benzonitrilo, 2-[(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 3-[(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 4-[(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)metil]benzonitrilo, 2-(dimetilaminometil)benzonitrilo, 3-(dimetilaminometil)benzonitrilo y 4-(dimetilaminometil)benzonitrilo.

Los ejemplos específicos de compuestos de alcanocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen [bis(trimetilsilil)amino]acetonitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)amino]propionitrilo, 4-[bis(trimetilsilil)amino]butironitrilo, 5-[bis(trimetilsilil)amino]valeronitrilo, (2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)acetonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)propionitrilo, 4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)butironitrilo, 5-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)valeronitrilo, [(trimetilsilil)(metil)amino]acetonitrilo, [(trimetilsilil)(etil)amino]acetonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]propionitrilo, 4-[(trimetilsilil)(metil)amino]butironitrilo, 4-[(trimetilsilil)(etil)amino]butironitrilo, 5-[(trimetilsilil)(metil)amino]valeronitrilo, 5-[(trimetilsilil)(etil)amino]valeronitrilo, N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo, N-trimetilsililiminodiacetonitrilo, (2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)acetonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)propionitrilo, 4-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)butironitrilo, 5-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)valeronitrilo, (dimetilamino)acetonitrilo, (dietilamino)acetonitrilo, (difenilamino)acetonitrilo, 3-(dimetilamino)propionitrilo, 3-(dietilamino)propionitrilo, 3-(di-n-propilamino)propionitrilo, 3-(diisopropilamino)propionitrilo, 3-(di-n-butilamino)propionitrilo, 3-(diisobutilamino)propionitrilo, 3-(diciclohexilamino)propionitrilo, 3-(difenilamino)propionitrilo, 3-[bis(cianoetil)amino]propionitrilo, 3-(dibencilamino)propionitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]propionitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]propionitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]propionitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]propionitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]propionitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]propionitrilo, 4-(dimetilamino)butironitrilo, 4-(dietilamino)butironitrilo, 4-(di-n-propilamino)butironitrilo, 4-(diisopropilamino)butironitrilo, 4-(di-n-butilamino)butironitrilo, 4-(diisobutilamino)butironitrilo, 4-(diciclohexilamino)butironitrilo, 4-(difenilamino)butironitrilo, 4-(dibencilamino)butironitrilo, 4-[(metil)(ciclohexil)amino]butironitrilo, 4-[(etil)(ciclohexil)amino]butironitrilo, 4-[(metil)(fenil)amino]butironitrilo, 4-[(etil)(fenil)amino]butironitrilo, 4-[(metil)(bencil)amino]butironitrilo, 4-[(etil)(bencil)amino]butironitrilo, 5-(dimetilamino)valeronitrilo, 5-(dietilamino)valeronitrilo y 5-(difenilamino)valeronitrilo.

Los ejemplos específicos de compuestos de alquenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen 3-[bis(trimetilsilil)amino]crotononitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)crotononitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-4-pentenonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-5-hexenonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]crotononitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]crotononitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)crotononitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-4-pentenonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-5-hexenonitrilo, 3-(dimetilamino)acrilonitrilo, 3-(dimetilamino)crotononitrilo, 3-(dietilamino)crotononitrilo, 3-(di-n-propilamino)crotononitrilo, 3-(diisopropilamino)crotononitrilo, 3-(di-n-butilamino)crotononitrilo, 3-(diisobutilamino)crotononitrilo, 3-(diciclohexilamino)crotononitrilo, 3-(difenilamino)crotononitrilo, 3-(dibencilamino)crotononitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]crotononitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]crotononitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]crotononitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]crotononitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]crotononitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]crotononitrilo, 3-(dimetilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(dietilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(di-n-propilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(diisopropilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(di-n-butilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(diisobutilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(diciclohexilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(difenilamino)-4-pentenonitrilo, 3-(dibencilamino)-4-pentenonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]-4-pentenonitrilo, 3-(dimetilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(dietilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(di-n-propilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(diisopropilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(di-n-butilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(diisobutilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(diciclohexilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(difenilamino)-5-hexenonitrilo, 3-(dibencilamino)-5-hexenonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-5-hexenonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-5-hexenonitrilo y 3-[(etil)(bencil)amino]-5-hexenonitrilo.

Los compuestos de alquinocarbonitrilo específicos que contienen grupos amino protegidos incluyen 3-[bis(trimetilsilil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[bis(trimetilsilil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-4-pentinonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-5-hexinonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-4-pentinonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-5-hexinonitrilo, 3-(dimetilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(dietilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(di-n-propilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(diisopropilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(di-n-butilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(diisobutilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(diciclohexilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(difenilamino)-4-pentinonitrilo, 3-(dibencilamino)-4-pentinonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]-4-pentinonitrilo, 3-(dimetilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(dietilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(di-n-propilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(diisopropilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(di-n-butilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(diisobutilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(diciclohexilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(difenilamino)-5-hexinonitrilo, 3-(dibencilamino)-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]-5-hexinonitrilo y 3-[(etil)(bencil)amino]-5-hexinonitrilo.

[(etil)(ciclohexil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]-5-hexinonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]-5-hexinonitrilo y 3-[(etil)(bencil)amino]-5-hexinonitrilo.

Los ejemplos específicos de compuestos de cicloalcanocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen 3-[bis(trimetilsilil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 4-[bis(trimetilsilil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 3-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)ciclopentanocarbonitrilo, 4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)ciclohexanocarbonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(trimetilsilil)(etil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(metil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(etil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 3-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)ciclopentanocarbonitrilo, 4-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)ciclohexanocarbonitrilo, 3-(3-dimetilaminofenil)ciclopropano-1,1,2,2-tetracarbonitrilo, 3-(dimetilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(dietilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(di-n-propilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(diisopropilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(di-n-butilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(diisobutilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(dicrolohexilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(difenilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-(dibencilamino)ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(metil)(ciclohexil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(etil)(ciclohexil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(metil)(fenil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(etil)(fenil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(metil)(bencil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 3-[(etil)(bencil)amino]ciclopentanocarbonitrilo, 4-(dimetilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(dietilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(di-n-propilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(diisopropilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(di-n-butilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(diisobutilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 3-(dicrolohexilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(difenilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-(dibencilamino)ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(metil)(ciclohexil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(etil)(ciclohexil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(metil)(fenil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(etil)(fenil)amino]ciclohexanocarbonitrilo, 4-[(metil)(bencil)amino]ciclohexanocarbonitrilo y 4-[(etil)(bencil)amino]ciclohexanocarbonitrilo.

Los ejemplos específicos de compuestos de cicloalquenocarbonitrilo que contienen un grupo amino protegido incluyen 4-[bis(trimetilsilil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[bis(trimetilsilil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(metil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(etil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(metil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(trimetilsilil)(etil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(dimetilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(dietilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(di-n-propilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(diisopropilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(di-n-butilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(diisobutilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(dicrolohexilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(difenilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(dibencilamino)ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(ciclohexil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(ciclohexil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(fenil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(fenil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(bencil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(bencil)amino]ciclopenteno-1-carbonitrilo, 4-(dimetilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(dietilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(di-n-propilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(diisopropilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(di-n-butilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(diisobutilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(dicrolohexilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(difenilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-(dibencilamino)ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(ciclohexil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(ciclohexil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(fenil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(etil)(fenil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo, 4-[(metil)(bencil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo y 4-[(etil)(bencil)amino]ciclohexeno-1-carbonitrilo.

Los ejemplos específicos de compuestos de nitrilo heterocíclico que contienen un grupo amino protegido incluyen 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disila-1-ciclopentil)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(trimetilsilil)(metil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(trimetilsilil)(etil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(trimetilsilil)(metil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(trimetilsilil)(etil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(2,2-dimetil-1-aza-2-sila-1-ciclopentil)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(dimetilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 3-(dietilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(di-n-propilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(diisopropilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(di-n-butilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(diisobutilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(dicrolohexilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(difenilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-(dibencilamino)-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(metil)(ciclohexil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(etil)(ciclohexil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(metil)(fenil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(etil)(fenil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(metil)(bencil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-[(etil)(bencil)amino]-2-piridinacarbonitrilo, 5-(dimetilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(dietilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(di-n-propilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(diisopropilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(di-n-butilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(diisobutilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(dicrolohexilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(difenilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-(dibencilamino)-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(metil)(ciclohexil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(etil)(ciclohexil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(metil)(fenil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(etil)(fenil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo, 5-[(metil)(bencil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo y 5-[(etil)(bencil)amino]-2-pirimidinacarbonitrilo.

En una o más realizaciones, los compuestos de nitrilo que contienen un grupo amino protegido se pueden sintetizar alquilando o sililando un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino primario (es decir -NH₂) o un grupo amino secundario representado mediante la fórmula -NH(R), donde R es un grupo orgánico monovalente tal como un grupo

hidrocarbilo o sililo. Los reactivos alquilantes ilustrativos incluyen haluros de alquilo. Los reactivos sililantes ilustrativos incluyen haluros de trialkilsililo, 1,2-bis(clorodimetilsilil)etano y trifluorometanosulfonato de trialkilsililo. Se puede usar una base tal como trietilamina para neutralizar el ácido formado durante la reacción de alquilación o sililación.

5 La cantidad del compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido que se puede añadir a la mezcla de polimerización para obtener el polímero funcionalizado de esta invención puede depender de diversos factores que incluyen el tipo y cantidad de iniciador utilizado para sintetizar el polímero reactivo y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, la cantidad del compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino empleado se puede describir con referencia a la cantidad de catión metálico asociada con el iniciador. Por ejemplo, donde se emplea un iniciador de organolitio, la proporción molar del compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido 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.

10 En una o más realizaciones, además del compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido, también puede añadirse un agente de co-funcionalización a la mezcla de polimerización para producir un polímero funcionalizado con propiedades a medida. También se puede emplear una mezcla de dos o más agentes de co-funcionalización. El agente de co-funcionalización puede añadirse a la mezcla de polimerización antes de, junto con o después de la introducción del compuesto de nitrilo. 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 nitrilo.

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

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

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

40 En una o más realizaciones, los agentes de co-funcionalización adecuados incluyen aquellos compuestos que contienen grupos que pueden reaccionar con los polímeros reactivos producidos según la presente invención. Los agentes de co-funcionalización ejemplares incluyen cetonas, quinonas, aldehídos, amidas, ésteres, isocianatos, isotiocianatos, epóxidos, iminas, aminocetonas, aminotiocetonas y anhídridos de ácidos. Se describen ejemplos de dichos compuestos en las patentes US nº 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; publicaciones de patente US nº 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 y 2004/0147694 A1; solicitudes de Patente Japonesa nº 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A y 11-035633A. Otros ejemplos de agentes de co-funcionalización incluyen compuestos de azina como se describe en la serie de US nº 11/640.711, compuestos de hidrobenzamida como se describe en la serie US nº 11/710.713, compuestos nitro como se describe en la serie US nº 11/710.845 y compuestos oxima protegidos como se describe en la serie US nº 60/875.484.

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

Los compuestos de haluro de metal ejemplares incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tetrayoduro de estaño, tricloruro de n-butilestaño, tricloruro de fenilestaño, dicloruro de di-n-butilestaño, dicloruro de difenilestaño, cloruro de tri-n-butilestaño, cloruro de trifenilestaño, tetracloruro de germanio, tetrabromuro de germanio, tetrayoduro de germanio, tricloruro de n-butilgermanio, dicloruro de di-n-butilgermanio y cloruro de tri-n-butilgermanio.

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

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

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

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

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

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

Los compuestos de éster-carboxilato de hidrocarbilmetal ejemplares incluyen bis(n-octilmaleato) de di-n-butilestaño, bis(n-octilmaleato) de di-n-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.

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

25 La cantidad de agente de co-funcionalización que puede añadirse a la mezcla de polimerización puede depender de diversos factores, incluyendo el tipo y cantidad de iniciador usado para sintetizar el polímero reactivo y el grado deseado de funcionalización. En una o más realizaciones, la cantidad del compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido empleado se puede describir con referencia a la cantidad del catión metálico asociada con el iniciador. Por ejemplo, donde se emplea un iniciador de organolitio, la proporción molar del nitrilo que contiene un grupo amino protegido 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.

30 La cantidad del agente de co-funcionalización empleado también puede describirse con referencia al compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido. En una o más realizaciones, la proporción molar del agente de co-funcionalización con respecto al compuesto de nitrilo puede ser de 0,05:1 a 1:1, en otras realizaciones de 0,1:1 a 0,8:1, y en otras realizaciones de 0,2:1 a 0,6:1.

35 En una o más realizaciones, el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) puede introducirse en la mezcla de polimerización en un emplazamiento (p. ej, dentro de un recipiente) donde se ha realizado la polimerización. En otras realizaciones, el compuesto de nitrilo puede introducirse en la mezcla de polimerización en un emplazamiento que es distinto de donde ha tenido lugar la polimerización. Por ejemplo, el compuesto de nitrilo puede introducirse en la mezcla de polimerización en recipientes corriente abajo, incluyendo reactores o tanques corriente abajo, reactores o mezcladoras en línea, extrusoras o desvolatilizadores.

40 En una o más realizaciones, el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) puede hacerse reaccionar con el polímero reactivo después de que se consiga la conversión de monómero deseado, pero antes de que la mezcla de polimerización se inactive por un agente de inactivación. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo 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 pico. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo puede suceder una vez que se alcanza la temperatura de polimerización pico. En otras realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo puede suceder después de haberse almacenado el polímero reactivo. En una o más realizaciones, el almacenamiento del polímero reactivo se produce a temperatura ambiente o por debajo de temperatura ambiente en una atmósfera inerte. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo puede tener lugar a una temperatura de 10°C a 150°C, y en otras realizaciones de 20°C a 100°C. El tiempo requerido para completar la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo depende de diversos factores, tales como el tipo y cantidad del iniciador usado para preparar el polímero reactivo, el tipo y cantidad del compuesto de nitrilo, así como la temperatura a la que se realiza la reacción de funcionalización. En una o más realizaciones, la reacción entre el compuesto de nitrilo y el polímero reactivo puede realizarse durante 10 a 60 minutos.

55 En una o más realizaciones, después de que la reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) se ha completado o finalizado, puede añadirse un agente de inactivación a la mezcla de polimerización para protonar el producto de reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo, inactivar cualquiera de las cadenas de polímero reactivo residuales y/o inactivar el iniciador. El agente de inactivación puede incluir un compuesto prótico, lo que incluye,

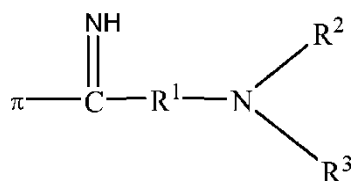
aunque no de forma limitativa, un alcohol, un ácido carboxílico, un ácido inorgánico, agua o una mezcla de los mismos. Puede añadirse un antioxidante tal como el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol junto con, antes o después de la adición del agente de inactivación. La cantidad del antioxidante empleado puede estar en el intervalo de 0,2% a 1% en peso del producto de polímero. Adicionalmente, el producto de polímero puede extenderse con aceite añadiendo aceite al polímero, que puede estar en forma de un cemento de polímero o polímero disuelto o suspendido en monómero. La práctica de la presente invención no limita la cantidad de aceite que puede añadirse, y por tanto pueden añadirse cantidades convencionales (p. ej., 5-50 ppc). Los aceites o extensores útiles que pueden emplearse incluyen, aunque no de forma limitativa, aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites nafténicos, aceites vegetales distintos de aceites de ricino, aceites de bajo PCA incluyendo MES, TDAE y SRAE, y aceites nafténicos pesados.

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

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

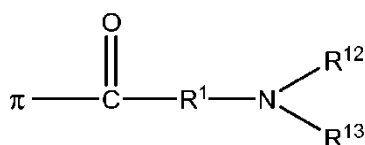
Aunque se cree que el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido (y opcionalmente el agente de co-funcionalización) reaccionan para producir un nuevo polímero funcionalizado, que puede protonarse o modificarse adicionalmente, la estructura química exacta del polímero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

En una o más realizaciones, uno de los productos resultantes de la reacción entre el polímero reactivo y el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido, particularmente después de la reacción con un agente de inactivación, puede ser un polímero funcionalizado que contiene un grupo amino protegido, que está definido mediante la fórmula VII:



donde π es una cadena polimérica de un polidieno o un copolímero de dieno conjugado y comonómero que tiene un contenido en uniones cis-1,4 de 10% a 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^2 y R^3 son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido (es decir, el grupo $-\text{N}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ en la fórmula VII) no está directamente unido al anillo aromático.

Se cree que, tras la exposición al agua, humedad o materiales que contienen agua o humedad, el polímero funcionalizado descrito mediante la fórmula VII puede experimentar una reacción de hidrólisis, que opcionalmente se puede catalizar mediante el uso de un ácido, para formar un polímero funcionalizado que contiene un grupo amino, que está definido mediante la fórmula VIII:



donde π es una cadena polimérica de un polidieno o un copolímero de dieno conjugado y comonómero que tiene un contenido en uniones cis-1,4 de 10% a 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^{12} y R^{13} son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un átomo de hidrógeno, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino (es decir, el grupo $-\text{N}(\text{R}^{12})(\text{R}^{13})$ de la fórmula VIII) no está directamente unido al anillo aromático.

En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados preparados según la esta invención pueden contener insaturación. En estas u otras realizaciones, los polímeros funcionalizados son vulcanizables. En una o más realizaciones, los polímeros funcionalizados pueden tener una temperatura de transición vítrea (T_g) que es inferior a 0°C , en otras realizaciones inferior a -20°C , y en otras realizaciones inferior a -30°C . En una realización, estos polímeros pueden mostrar una única temperatura de transición vítrea. En realizaciones particulares, los polímeros pueden hidrogenarse o hidrogenarse parcialmente.

El peso molecular promedio en número (M_n) de los polímeros funcionalizados preparados de acuerdo con esta invención 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 permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión. La distribución de peso molecular o polidispersidad (M_w/M_n) de estos polímeros puede ser de 1,0 a 3,0, y en otras realizaciones de 1,1 a 2,0.

De acuerdo con la presente invención los polímeros funcionalizados de esta invención pueden ser polidienos o copolímeros de dieno conjugado y comonómero que tienen un contenido en uniones cis-1,4 de 10% a 60%, en otras realizaciones de 15% a 55%, y en otras realizaciones de 20% a 50%. Estos polímeros también pueden tener un contenido en unión 1,2 del 10% al 90%, en otras realizaciones del 10% al 60%, en otras realizaciones del 15% al 50% y en otras realizaciones del 20% al 45%. En realizaciones particulares, donde los polímeros se preparan empleando un iniciador aniónico funcional, la cabeza de la cadena de polímero incluye un grupo funcional que es el residuo del iniciador funcional.

En una o más realizaciones, el polímero funcionalizado de esta invención es un polímero seleccionado del grupo que consiste en polibutadieno, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno), poli(isopreno-co-estireno) y poli(butadieno-co-isopreno).

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

De forma ventajosa, los polímeros funcionalizados de esta invención pueden proporcionar composiciones de caucho que demuestran una histéresis reducida. Los polímeros funcionalizados son particularmente útiles en la preparación de composiciones de caucho que pueden usarse para fabricar componentes de neumáticos. Las técnicas de composición de caucho y los aditivos empleados en las mismas se describen generalmente en *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, en *Rubber Technology* (2ª Ed. 1973).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

25 En una o más realizaciones, donde la sílice se emplea como una carga (sola o en combinación con otras cargas), puede añadirse un agente de acoplamiento y/o un agente de apantallamiento a las composiciones de caucho durante el mezclado para mejorar la interacción de la sílice con los elastómeros. Se describen agentes de acoplamiento y agentes de apantallamiento útiles en las patentes US nº 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, 6.342.552 y 6.683.135.

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

35 Se puede utilizar una multitud de agentes de curado de caucho (también llamados agentes de vulcanización), incluyendo 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 vulcanización se pueden utilizar solos o combinados.

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

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

Los procedimientos y condiciones de mezclado particularmente aplicables a formulaciones de neumáticos con carga de sílice se describen en las patentes US nº 5.227.425, 5.719.207 y 5.717.022, así como en la patente europea nº 890.606. En una realización, la mezcla madre inicial se prepara incluyendo el polímero funcionalizado de esta invención y sílice en ausencia sustancial de agentes de acoplamiento y agentes de apantallamiento.

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

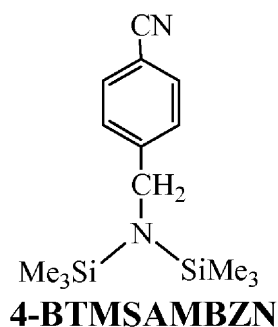
15 Cuando se emplean las composiciones de caucho en la fabricación de neumáticos, estas composiciones pueden transformarse en componentes de neumáticos según técnicas habituales de fabricación de neumáticos, incluyendo técnicas convencionales de conformado, moldeado y curado de caucho. De forma típica, la vulcanización se lleva a cabo calentando la composición vulcanizable en un molde; p. ej., puede calentarse de 140°C a 180°C. Las composiciones de caucho curado o reticulado pueden denominarse como vulcanizados, que contienen generalmente redes poliméricas tridimensionales que están termoendurecidas. Los otros ingredientes, tales como cargas y auxiliares de procesamiento, pueden dispersarse uniformemente a través de la red reticulada. Las cubiertas neumáticas se pueden fabricar como se describe en las patentes US nº 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211 y 5.971.046.

Los siguientes ejemplos se han preparado y probado 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.

Ejemplo 1. Síntesis de 4-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo (4-BTMSAMBZN)

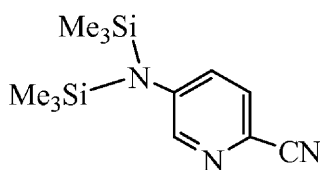
25 Se mezclaron 5,20 g de clorhidrato de 4-(aminometil)benzonitrilo, 10,30 g de trietilamina, y 10 ml de tolueno en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, gota a gota, una solución de 15,1 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 3 días para proporcionar una mezcla bifásica. La capa superior se transfirió a otro matraz, y la capa inferior se extrajo con 40 ml de tolueno. La solución combinada de tolueno se evaporó al vacío.

30 El residuo se extrajo con 100 ml de hexano, y la capa de hexano se evaporó al vacío, proporcionando 4-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzonitrilo (4-BTMSAMBZN) como un sólido blanco (8,12 g, rendimiento del 95%). Los datos de ^1H RMN (C_6D_6 , 25°C, referenciado a tetrametilsilano) del producto se relacionan de la siguiente manera: δ 7,00 (doblete, 2 H, protones aromáticos), 6,83 (doblete, 2 H, protones aromáticos), 3,72 (singlete, 2 H, protones de CH_2), -0,06 (singlete, 18 H, protones de Si-CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, se determinó que la estructura del producto es la siguiente:



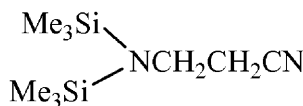
Ejemplo 2. Síntesis de 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-piridinacarbonitrilo (BTMSAPyCN)

Se mezclaron 6,17 g de 5-amino-2-piridinacarbonitrilo, 11,54 g de trietilamina y 10 ml de tolueno en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, gota a gota, una solución de 25,34 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 70 ml de tolueno. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 2,5 horas y a continuación se evaporó al vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano. La capa de hexano se lavó dos veces con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (80 ml cada vez), se secó con sulfato de sodio anhidro, y se evaporó al vacío, proporcionando 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-piridinacarbonitrilo (BTMSAPyCN) como un aceite verde (8,67 g, rendimiento del 64%). Los datos de ^1H RMN (C_6D_6 , 25°C, referenciado al tetrametilsilano) del producto se relacionan de la siguiente manera: δ 8,07 (doblete de dobletes, 1 H, protón aromático), 6,70 (doblete de dobletes, 1 H, protón aromático), 6,45 (doblete de dobletes, 1 H, protón aromático), -0,16 (singlete, 18 H, protones de Si-CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, se determinó que la estructura del producto es la siguiente:

**BTMSAPyCN**

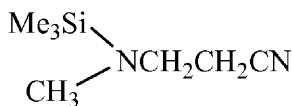
Ejemplo 3. Síntesis de 3-[bis(trimetilsilil)amino]propionitrilo (3-BTMSAPN)

Se mezclaron 5,04 g de 3-aminopropionitrilo, 16,01 g de trietilamina y 10 ml de tolueno en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, gota a gota, una solución de 35,16 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 días para proporcionar una mezcla bifásica. La capa superior se transfirió a otro matraz, y la capa inferior se extrajo con 50 ml de tolueno. La solución combinada de tolueno se evaporó al vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano, y la capa de hexano se evaporó al vacío, proporcionando 3-[bis(trimetilsilil)amino]propionitrilo (3-BTMSAPN) como un sólido blanco (13,86 g, rendimiento del 90%). Los datos de ¹H RMN (C₆D₆, 25°C, referenciado al tetrametilsilano) del producto se relacionan de la siguiente manera: δ 2,65 (tripleto, 2 H, protones de CH₂), 1,59 (tripleto, 2 H, protones de CH₂), -0,05 (singleto, 18 H, protones de Si-CH₃). A partir de los datos de ¹H RMN, se determinó que la estructura del producto es la siguiente:

**3-BTMSAPN**

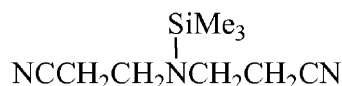
Ejemplo 4. Síntesis de 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo (3-TMSMAPN)

A una solución fría de 3-(metilamino)propionitrilo (23,4 ml) en diclorometano (350 ml) se añadieron trietilamina (38,3 ml) y cloruro de trimetilsililo (33,2 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La sal de clorhidrato de trietilamina formada se eliminó por filtración y se lavó con 40 ml de hexano. La combinación de filtrados se evaporó usando un evaporador rotatorio. El jarabe residual se destiló al vacío para dar 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo (3-TMSMAPN) como un líquido amarillo. Los datos de ¹H RMN (CDCl₃, 25°C, referenciado al tetrametilsilano) del producto se relacionan de la siguiente manera: δ 3,07 (tripleto, 2 H, protones de N-CH₂), 2,48 (singleto, 3 H, protones de N-CH₃), 2,42 (tripleto, 2 H, protones de CH₂CN), 0,09 (singleto, 9 H, protones de Si-CH₃). A partir de los datos de ¹H RMN, se determinó que la estructura del producto es la siguiente:

**3-TMSMAPN**

Ejemplo 5. Síntesis de N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo (TMSIDPN)

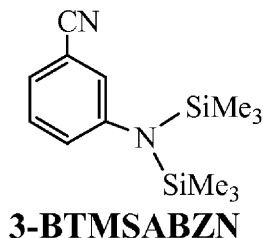
A una solución fría de 3,3'-iminodipropionitrilo (24,2 ml) en diclorometano (350 ml) se añadieron trietilamina (30,7 ml) y cloruro de trimetilsililo (26,6 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La sal de clorhidrato de trietilamina formada se eliminó por filtración y se lavó con 40 ml de hexano. La combinación de filtrados se evaporó usando un evaporador rotatorio. El jarabe residual se destiló al vacío para dar N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo (TMSIDPN) como un aceite de color amarillo claro. Los datos de ¹H RMN (CDCl₃, 25°C, referenciado al tetrametilsilano) del producto se relacionan de la siguiente manera: δ 3,15 (tripleto, 4 H, protones de N-CH₂), 2,42 (tripleto, 4 H, protones de N-CH₂), 0,15 (singleto, 9 H, protones de Si-CH₃). A partir de los datos de ¹H RMN, se determinó que la estructura del producto es la siguiente:

**TMSIDPN**

Ejemplo comparativo 6. Síntesis de 3-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (3-BTMSABZN)

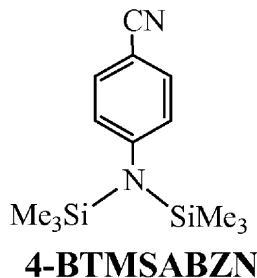
Se mezclaron 5,87 g de 3-aminobenzonitrilo, 11,57 g de trietilamina y 10 ml de tolueno en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, gota a gota, una solución de 25,41 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante

12 horas para proporcionar una mezcla bifásica. La capa superior se transfirió a otro matraz, y la capa inferior se extrajo con 40 ml de tolueno. La solución combinada de tolueno se evaporó al vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano, y la capa de hexano se evaporó al vacío, proporcionando 3-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (3-BTMSABZN) como un aceite marrón (12,62 g, rendimiento del 97%). Los datos de ^1H RMN (C_6D_6 , 25°C , referenciado al tetrametilsilano) del producto se relacionan de la siguiente manera: δ 7,00 (multiplete, 1 H, protón aromático), 6,81 (multiplete, 1 H, protón aromático), 6,67 (multiplete, 1 H, protón aromático), 6,59 (multiplete, 1 H, protón aromático), -0,10 (singlete, 18 H, protones de Si- CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, se determinó que la estructura del producto es la siguiente:



10 Ejemplo comparativo 7. Síntesis de 4-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (4-BTMSABZN)

Se mezclaron 5,09 g de 4-aminobenzonitrilo, 10,03 g de trietilamina y 10 ml de tolueno en un matraz de reacción de fondo redondo enfriado con un baño de hielo. A esta mezcla se añadió, gota a gota, una solución de 22,02 g de trifluorometanosulfonato de trimetilsililo en 50 ml de tolueno. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 40 horas para proporcionar una mezcla bifásica. La capa superior se transfirió a otro matraz, y la capa inferior se extrajo con 40 ml de tolueno. La solución combinada de tolueno se evaporó al vacío. El residuo se extrajo con 100 ml de hexano, y la capa de hexano se evaporó al vacío, proporcionando 4-[bis(trimetilsilil)amino]benzonitrilo (4-BTMSABZN) como un aceite marrón (10,77 g, rendimiento del 95%). Los datos de ^1H RMN (C_6D_6 , 25°C , referenciado al tetrametilsilano) del producto se relacionan de la siguiente manera: δ 6,93 (doblete, 2 H, protones aromáticos), 6,43 (doblete, 2 H, protones aromáticos), -0,07 (singlete, 18 H, protones de Si- CH_3). A partir de los datos de ^1H RMN, se determinó que la estructura del producto es la siguiente:



Ejemplo 8. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) no modificado

A un reactor purgado con nitrógeno de 19 l (5 galones) equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 5100 g de hexano, 1278 g de estireno al 33,0% en peso en hexano y 7670 g de 1,3-butadieno al 22,0% en peso en hexano. Al reactor se cargaron 11,98 ml de n-butil-litio 1,6 M en hexano y 3,95 ml de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano. El lote se calentó aplicando agua caliente a la camisa del reactor. Una vez que 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 420 g del cemento de polímero vivo resultante desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno y se inactivó mediante la adición de 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol. La mezcla resultante se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenía 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en un tambor.

La viscosidad de Mooney (ML_{1+4}) del polímero resultante se determinó que era 13,6 a 100°C utilizando un viscosímetro de Mooney de Alpha Technologies 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 permeación en gel (GPC), el polímero tenía un peso molecular promedio en número (M_n) de 116.600, un peso molecular promedio en peso (M_w) de 120.200 y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,03. Los análisis de ^1H RMN del polímero indicaron que el polímero tenía un contenido de estireno del 21,0% en peso y una unión 1,2 (unidad repetitiva de butadieno) del 55,5%. Las propiedades del poli(estireno-co-butadieno) no modificado resultante se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas de poli(estireno-co-butadieno)

Ejemplo núm.	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15 (Comparativo)	Ejemplo 16 (Comparativo)
Tipo de polímero	No modificado	No modificado	4-BTMSAMBZN modificado	BTMSAPyCN modificado	3-BTMSAPN modificado	3-TMSMAPN modificado	TMSIDPN modificado	3-BTMSABZN modificado	4-BTMSABZA modificado
ML _{t+4} a 100°C	13,6	97,2	20,7	17,3	19,3	22,3	43,3	23,5	19,9
M _n	116.600	257.500	125.200	116.300	108.600	118.200	142.900	133.900	126.600
M _w	120.200	282.100	142.200	134.000	121.300	133.800	177.000	156.600	144.700
M _w /M _n	1,03	1,10	1,14	1,15	1,17	1,13	1,24	1,17	1,14
% de estireno	20,7	20,0	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7
% de 1,2	55,5	55,9	55,5	55,5	55,5	55,5	55,5	55,5	55,5

Ejemplo 9. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) no modificado

5 A un reactor purgado con nitrógeno de 7,8 l (2 galones) equipado con palas de agitador de turbina se añadieron 1595 g de hexano, 400 g de estireno al 34,0% en peso en hexano y 2440 g de 1,3-butadieno al 22,3% en peso en hexano. Al reactor se cargaron 1,70 ml de n-butil-litio 1,6 M en hexano y 0,56 ml de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano 1,6 M en hexano. El lote se calentó aplicando agua caliente a la camisa del reactor. Una vez que la temperatura del lote alcanzó 50°C, se enfrió la camisa del reactor con agua fría. 2,5 horas después de la adición del catalizador, la mezcla de polimerización se inactivó con 30 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 12 litros de isopropanol que contenían 5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después se secó en un tambor. Las propiedades del SBR no modificado resultante se resumen en la Tabla 1.

10 Ejemplo 10. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 4-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzoniitrilo (4-BTMSAMBZN)

15 Se transfirieron 335 g del cemento de polímero vivo como se sintetizó en el Ejemplo 8 desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 1,80 ml de 4-[bis(trimetilsilil)aminometil]benzoniitrilo (4-BTMSAMBZN) 0,237 M en hexano. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 4-BTMSAMBZN resultante se resumen en la Tabla 1.

20 Ejemplo 11. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-piridinacarbonitrilo (BTMSAPyCN)

25 Se transfirieron 409 g del cemento de polímero vivo como se sintetizó en el Ejemplo 8 desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 2,22 ml de 5-[bis(trimetilsilil)amino]-2-piridinacarbonitrilo (BTMSAPyCN) 0,230 M en hexano. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con BTMSAPyCN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 12. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 3-[bis(trimetilsililamino)propionitrilo (3-BTMSAPN)

30 Se transfirieron 429 g del cemento de polímero vivo como se sintetizó en el Ejemplo 8 desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 2,68 ml de 3-[bis(trimetilsililamino)propionitrilo (3-BTMSAPN) 0,200 M en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 3-TMSMAPN resultante se resumen en la Tabla 1.

35 Ejemplo 13. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo (3-TMSMAPN)

40 Se transfirieron 331 g del cemento de polímero vivo como se sintetizó en el Ejemplo 8 desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 1,24 ml de 3-[(trimetilsilil)(metil)amino]propionitrilo (3-TMSMAPN) 0,335 M en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 3-TMSMAPN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 14. Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo (TMSIDPN)

45 Se transfirieron 337 g del cemento de polímero vivo como se sintetizó en el Ejemplo 8 desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 1,17 ml de N-trimetilsilil-3,3'-iminodipropionitrilo (TMSIDPN) 0,361 M en tolueno. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con TMSIDPN resultante se resumen en la Tabla 1.

50 Ejemplo 15 (Ejemplo comparativo) Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 3-[bis(trimetilsilil)amino]-benzoniitrilo (3-BTMSABZN)

Se transfirieron 344 g del cemento de polímero vivo como se sintetizó en el Ejemplo 8 desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 1,32 ml de 3-[bis(trimetilsilil)amino]benzoniitrilo (3-BTMSABZN) 0,326 M en hexano. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se

coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 3-BTMSABZN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 16 (Ejemplo comparativo) Síntesis de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 4-[bis(trimetilsilil)amino]-benzocitrilo (4-BTMSABZN)

- 5 Se transfirieron 334 g del cemento de polímero vivo como se sintetizó en el Ejemplo 8 desde el reactor a un frasco purgado con nitrógeno, seguido de la adición de 1,27 ml de 4-[bis(trimetilsilil)amino]benzocitrilo (4-BTMSABZN) 0,328 M en hexano. El frasco se volteó durante 30 minutos en un baño de agua mantenido a 65°C. El cemento de polímero resultante se inactivó con 3 ml de solución al 12% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en isopropanol, se
- 10 coaguló con 2 litros de isopropanol que contenían 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y después se secó en un tambor. Las propiedades del polímero modificado con 4-BTMSABZN resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplos 17-25. Evaluación de la composición

Las muestras de poli(estireno-co-butadieno) producidas en los Ejemplos 8-16 se evaluaron en un compuesto de caucho cargado con negro de carbón. Las composiciones de los productos de vulcanización se presentan en la Tabla 2, en donde los números se expresan como partes en peso por cada cien partes de peso de caucho (ppc) total.

- 15 Tabla 2. Composiciones de productos de vulcanización de caucho preparados a partir de poli(estireno-co-butadieno)

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

- 20 Se determinó la viscosidad de Mooney (ML_{1+4}) del compuesto de caucho no curado a 130°C utilizando un viscosímetro de Mooney de Alpha Technologies con un rotor grande, un tiempo de calentamiento de un minuto y un tiempo de operación de cuatro minutos. Los datos del efecto de Payne ($\Delta G'$) y los datos de histéresis ($\tan\delta$) de los productos de vulcanización se obtuvieron a partir de un experimento de barrido de esfuerzo dinámico, que se llevó a cabo a 60°C y 10 Hz con un barrido de esfuerzo de 0,25% a 15%. $\Delta G'$ es la diferencia entre G' para una deformación de 0,25% y G' para una deformación de 15%. Las propiedades físicas de los productos de vulcanización se resumen en la Tabla 3. En la Figura 1 se representan los datos de $\tan\delta$ frente a las viscosidades de Mooney del compuesto.

Tabla 3. Propiedades físicas de productos de vulcanización de caucho preparados a partir de poli(estireno-co-butadieno)

Ejemplo núm.	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24 (Comparativo)	Ejemplo 25 (Comparativo)
Polímero utilizado	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Tipo de polímero	no modificado	No modificado	4-BTMSAMBZN modificado	BTMSAPyCN modificado	3-BTMSAPN modificado	3-TMSMAPN modificado	TMSIDPN modificado	3-BTMSABZN modificado	4-BTMSABZN modificado
ML ₁₊₄ del compuesto a 130°C	21,4	86,0	40,6	34,0	28,2	28,9	37,8	34,2	30,3
tanδ a 60°C, deformación de 5%	0,241	0,144	0,108	0,118	0,147	0,153	0,119	0,132	0,144
ΔG' (MPa)	4,16	1,71	0,45	0,51	1,04	1,05	0,56	0,69	0,91

- Como puede verse en la Tabla 3 y en la Figura 1, las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado con 4-BTMSAMBZN, BTMSAPyCN, 3-BTMSAPN, 3-TMSMAPN, TMSIDPN, 3-BTMSABZN y 4-BTMSABZN proporcionan un $\tan\delta$ inferior al del polímero no modificado, indicando que la modificación del poli(estireno-co-butadieno) con 4-BTMSAMBZN, BTMSAPyCN, 3-BTMSAPN, 3-TMSMAPN, TMSIDPN, 3-BTMSABZN y 4-BTMSABZN reduce la histéresis.
- 5 Las muestras de poli(estireno-co-butadieno) modificado también dan un $\Delta G'$ significativamente inferior al del polímero no modificado, indicando que el efecto Payne se ha reducido debido a la interacción entre el polímero modificado y el negro de carbón. Además, aunque 4-BTMSAMBZN, BTMSAPyCN, 3-BTMSABZN y 4-BTMSABZN contienen el mismo grupo bis(trimetilsilil)amino, las muestras de poli(estireno-co-butadieno) (Ejemplos 10, 11, 19 y 20) modificado con 4-BTMSAMBZN o BTMSAPyCN donde el grupo bis(trimetilsilil)amino está unido directamente a un resto acíclico o un resto
- 10 heterocíclico proporcionan un menor $\tan\delta$ y menor $\Delta G'$ en comparación con las muestras de poli(estireno-co-butadieno) (Ejemplos 15, 16, 24 y 25 (comparativo)) modificado con 3-BTMSABZN o 4-BTMSABZN donde el grupo bis(trimetilsilil)amino está directamente unido a un resto aromático que está desprovisto de heteroátomos.

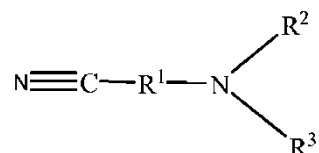
REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polímero funcionalizado, comprendiendo el método las etapas de:

(i) polimerización del monómero con un iniciador aniónico para formar un polímero reactivo; y

(ii) reacción del polímero reactivo con un compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido definido por la fórmula I:

5



donde R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^2 y R^3 son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, o R^2 y R^3 se unen para formar un grupo orgánico divalente que incluye uno o más grupos hidrolizables, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático.

10

2. El método según la reivindicación 1, donde el grupo amino protegido se selecciona del grupo que consiste en grupos bis(trihidrocarbilsilil)amino, bis(dihidrocarbilmhidrosilil)amino, 1-aza-disila-1-ciclohidrocarbilo, (trihidrocarbilsilil)(hidrocarbilm)amino, (dihidrocarbilmhidrosilil)(hidrocarbilm)amino, 1-aza-2-sila-1-ciclohidrocarbilo y dihidrocarbilmamino.

15

3. El método según la reivindicación 1, donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido deriva de un compuesto de nitrilo seleccionado del grupo que consiste en compuestos de arenocarbonitrilo, compuestos de alcanocarbonitrilo, compuestos de alquenocarbonitrilo, compuestos de alquinocarbonitrilo, compuestos de cicloalcanocarbonitrilo, compuestos de cicloalquenocarbonitrilo, compuestos de cicloalquinocarbonitrilo y compuestos de nitrilo heterocíclico.

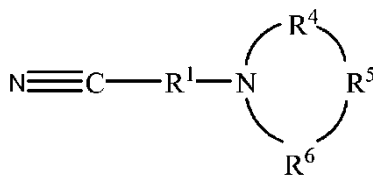
20

4. El método según la reivindicación 1, donde el iniciador aniónico es un compuesto de organolitio y el monómero incluye monómero de dieno conjugado y opcionalmente monómero copolimerizable con el anterior.

5. El método según la reivindicación 1, donde tanto el grupo ciano como el grupo amino protegido del compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido están directamente unidos a un resto seleccionado del grupo que consiste en restos acíclicos, restos heterocíclicos y restos cíclicos no aromáticos.

25

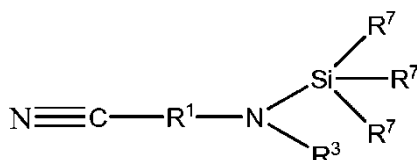
6. El método según la reivindicación 1, donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se define mediante la fórmula II:



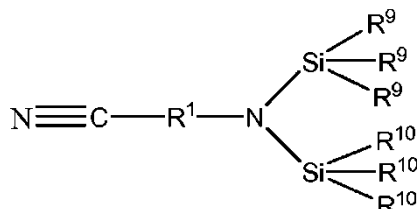
30

donde R^1 y R^5 son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y R^4 es un grupo hidrolizable, y R^6 es un enlace o un grupo hidrolizable, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático, o donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se define mediante la fórmula III:

35

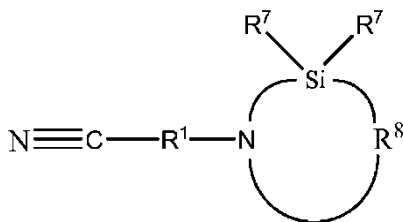


- 5 donde R^1 es un grupo orgánico divalente, R^3 es un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, cada R^7 es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o R^3 y un R^7 se unen para formar un grupo orgánico divalente, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático, o donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido está definido por la fórmula V:

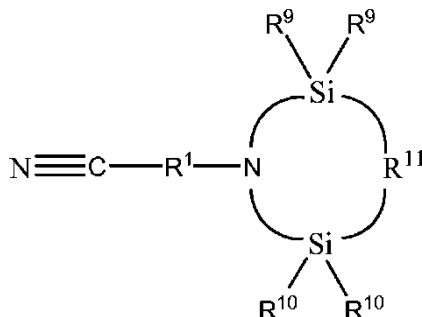


- 10 donde R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^9 y R^{10} son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, o al menos un R^9 y al menos un R^{10} se unen para formar un grupo orgánico divalente, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático.

7. El método según la reivindicación 1, donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido está definido por la fórmula IV:



- 20 donde R^1 y R^8 son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y cada R^7 es de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático, o donde el compuesto de nitrilo que contiene un grupo amino protegido se define mediante la fórmula VI:



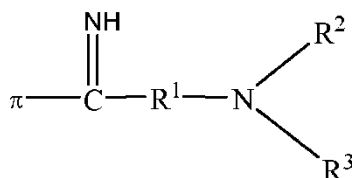
- 30 donde R^1 y R^{11} son cada uno de forma independiente un grupo orgánico divalente, y R^9 y R^{10} son cada uno de forma independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico monovalente, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático.

35

8. El método según la reivindicación 1, donde el iniciador aniónico es un compuesto de organolitio y el monómero incluye un monómero de dieno conjugado y opcionalmente un monómero copolimerizable con el anterior.

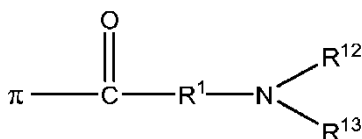
9. El método según la reivindicación 1, donde dicha etapa de reacción produce un producto de reacción que posteriormente se protona.

5 10. Un polímero funcionalizado que contiene un grupo amino protegido, definiéndose el polímero funcionalizado mediante la fórmula VII:



10 donde π es una cadena polimérica de un polidieno o un copolímero de dieno conjugado y comonómero que tiene un contenido en uniones cis-1,4 de 10% a 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^2 y R^3 son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un grupo hidrolizable, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino protegido no está directamente unido al anillo aromático.

15 11. Un polímero funcionalizado que contiene un grupo amino, definiéndose el polímero funcionalizado mediante la fórmula VIII:



20 donde π es una cadena polimérica de un polidieno o un copolímero de dieno conjugado y comonómero que tiene un contenido en uniones cis-1,4 de 10% a 60%, R^1 es un grupo orgánico divalente, y R^{12} y R^{13} son cada uno de forma independiente un grupo orgánico monovalente o un átomo de hidrógeno, con la condición de que R^1 es un grupo orgánico divalente acíclico, un grupo orgánico divalente heterocíclico, un grupo orgánico divalente cíclico no aromático que está desprovisto de heteroátomos, o un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos en la medida que se pueda, donde R^1 es un grupo orgánico divalente que contiene un anillo aromático que está desprovisto de heteroátomos, el grupo amino no está directamente unido al anillo aromático.

25 12. Un componente de neumático que incluye el residuo vulcanizado del polímero funcionalizado según la reivindicación 10 u 11.

Figura 1

