

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 934**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2011 E 11785633 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2640754**

54 Título: **Polímeros terminados en carbinol que contienen éter**

30 Prioridad:

16.11.2010 EP 10191348

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

19.07.2016

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

STEINHAUSER, NORBERT

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 577 934 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 terminados en carbinol que contienen éter

5 La invención se refiere a polímeros funcionalizados con grupos terminales, a su producción y su uso.

En las bandas de rodadura de neumático son propiedades importantes deseables una buena adherencia a superficies secas y húmedas, una baja resistencia a la rodadura así como una alta resistencia a la abrasión.

10 A este respecto es muy difícil mejorar la resistencia al derrape de un neumático sin empeorar simultáneamente la resistencia a la rodadura y la resistencia a la abrasión. Una baja resistencia a la rodadura es importante para un bajo consumo de combustible, y una alta resistencia a la abrasión es el factor decisivo para una elevada vida útil del neumático.

15 La resistencia al derrape en húmedo y la resistencia a la rodadura de una banda de rodadura de neumático dependen en gran parte de las propiedades mecánicas y dinámicas de los cauchos que se usan en la producción de la mezcla. Para reducir la resistencia a la rodadura, los cauchos con una alta elasticidad de rebote a temperaturas elevadas (de 60 °C a 100 °C) se usan para la banda de rodadura de neumático. Por otro lado, cauchos con un elevado factor de amortiguación a bajas temperaturas (de 0 a 23 °C) o con baja elasticidad de rebote en el intervalo
20 de 0 °C a 23 °C, son ventajosos para mejorar la resistencia al derrape en húmedo. Para satisfacer esta compleja combinación de requisitos se utilizan mezclas de diversos cauchos en la banda de rodadura. Normalmente se usan mezclas de uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente alta, tal como caucho de estireno-butadieno, y de uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente baja, por ejemplo polibutadieno, con un alto contenido en 1,4-cis o caucho de estireno-butadieno con un bajo contenido en
25 estireno y un bajo contenido en vinilo o un polibutadieno producido en disolución con un contenido en 1,4-cis medio y un bajo contenido en vinilo.

Los cauchos en disolución polimerizados aniónicamente que contienen dobles enlaces, tal como polibutadieno en disolución y cauchos de estireno-butadieno en disolución, tienen ventajas respecto a los cauchos en emulsión correspondientes en la producción de bandas de rodadura de neumático con una baja resistencia a la rodadura. Las ventajas consisten, entre otras, en la controlabilidad del contenido en vinilo y la temperatura de transición vítrea y la ramificación molecular asociada con los mismos. Esto conduce a ventajas prácticas en la aplicación práctica en la relación de resistencia al derrape en húmedo y la resistencia a la rodadura del neumático. Las contribuciones significativas a la disipación de energía y, por lo tanto, a la resistencia a la rodadura en las bandas de rodadura de
30 neumático resultan de los extremos de la cadena polimérica libre y de la formación reversible y alteración de la red de carga que se forma mediante la carga (principalmente ácido silícico y/o negro de humo) usada en la mezcla de la banda de rodadura de neumático.

La introducción de grupos funcionales en el extremo de la cadena del polímero permite una unión física o química de dichos extremos de la cadena a la superficie de la carga. Esto conduce a una libertad de movimiento restringida de la misma y, por lo tanto, a una disipación de energía reducida cuando la banda de rodadura de neumático se somete a una tensión dinámica. Al mismo tiempo, estos grupos terminales funcionales pueden mejorar la dispersión de la carga en la banda de rodadura de neumático, lo que puede conducir al debilitamiento de la red de la carga y, por tanto, a una reducción adicional de la resistencia a la rodadura.
40

Para este fin se han desarrollado numerosos métodos para la modificación de los grupos terminales. A modo de ejemplo, en el documento EP 0 180 141 A1 se describe el uso de 4,4'-bis(dimetilamino)-benzofenona o N-metilcaprolactama como reactivos de funcionalización. El uso de óxido de etileno y N-vinilpirrolidona también se conoce a partir del documento EP 0 864 606 A1. El documento US 4.417.029 indica una serie de otros posibles reactivos de funcionalización.
45

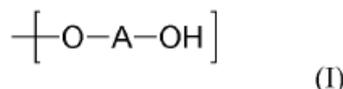
El documento US 5.244.966 da a conocer polímeros cuyas cadenas poliméricas están enlazadas a través de un grupo de estaño con un resto alcoxi que contiene grupos terminales OH. En particular, silanos con un total de al menos dos sustituyentes halógeno y/o sustituyentes alquiloxi y/o sustituyentes ariloxi en el silicio, son muy adecuados para la funcionalización de grupos terminales de cauchos de dieno, dado que uno de los sustituyentes mencionados en el átomo de Si puede reemplazarse fácilmente por un extremo de cadena de polímero de dieno aniónico y el otro u otros sustituyentes mencionados anteriormente en el Si están disponibles como grupos funcionales que, opcionalmente después de la hidrólisis, pueden interactuar con la carga de la mezcla de banda de rodadura de neumático. Ejemplos de silanos de este tipo se encuentran en los documentos US 3.244.664, US
50 4.185.042 y EP 0 890 580 A1.

Sin embargo, muchos de los reactivos de funcionalización mencionados anteriormente presentan desventajas, tal como por ejemplo mala solubilidad en el disolvente del proceso, alta toxicidad o alta volatilidad, lo que puede conducir a la contaminación del disolvente devuelto. Además, muchos de estos reactivos de funcionalización pueden reaccionar con más de un extremo de la cadena de polímero aniónico y esto conduce a reacciones de acoplamiento que a menudo son perjudiciales y difíciles de controlar. Esto es especialmente cierto para los silanos mencionados.
55

Estos tienen también la desventaja adicional de que en la reacción de estos silanos con el extremo de la cadena de polímero aniónico se escinden componentes tal como haluros o grupos alcoxi, convirtiéndose estos últimos fácilmente en alcoholes. Los haluros favorecen la corrosión; los alcoholes pueden conducir a la contaminación del disolvente del proceso. Una desventaja adicional en el uso de los silanos como reactivos de funcionalización es que, después de la funcionalización, los polímeros terminados en siloxano resultantes pueden acoplarse mediante grupos Si-OR en los extremos de la cadena de polímero (o mediante grupos Si-OH después de la hidrólisis de los grupos Si-OR) con la formación de enlaces Si-O-Si, lo que conduce a un aumento indeseado en la viscosidad de los cauchos durante el procesamiento y almacenamiento. Se han descrito muchos métodos para reducir este aumento de viscosidad en el caso de los polímeros terminados en siloxano, tal como la adición de reactivos de estabilización a base de ácido y haluros de ácido (documento EP 0 801 078 A1), la adición de siloxano (documento EP 1 198 506 B1), la adición de alcoholes de cadena larga (documento EP 1 237 934 B1) o la adición de reactivos para el control del valor de pH (documento EP 1 726 598).

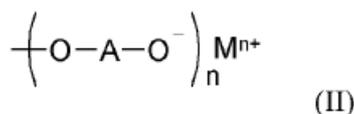
Por lo tanto, existía el objetivo de proporcionar polímeros funcionalizados con grupos terminales, que no presentan las desventajas del estado de la técnica, tal como la reacción de varios extremos de la cadena de polímero aniónicos por reactivo de funcionalización, escisión de los componentes perturbadores y el acoplamiento con formación de enlaces Si-O-Si durante el procesamiento y el almacenamiento.

Para conseguir este objetivo se proponen polímeros funcionalizados con grupos terminales que presentan, en el extremo de la cadena de polímero, un grupo carbinol que contiene éter de Fórmula (I)



en la que A representa un resto orgánico divalente que puede contener, además de C y H, heteroátomos tales como O, N, S, Si, tratándose en el caso de los polímeros de dieno o copolímeros de dieno que pueden obtenerse mediante copolimerización de dienos con monómeros vinilaromáticos.

Los polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención, pueden encontrarse preferentemente como sales metálicas con grupos terminales de Fórmula (II)



en la que A representa un resto orgánico divalente que puede contener, además de C y H, heteroátomos tales como O, N, S, Si,

n es un número entero de 1 a 4,

M es un metal o semimetal con valencia de 1 a 4, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si, Sn.

Como dienos se prefieren 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y/o 1,3-hexadieno. De manera especialmente preferente se utiliza 1,3-butadieno y/o isopreno.

Como comonómeros vinilaromáticos pueden usarse por ejemplo estireno, *o*-, *m*- y/o *p*-metilestireno, *p*-*terc*-butilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, divinilbenzeno, trivinilbenceno y/o divinilnaftaleno. De manera especialmente preferente se utiliza estireno.

La producción de estos polímeros tiene lugar preferentemente mediante polimerización en disolución aniónica o mediante polimerización por medio de catalizadores de coordinación. En este contexto, los catalizadores de coordinación se refieren a catalizadores de Ziegler-Natta o sistemas catalíticos monometálicos. Los catalizadores de coordinación preferidos son aquellos a base de Ni, Co, Ti, Zr, Nd, V, Cr, Mo, W o Fe.

Iniciadores para la polimerización en disolución aniónica son aquellos a base de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tal como por ejemplo metil-litio, etil-litio, isopropil-litio, *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio, pentil-litio, *n*-hexil-litio, ciclohexil-litio, octil-litio, decil-litio, 2-(6-litio-*n*-hexoxi)tetrahidropirano, 3-(*terc*-butildimetilsiloxi)-1-propil-litio, fenil-litio, 4-butilfenil-litio, 1-naftil-litio, *p*-toluil-litio, amidas de litio de aminas secundarias, por ejemplo pirrolidida de litio, piperidida de litio, hexametenimida de litio, difenilamida de litio. Estas amidas de litio pueden producirse también *in situ* mediante reacción de un compuesto de organolitio con aminas secundarias. También es posible usar compuestos de organolitio di- y polifuncionales, tal como por ejemplo 1,4-dilitiobutano y piperazida de dilitio. Preferentemente se utilizan *n*-butil-litio y *sec*-butil-litio.

Adicionalmente, pueden usarse los agentes de distribución aleatoria y agentes de control conocidos para la microestructura del polímero, por ejemplo dietil éter, di-*n*-propil éter, diisopropil éter, di-*n*-butil éter, dimetil éter de

5 etilenglicol, dietil éter de etilenglicol, di-*n*-butil éter de etilenglicol, di-*terc*-butil éter de etilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, di-*n*-butil éter de dietilenglicol, di-*terc*-butil éter de dietilenglicol, 2-(2-etoxietoxi)-2-metilpropano, dimetil éter de trietilenglicol, tetrahidrofurano, etil tetrahidrofurfuril éter, hexil tetrahidrofurfuril éter, 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano, dioxano, trimetilamina, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,2-dipiperidino-etano, 1,2-dipirrolidinoetano, 1,2-dimorfolinoetano así como sales de potasio y sodio de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos.

10 Las polimerizaciones en disolución de este tipo son conocidos y se describen por ejemplo en I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, páginas 113-131, en Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Volumen XIV/1, páginas 645 a 673 o Volumen E 20 (1987), páginas 114 a 134 y páginas 134 a 153, así como en *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Parte II (Pergamon Press Ltd., Oxford 1989), páginas 53-108.

15 La producción de los homo- y copolímeros de dieno tiene lugar preferentemente en un disolvente. Como disolventes preferidos para la polimerización se usan disolventes apróticos inertes, tal como por ejemplo hidrocarburos parafínicos tal como butanos isoméricos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, decanos, ciclohexano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano o 1,4-dimetilciclohexano o hidrocarburos aromáticos, tal como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno o propilbenceno. Estos disolventes pueden usarse individualmente o en combinación. Se da preferencia a ciclohexano y N-hexano. La combinación con disolventes polares es igualmente posible.

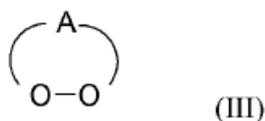
20 La cantidad de disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención asciende habitualmente a de 100 a 1000 g, preferentemente de 200 a 700 g, con respecto a 100 g de la cantidad total de monómero usado. Sin embargo, también es posible polimerizar los monómeros utilizados en ausencia de disolventes.

25 La polimerización puede llevarse a cabo de tal manera que en primer lugar se disponen previamente los monómeros y el disolvente, y entonces la polimerización se inicia por adición del iniciador o catalizador. También es posible polimerizar en un procedimiento de alimentación en el que los monómeros y el disolvente se añaden al reactor de polimerización, donde el iniciador o catalizador se dispone previamente o se añade con los monómeros y el disolvente. Son posibles variaciones, tal como disponer previamente el disolvente en el reactor, adición del iniciador o catalizador y después adición de los monómeros. También es posible hacer funcionar la polimerización en un modo de proceder continuo. En todos los casos, es posible añadir adicionalmente monómero y disolvente durante, o al final del procedimiento de polimerización.

35 El tiempo de polimerización puede variar en amplios intervalos de algunos minutos a algunas horas. Habitualmente, la polimerización se lleva a cabo en el plazo de un periodo de tiempo de aproximadamente 10 minutos a 8 horas, preferentemente de 20 minutos a 4 horas. Puede llevarse a cabo tanto a presión normal como a presión elevada (de 1 a 10 bar (de 0,1 a 1,0 MPa)).

40 Sorprendentemente, se ha establecido que el mediante uso de uno o varios cicloperóxidos como reactivos de funcionalización pueden producirse polímeros que están funcionalizados con grupos terminales que no presentan las desventajas del estado de la técnica. Por ejemplo, no pueden tener lugar acoplamientos por reacciones múltiples en el reactivo de funcionalización, escisión de componentes perturbadores así como acoplamientos por formación de enlaces Si-O-Si durante el procesamiento y el almacenamiento.

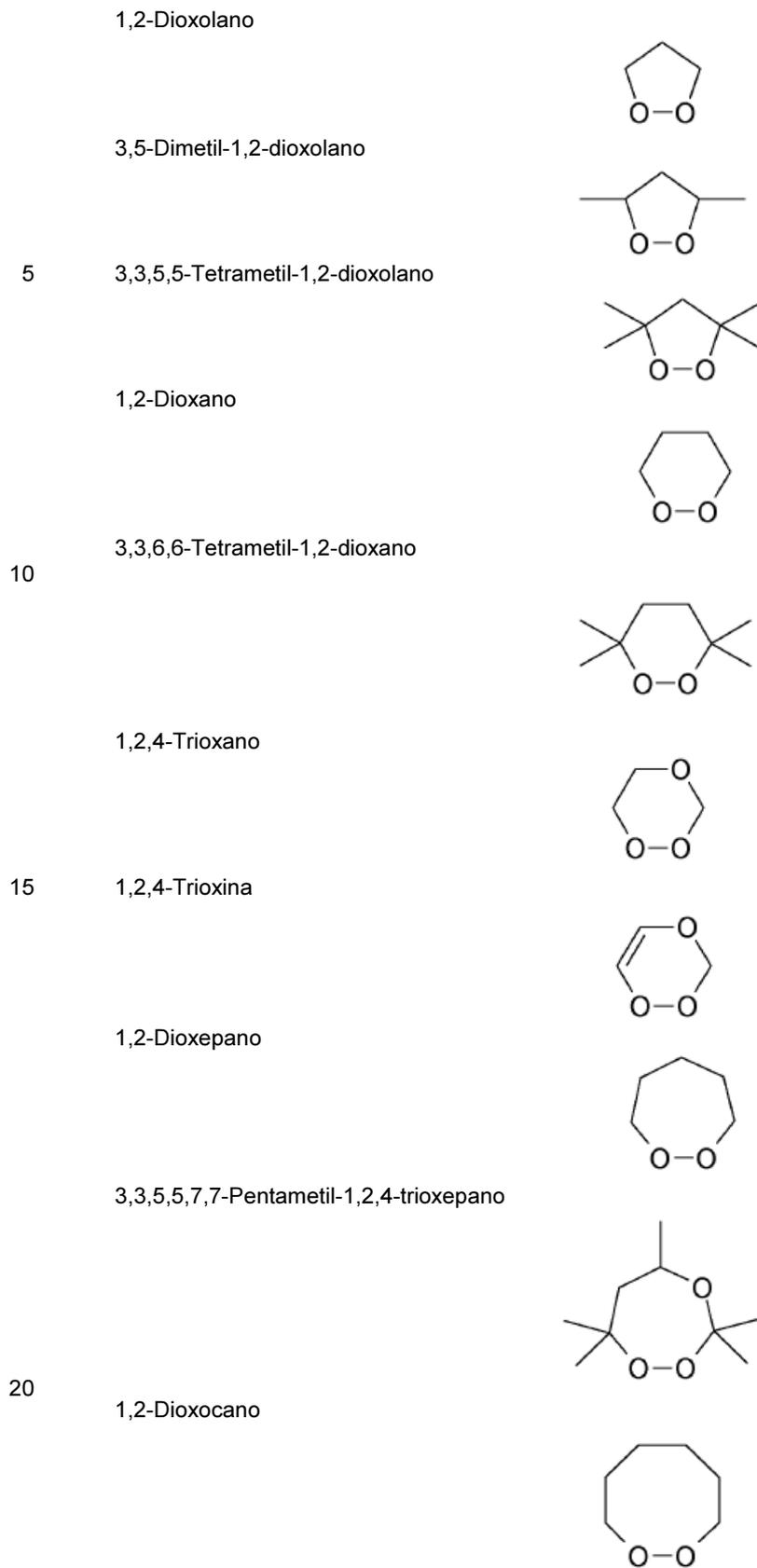
45 En el caso de los cicloperóxidos se trata de compuestos de la Fórmula general (III)



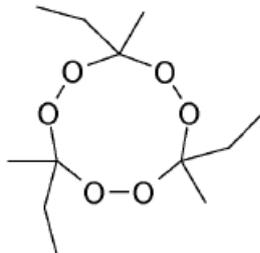
50 en la que A representa un resto orgánico divalente que puede contener, además de C y H, heteroátomos tales como O, N, S, Si. Ejemplos de compuestos de Fórmula (III) son:

55 Dimetildioxirano

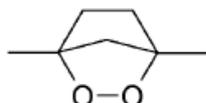




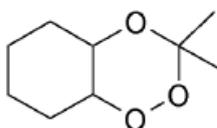
3,6,9-Trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxononano



1,4-Dimetil-2,3-dioxabicyclo[2.2.1]hepteno



5 Hexahidro-3,3-dimetil-1,2,4-benzotrioxina



Se ha descubierto que los polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención pueden producirse por reacción de los extremos reactivos de la cadena de polímero con cicloperóxidos y protonación posterior opcional del grupo alcoholato terminal para dar el alcohol.

Por lo tanto es también objetivo de la invención el uso de cicloperóxidos como reactivos de funcionalización para producir los polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención que presentan grupos terminales de Fórmula (I) o (II).

Los polímeros de acuerdo con la invención presentan preferentemente pesos moleculares medios (promedio en número) de 10.000 a 2.000.000 g/mol, preferentemente de 100.000 a 1.000.000 g/mol, y temperaturas de transición vítrea de -110 °C a +20 °C, preferentemente de -110 °C a 0 °C, así como viscosidades Mooney ML 1 + 4 (100 °C) de 10 a 200, preferentemente de 30 a 150 unidades Mooney.

Un objetivo adicional de la invención es un procedimiento para producir los polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención, según el cual uno o más compuestos de Fórmula (III) en forma de material puro, disolución o suspensión se añade a los polímeros con extremos reactivos de la cadena de polímero. La adición tiene lugar preferentemente después de finalizar la polimerización; sin embargo, puede tener lugar también antes de la conversión completa del monómero. La reacción de compuestos de Fórmula (III) con polímeros con extremos reactivos de la cadena de polímero tiene lugar a las temperaturas usadas normalmente para la polimerización. Los tiempos de reacción para la conversión de los compuestos de acuerdo con la Fórmula (III) con los extremos reactivos de la cadena de polímero pueden ser de algunos minutos a varias horas.

La cantidad de estos compuestos puede seleccionarse de tal manera que todos los extremos reactivos de la cadena de polímero reaccionen con compuestos de Fórmula (III) o puede utilizarse un déficit de estos compuestos. Las cantidades utilizadas de los compuestos de acuerdo con la Fórmula (III) pueden cubrir un amplio intervalo. Las cantidades preferidas son del 0,005 - 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 - 1 % en peso, con respecto a la cantidad de polímero.

Además de los compuestos de acuerdo con la Fórmula (III) es posible usar los reactivos de acoplamiento típicos para la polimerización de dieno aniónica, para la reacción con los extremos reactivos de la cadena de polímero. Ejemplos de estos reactivos de acoplamiento son tetracloruro de silicio, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, tetracloruro de estaño, dicloruro de dibutilestaño, tetraalcoxisilanos, diglicidil éter de etilenglicol y 1,2,4-tris(clorometil)benceno. Tales reactivos de acoplamiento pueden añadirse antes de los compuestos de Fórmula (III), junto con estos o después de estos.

Después de realizarse la adición de compuestos de Fórmula (III) y opcionalmente de reactivos de acoplamiento, antes o durante el procesamiento de los polímeros terminados en carbinol que contienen éter de acuerdo con la invención, se añaden preferentemente los agentes antienviejecimiento convencionales, tal como fenoles con impedimento estérico, aminas aromáticas, fosfitos, tioéteres. Además pueden añadirse aceites diluyentes habituales, usados para cauchos de dieno, tal como aceites DAE (Extracto Aromático de Destilado), aceites TDAE (Extracto Aromático de Destilado Tratado), aceites MES (Solvato de Extracción Moderada), aceites RAE (Extracto Aromático Residual), aceites TRAE (Extracto Aromático Residual Tratado) y aceites nafténicos y nafténicos pesados. También

es posible la adición de cargas, tal como negro de humo y ácido silícico, cauchos y agentes auxiliares de caucho.

La eliminación del disolvente del proceso de polimerización puede tener lugar mediante procedimientos habituales tal como destilación, separación con vapor de agua o aplicación de un vacío, opcionalmente a temperatura elevada.

5 Un objeto de la invención adicional es el uso de los polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención para producir composiciones de caucho vulcanizables.

10 Preferentemente estas composiciones de caucho vulcanizables presentan otros cauchos, cargas, productos químicos para caucho, adyuvantes de procesamiento y aceites diluyentes.

15 Los cauchos adicionales son, por ejemplo, caucho natural así como cauchos sintéticos. Siempre que estén presentes, su cantidad normalmente está en el intervalo del 0,5 al 95, preferentemente del 10 al 80 % en peso, con respecto a la cantidad total de polímero en la mezcla. La cantidad de cauchos añadidos adicionalmente depende a su vez del fin de uso respectivo de las composiciones de caucho de acuerdo con la invención.

A modo de ejemplo se exponen en este caso cauchos sintéticos conocidos de la bibliografía. Comprenden entre otros

20	BR	polibutadieno
	ABR	copolímeros de butadieno/éster alquílico C ₁ -C ₄ de ácido acrílico
	IR	poliisopreno
25	ESBR	copolímeros de estireno-butadieno con contenidos en estireno del 1-60, preferentemente el 20-50 % en peso, producidos por polimerización en emulsión
30	S-SBR	copolímeros de estireno-butadieno con contenidos en estireno del 1-60, preferentemente el 15-45 % en peso, producidos por polimerización en disolución
	IIR	copolímeros de isobutileno-isopreno
35	NBR	copolímeros de butadieno-acrilonitrilo con contenidos en acrilonitrilo del 5 al 60, preferentemente el 10-40 % en peso
	HNBR	caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado
40	EPDM	terpolímeros de etileno-propileno-dieno

45 así como mezclas de estos cauchos. Para la producción de neumáticos para vehículos a motor son de interés en particular caucho natural, E-SBR así como S-SBR con una temperatura de transición vítrea por encima de -60 °C, caucho de polibutadieno con un alto contenido en cis (>90 %), que se ha producido con catalizadores a base de Ni, Co, Ti o Nd, así como caucho de polibutadieno con un contenido en vinilo de hasta el 80 %, así como mezclas de los mismos.

Como cargas para las composiciones de caucho de acuerdo con la invención se tienen en cuenta todas las cargas conocidas usadas en la industria del caucho. Estas comprenden cargas tanto activas como inactivas.

50 Pueden mencionarse a modo de ejemplo:

- 55 - ácidos silícicos altamente dispersados, producidos, por ejemplo, por precipitación de soluciones de silicatos o por hidrólisis a la llama de haluros de silicio con superficies específicas de 5-1000, preferentemente de 20-400 m²/g (superficie BET) y con tamaños de partícula primaria de 10-400 nm. Los ácidos silícicos pueden encontrarse opcionalmente como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos tal como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr o Ti;
- silicatos sintéticos, tal como silicato de aluminio o silicato de metal alcalinotérreo, tal como silicato de magnesio o silicato de calcio, con superficies BET de 20-400 m²/g y diámetros de partícula primaria de 10-400 nm;
- 60 - silicatos naturales tal como caolín y otra forma de ácido silícico de origen natural;
- fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, hebras) o microesferas de vidrio;
- 65 - óxidos metálicos, tal como óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de magnesio u óxido de aluminio;
- carbonatos metálicos, tal como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de zinc;

- hidróxidos metálicos, tal como por ejemplo hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio;

- sulfatos metálicos, tal como sulfato de calcio, sulfato de bario;

- negros de humo: los negros de humo que van a usarse en este sentido son negros de humo preparados de acuerdo con procedimientos de negro de humo a la llama, procedimientos en canal, procedimientos en horno, procedimientos con gas, procedimientos térmicos, procedimientos de negro de humo con acetileno o procedimientos con arco, y tienen superficies BET de 9 - 200 m²/g, por ejemplo negros de humo SAF, ISAF-LS, ISAF-HM, ISAF-LM, ISAF-HS, CF, SCF, HAF-LS, HAF, HAF-HS, FF-HS, SPF, XCF, FEF-LS, FEF, FEF-HS, GPF-HS, GPF, APF, SRF-LS, SRF-LM, SRF-HS, SRF-HM y MT o de acuerdo con la clasificación ASTM: negros de humo N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N 326, N 327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 y N990;

- geles de caucho, en particular aquellos a base de BR, E-SBR y/o policloropreno con tamaños de partícula de 5 a 1000 nm.

Preferentemente se utilizan como cargas ácidos silícicos altamente dispersados y/o negros de humo.

Las cargas mencionadas pueden usarse individualmente o en mezcla. En una forma de realización particularmente preferida, las composiciones de caucho contienen, como cargas, una mezcla compuesta de cargas claras, tal como ácidos silícicos altamente dispersados y negros de humo, siendo la relación de mezcla de cargas claras con respecto a negros de humo de 0,01:1 a 50:1, preferentemente de 0,05:1 a 20:1.

Las cargas se utilizan en este sentido en cantidades en el intervalo de 10 a 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho. Preferentemente se utilizan de 20 a 200 partes en peso.

En otra forma de realización de la invención, las composiciones de caucho contienen también agentes auxiliares de caucho que, por ejemplo, mejoran las propiedades de procesamiento de las composiciones de caucho, sirven para reticular las composiciones de caucho, mejoran las propiedades físicas de los vulcanizados producidos a partir de las composiciones de caucho de acuerdo con la invención para su fin de uso específico, mejoran la interacción entre el caucho y la carga o sirven para el acoplamiento del caucho a la carga.

Agentes auxiliares de caucho son, por ejemplo, agentes de reticulación, tal como por ejemplo azufre o compuestos donadores de azufre, así como aceleradores de reacción, agentes antienviejamiento, estabilizadores térmicos, agentes fotoprotectores, agentes antiozono, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, adherentes, agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, diluyentes, ácidos orgánicos, silanos, retardantes, óxidos metálicos, aceites diluyentes, tal como por ejemplo aceite DAE (Extracto Aromático Destilado), aceite TDAE (Extracto Aromático Destilado Tratado), aceite MES (Solvato de Extracción Moderada), aceite RAE (Extracto Aromático Residual), aceite TRAE (Extracto Aromático Residual Tratado) y aceites nafténicos y nafténicos pesados así como activadores.

La cantidad total de agentes auxiliares de caucho está en el intervalo de 1 a 300 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la totalidad del caucho. Preferentemente se utilizan de 5 a 150 partes en peso de agentes auxiliares de caucho.

La producción de las composiciones de caucho vulcanizables puede tener lugar en un procedimiento en una sola etapa o en un procedimiento multietapa, prefiriéndose de 2 a 3 etapas de mezcla. De este modo, por ejemplo, la adición de azufre y acelerador puede tener lugar, por tanto, en una etapa de mezcla separada, por ejemplo en un cilindro, preferentemente dándose preferencia a temperaturas en el intervalo de 30 °C a 90 °C. Preferentemente la adición de azufre y acelerador tiene lugar en la última etapa de mezcla.

Unidades adecuadas para la producción de las composiciones de caucho vulcanizables son por ejemplo cilindros, amasadoras, mezcladoras internas y extrusoras de mezcla.

Por lo tanto son un objeto adicional de la invención composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros funcionalizados con grupos terminales, con grupos terminales de Fórmula (I) o (II).

Un objetivo adicional de la invención es el uso de las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con la invención para producir vulcanizados de caucho, en particular para la producción de neumáticos, en particular bandas de rodadura de neumático, que presentan una resistencia a la rodadura particularmente baja, con una alta resistencia al derrape en húmedo y resistencia a la abrasión.

Las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con la invención son adecuadas también para producir cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción de forros para cable, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, suelas de zapato, anillos de sellado y elementos amortiguadores.

Los ejemplos a continuación sirven para explicar la invención, sin actuar a este respecto de manera limitativa.

Ejemplos

5

Ejemplo 1a: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno (ejemplo comparativo)

10 Un reactor de 20 l inertizado se cargó con 8,5 kg de hexano, 1125 g de 1,3-butadieno, 375 g de estireno, 28 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano así como 10 mmoles de butil-litio y el contenido se calentó hasta 70 °C. Se polimerizó con agitación durante 1 h a 70 °C. A continuación se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante la adición de 3 g de Irganox® 1520 (2,4-bis(octiltiometil)-6-metilfenol) y el disolvente se eliminó mediante separación con vapor de agua. Los grumos de caucho se secaron a vacío a 65 °C.

15 Contenido en vinilo (por espectroscopía IR): 51,5 % en peso; contenido en estireno (por espectroscopía IR): 24,7 % en peso; temperatura de transición vítrea (DSC): -16 °C; peso molecular promedio en número M_n (CPG, patrón de PS): 242 kg/mol; M_w/M_n : 1,30; viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 71 ME

Ejemplo 1b: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno terminado en carbinol que contiene éter (de acuerdo con la invención)

20

Un reactor de 20 l inertizado se cargó con 8,5 kg de hexano, 1125 g de 1,3-butadieno, 375 g de estireno, 29 mmoles de 2,2-bis(2- tetrahidrofuril)propano así como 10 mmoles de butil-litio y el contenido se calentó hasta 70 °C. Se polimerizó con agitación durante 1 h a 70 °C. Después se añadieron 10 mmoles (1,74 g) de 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano y el contenido del reactor se calentó durante 20 min más hasta 70 °C. A continuación se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante la adición de 3 g de Irganox® 1520 y el disolvente se eliminó mediante separación con vapor de agua. Los grumos de caucho se secaron a vacío a 65 °C.

25 Contenido en vinilo (por espectroscopía IR): 51,3 % en peso; contenido en estireno (por espectroscopía IR): 24,8 % en peso; temperatura de transición vítrea (DSC): -16 °C; peso molecular promedio en número M_n (CPG, patrón de PS): 254 kg/mol; M_w/M_n : 1,20; viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 73 ME

Ejemplo 1c: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno terminado en carbinol que contiene éter (de acuerdo con la invención)

35

Un reactor de 20 l inertizado se cargó con 8,5 kg de hexano, 1125 g de 1,3-butadieno, 375 g de estireno, 29 mmoles de 2,2-bis(2- tetrahidrofuril)propano así como 10 mmoles de butil-litio y el contenido se calentó hasta 70 °C. Se polimerizó con agitación durante 1 h a 70 °C. Después se añadieron 10 mmoles (2,64 g) de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxononano (como solución al 41 % en hidrocarburos isoparafínicos) y el contenido del reactor se calentó durante 20 min más hasta 70 °C. A continuación se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante la adición de 3 g de Irganox® 1520 y el disolvente se eliminó mediante separación con vapor de agua. Los grumos de caucho se secaron a vacío a 65 °C.

40 Contenido en vinilo (por espectroscopía IR): 51,4 % en peso; contenido en estireno (por espectroscopía IR): 24,8 % en peso; temperatura de transición vítrea (DSC): -15 °C; peso molecular promedio en número M_n (CPG, patrón de PS): 257 kg/mol; M_w/M_n : 1,22; viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 75 ME

Ejemplos 2 a-c: Composiciones de caucho

50 Se produjeron composiciones de caucho de banda de rodadura de neumático, que contienen el copolímero de estireno-butadieno del Ejemplo 1a como ejemplo comparativo (composición de caucho 2a), así como los la copolímeros de estireno-butadieno terminados en carbinol que contienen éter de acuerdo con la invención del Ejemplo 1b y 1c (composiciones de caucho 2b y 2c). Los constituyentes están enumerados en la Tabla 1. Las composiciones de caucho (sin azufre y acelerador) se produjeron en una amasadora de 1,5 l. Los constituyentes azufre y acelerador se añadieron a continuación a un cilindro a 40 °C.

55

Tabla 1: Constituyentes de las composiciones de caucho de bandas de rodadura de neumático (datos en phr: partes en peso por 100 partes en peso de caucho)

	Ejemplo comparativo 2a	Ejemplo de acuerdo con la invención 2b	Ejemplo de acuerdo con la invención 2c
Copolímero de estireno-butadieno del Ejemplo 1a	70	0	0

Copolímero de estireno-butadieno terminado en carbinol que contiene éter del Ejemplo 1b	0	70	0
Copolímero de estireno-butadieno terminado en carbinol que contiene éter del Ejemplo 1c	0	0	70
Polibutadieno de alto contenido en cis (BUNA™ CB 24 de Lanxess Deutschland)	30	30	30
Ácido silícico (Ultrasil® 7000)	90	90	90
Negro de humo (Vulcan® J/N 375)	7	7	7
Aceite TDAE (Vivatec 500)	36,3	36,3	36,3
Adyuvante de procesamiento (Aflux 37)	3	3	3
Ácido esteárico (Edenor C 18 98-100)	1	1	1
Agente antienviejecimiento (Vulkanox® 4020/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2
Agente antienviejecimiento (Vulkanox® HS/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2
Óxido de zinc (blanco de zinc Rotsiegel)	2	2	2
Cera (Antilux 654)	2	2	2
Silano (Si 69® de Evonik)	7,2	7,2	7,2
Difenilguanidina (Vulkacit® D/C de Lanxess Deutschland GmbH)	2,2	2,2	2,2
Sulfenamida (Vulkacit® NZ/EGC de Lanxess Deutschland GmbH)	1,6	1,6	1,6
Azufre (azufre molido 90/95 Chancel)	1,6	1,6	1,6
Sulfonamida (Vulkalent® E/C)	0,2	0,2	0,2

Ejemplos 3 a-c: Propiedades de vulcanizado

5

Las composiciones de caucho de banda de rodadura de neumático de los Ejemplos 2a-c de acuerdo con la Tabla 1 se vulcanizaron durante 20 minutos a 160 °C. Las propiedades de los vulcanizados correspondientes se exponen en la Tabla 2 como Ejemplos 3a-c.

Tabla 2: Propiedades de vulcanizado

	Ejemplo comparativo 3a	Ejemplo de acuerdo con la invención 3b	Ejemplo de acuerdo con la invención 3c
Copolímero de estireno-butadieno en el vulcanizado:			
Copolímero de estireno-butadieno del Ejemplo 1a	X		
Copolímero de estireno-butadieno terminado en carbinol que contiene éter del Ejemplo 1b		X	
Copolímero de estireno-butadieno en el vulcanizado:			
Copolímero de estireno-butadieno terminado en carbinol que contiene éter del Ejemplo 1c			X
Propiedades de vulcanizado:			
Elasticidad de rebote a 23 °C [%]	28	30	30
Elasticidad de rebote a 60 °C [%]	50,5	54	54
Máximo de tan δ (barrido de amplitud MTS a 1 Hz, 60 °C)	0,193	0,165	0,175
tan δ a 0 °C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	0,291	0,342	0,346
tan δ a 60 °C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	0,120	0,111	0,108
Alargamiento de rotura (probeta S2) [%]	428	410	423
Tensión de rotura (probeta S2) [MPa]	18,3	18,7	18,9
Desgaste (norma DIN 53516) [mm ³]	95	92	90

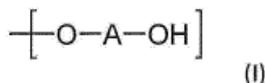
5 Para aplicaciones de neumáticos se necesita una baja resistencia de rodadura, que entonces se da cuando en el vulcanizado se mide un alto valor para la elasticidad de rebote a 60 °C así como un bajo valor de $\tan \delta$ en la amortiguación dinámica a alta temperatura (60 °C) y un bajo máximo de $\tan \delta$ en el barrido de amplitud. Tal como se deduce a partir de la Tabla 2, los vulcanizados de los Ejemplos 3b y 3c de acuerdo con la invención se caracterizan por una alta elasticidad de rebote a 60 °C, un bajo valor de $\tan \delta$ en la amortiguación dinámica a 60 °C así como un bajo máximo de $\tan \delta$ en el barrido de amplitud.

10 Para aplicaciones de neumáticos se necesita además una alta resistencia al derrape en húmedo que se da cuando el vulcanizado presenta un alto valor de $\tan \delta$ en la amortiguación dinámica a baja temperatura (0 °C). Tal como se deduce a partir de la Tabla 2, los vulcanizados de los Ejemplos 3b y 3c de acuerdo con la invención se caracterizan por un alto valor de $\tan \delta$ en la amortiguación dinámica a 0 °C.

15 Además, para aplicaciones de neumáticos es necesaria una alta resistencia al desgaste. Tal como se deduce a partir de la Tabla 2, los vulcanizados de los Ejemplos 3b y 3c de acuerdo con la invención se caracterizan por un bajo desgaste DIN.

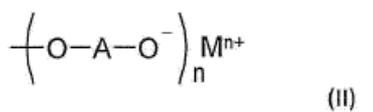
REIVINDICACIONES

1. Polímeros funcionalizados con grupos terminales, **caracterizados por que** los polímeros presentan, en el extremo de la cadena, un grupo carbinol que contiene éter de Fórmula (I)



en la que A representa un resto orgánico divalente, que puede contener, además de C y H, heteroátomos tales como O, N, S, Si, tratándose en el caso de los polímeros de dieno o copolímeros de dieno que pueden obtenerse mediante copolimerización de dienos con monómeros vinil aromáticos.

2. Polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** los grupos terminales de los polímeros se encuentran como sales metálicas de Fórmula (II)



en la que

A representa un resto orgánico divalente que puede contener, además de C y H, heteroátomos tales como O, N, S, Si,

n es un número entero de 1 a 4,

M es un metal o un semimetal con valencia de 1 a 4, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si, Sn.

3. Polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizados por que** el polímero de dieno es un polibutadieno, un poliisopreno, un copolímero de butadieno-isopreno, un copolímero de butadieno-estireno, un copolímero de isopreno-estireno o un terpolímero de butadieno-isopreno-estireno.

4. Polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizados por que** como reactivo de funcionalización se utilizan uno o varios cicloperóxidos.

5. Polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizados por que** en el caso de los cicloperóxidos se trata de compuestos de Fórmula general (III)



en la que A representa un resto orgánico divalente que puede contener, además de C y H, heteroátomos tales como O, N, S, Si.

6. Polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizados por que** los polímeros presentan pesos moleculares medios (promedio en número) de 10.000 a 2.000.000 g/mol, preferentemente de 100.000 a 1.000.000 g/mol.

7. Polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizados por que** los polímeros presentan temperaturas de transición vítrea de -110 °C a +20 °C, preferentemente de -110 °C a 0 °C.

8. Polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizados por que** los polímeros presentan viscosidades Mooney [ML 1+4 (100 °C)] de 10 a 200, preferentemente de 30 a 150 unidades Mooney.

9. Uso de cicloperóxidos como reactivos de funcionalización para preparar polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2.

10. Procedimiento para preparar polímeros funcionalizados con grupos terminales, **caracterizado por que** se añaden uno o varios cicloperóxidos (reactivos de funcionalización) a polímeros con extremos reactivos de la cadena de polímero.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** la adición de los reactivos de funcionalización tiene lugar después de finalizar la polimerización.
- 5 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** se utiliza un exceso de reactivos de funcionalización.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** se utilizan cantidades estequiométricas o un déficit de reactivos de funcionalización.
- 10 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 y 13, **caracterizado por que** la cantidad de reactivos de funcionalización, con respecto a la cantidad de polímero con extremos reactivos de la cadena de polímero, se encuentra entre el 0,005 - 2 % en peso, preferentemente entre el 0,01 - 1 % en peso.
- 15 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se utilizan reactivos de acoplamiento para la reacción con los extremos reactivos de la cadena de polímero.
16. Uso de polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-8 para producir composiciones de caucho vulcanizables.
- 20 17. Composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros funcionalizados con grupos terminales, con grupos terminales de Fórmula (I) o (II) de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2.
- 25 18. Composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizadas por que** presentan agentes antienviejecimiento, aceites, cargas, cauchos y/o agentes auxiliares de caucho.
- 30 19. Uso de las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con la reivindicación 18 para fabricar neumáticos, en particular bandas de rodadura de neumático.
20. Uso de las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con la reivindicación 18 para fabricar cuerpos moldeados, en particular forros para cable, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillo, suelas de zapato, anillos de sellado y elementos de amortiguación.
- 35 21. Neumático que puede obtenerse de acuerdo con la reivindicación 19.
22. Cuerpo moldeado que puede obtenerse de acuerdo con la reivindicación 20.