

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 628**

51 Int. Cl.:

C08C 19/30	(2006.01)
B60C 1/00	(2006.01)
C08C 19/36	(2006.01)
C08F 236/06	(2006.01)
C08F 236/10	(2006.01)
C08C 19/44	(2006.01)
C08L 25/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2014 PCT/EP2014/057424**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173706**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2014 E 14716845 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2989129**

54 Título: **Polímeros con carboxilo terminal que contienen silano**

30 Prioridad:

24.04.2013 EP 13165209

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2017

73 Titular/es:

**ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

**STEINHAUSER, NORBERT y
GROSS, THOMAS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 623 628 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 con carboxilo terminal que contienen silano

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

En bandas de rodadura se tienen como objetivo, como propiedades importantes, una buena adherencia sobre superficie seca y húmeda, una resistencia a la rodadura baja así como una alta resistencia a la abrasión. A este respecto es muy difícil mejorar la resistencia al deslizamiento de un neumático, sin empeorar al mismo tiempo la resistencia a la rodadura y la resistencia a la abrasión. Una resistencia a la rodadura baja es importante para un consumo de combustible bajo, y una alta resistencia a la abrasión es el factor decisivo para una alta duración del neumático.

15 La resistencia al deslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura de una banda de rodadura dependen en gran parte de las propiedades dinámico-mecánicas de los cauchos que se usan en la preparación de mezclas. Para la reducción de la resistencia a la rodadura se usan para la banda de rodadura cauchos con una alta elasticidad de rebote a temperaturas superiores (de 60 °C a 100 °C). Por otra parte, para la mejora de la resistencia al deslizamiento en húmedo son ventajosos cauchos con un alto factor de amortiguación a bajas temperaturas (de 0 °C a 23 °C) o baja elasticidad de rebote en el intervalo de 0 °C a 23 °C. Para cumplir este perfil complejo de requerimientos se usan mezclas de distintos cauchos en la superficie 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 uno o varios cauchos con temperatura de transición vítrea relativamente baja, tal como polibutadieno con un alto contenido de 1,4-cis o un caucho de estireno-butadieno con bajo contenido de estireno y bajo contenido de vinilo o un polibutadieno preparado en solución con contenido de 1,4-cis medio y bajo contenido de vinilo.

25 Los cauchos en solución aniónicamente polimerizados que contienen dobles enlaces, tales como polibutadieno en solución y cauchos de estireno-butadieno en solución, tienen ventajas en comparación con los correspondientes cauchos en emulsión en la fabricación de bandas de rodadura con baja resistencia a la rodadura. Las ventajas se encuentran entre otras cosas en la capacidad de controlar el contenido de vinilo y la temperatura de transición vítrea asociada a esto y la ramificación molecular. De esto resultan ventajas especiales en el uso práctico en la relación de resistencia al deslizamiento en húmedo y resistencia a la rodadura del neumático. Las contribuciones esenciales a la disipación de energía y por consiguiente a la resistencia a la rodadura en bandas de rodadura resultan de extremos de cadena polimérica libres y de la construcción y degradación reversible de la red de carga, que forma la carga usada en la mezcla de bandas de rodadura (en la mayoría de los casos ácido silícico y/u hollín).

35 La introducción de grupos funcionales en los extremos de cadena polimérica y/o en las partes iniciales de cadena polimérica permite una unión física o química de estos extremos o estas partes iniciales de cadena polimérica a la superficie de carga. Debido a ello se limita su movilidad y por consiguiente se reduce la disipación de energía en caso de sollicitación dinámica de la banda de rodadura. Al mismo tiempo, estos grupos funcionales pueden mejorar la dispersión de la carga en la banda de rodadura, lo que puede conducir a una debilitación de la red de carga y con ello a una disminución adicional de la resistencia a la rodadura.

45 Para este fin se han desarrollado numerosos procedimientos para la modificación de grupos. Por ejemplo se describen en el documento JP S62 10137 polisiloxanos con grupos terminales funcionalizados con grupos terminales que contienen carboxilo. El documento US 4788313 describe organopolisiloxanos sustituidos con carboxialquilo. El documento EP 2452 951 A1 describe polímeros con grupos terminales funcionalizados, presentando éstos en el extremo de cadena un grupo carbinol que contiene silano. El documento US 2012/165464 A1 describe un procedimiento para la preparación de un polímero funcionalizado, comprendiendo el procedimiento la etapa de la reacción de un polímero reactivo con un agente de funcionalización. El documento US 6071995 A describe una composición de caucho que contiene hollín con dióxido de silicio fijado sobre su superficie y un polímero de dieno modificado o funcionalizado con grupo silanol. Además, por ejemplo, se describe en el documento EP0180141A1 el uso de 4,4'-bis(dimetil-amino)benzofenona o N-metilcaprolactama como reactivos de funcionalización. También el uso de óxido de etileno y N-vinilpirrolidona se conoce por el documento EP0864606A1. Una serie de otros posibles reactivos de funcionalización se menciona en el documento US4417029. Ciertos procedimientos para la introducción de grupos funcionales en las partes iniciales de la cadena polimérica por medio de iniciadores de polimerización aniónicos funcionales se han descrito, por ejemplo, en los documentos EP0513217A1 y EP0675140A1 (iniciadores con grupo hidroxilo protegido), US20080308204A1 (iniciadores que contienen tioéter) así como en los documentos US5792820, EP0590490A1 y EP0594107A1 (amidas alcalinas de aminas secundarias como iniciadores de polimerización).

60 El grupo carboxilo como ligando bidentado muy polar puede interactuar especialmente bien con la superficie de la carga de sílice en la mezcla de caucho. Se conocen procedimientos para la introducción de grupos carboxilo a lo largo de la cadena polimérica de cauchos de dieno preparados en solución y se describen por ejemplo en los documentos DE2653144A1, EP1000971 A1, EP1050545A1, WO2009034001A1. Estos procedimientos tienen varios inconvenientes, de modo que por ejemplo se requieren largos tiempos de reacción, que se realiza una conversión sólo incompleta de los reactivos de funcionalización y que se produce una modificación de las cadenas poliméricas

mediante reacciones secundarias, tal como ramificación. Además, estos procedimientos no permiten la funcionalización especialmente eficaz de los extremos de cadena polimérica.

5 La introducción de grupos carboxilo en los extremos de cadena de cauchos de dieno se ha descrito igualmente, así por ejemplo en el documento US3242129 mediante reacción de los extremos aniónicos de cadena polimérica con CO₂. Este procedimiento tiene el inconveniente de que debe ponerse en contacto la solución polimérica con CO₂ gaseoso, lo que resulta difícil debido a la alta viscosidad y al mezclado malo condicionado por esto. Adicionalmente se producen reacciones de acoplamiento difíciles de controlar mediante reacción de más de un extremo de cadena polimérica en el átomo de carbono del CO₂. Este acoplamiento puede evitarse mediante reacción secuencial de los
10 extremos de cadena polimérica carbaniónicos en primer lugar con óxido de etileno u óxido de propileno y reacción posterior de los extremos de cadena polimérica ahora alcoxicos con un anhídrido cíclico (documento US4465809). Sin embargo también en este caso se tiene el inconveniente de que debe introducirse óxido de etileno u óxido de propileno gaseoso y además muy tóxico en la solución de caucho altamente viscosa. Además, mediante la reacción de los extremos de cadena alcoxicos con el anhídrido cíclico se forman enlaces éster propensos a la hidrólisis, que
15 pueden escindir-se durante el procesamiento y durante el uso posterior.

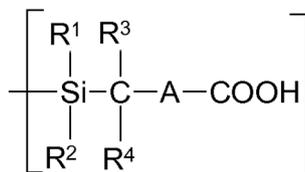
En particular silanos y ciclosiloxanos con en total al menos dos sustituyentes halógeno y/o alcoxilo y/o ariloxilo en el silicio son muy adecuados para la funcionalización de grupos terminales de cauchos de dieno, dado que puede intercambiarse uno de los sustituyentes mencionados en el átomo de Si fácilmente en una reacción de sustitución
20 rápida por un extremo aniónico de cadena polimérica de dieno y el otro o los otros sustituyentes de los sustituyentes mencionados anteriormente se encuentra o se encuentran a disposición en el Si como grupo funcional, que puede interactuar, eventualmente tras la hidrólisis, con la carga de la mezcla de banda de rodadura. Ciertos ejemplos de silanos de este tipo se encuentran en los documentos US3244664, US4185042, EP0778311A1 y US20050203251A1.

25 Estos silanos presentan por regla general grupos funcionales que están unidos directamente al átomo de Si o están unidos a través de un espaciador con Si y que pueden interactuar con la superficie de la carga de sílice en la mezcla de caucho. En el caso de estos grupos funcionales se trata por regla general de grupos alcoxilo o halógenos directamente en Si, así como de sustituyentes amino terciario, que están unidos a través de un espaciador a Si. Los inconvenientes de estos silanos son la posible reacción de varios extremos aniónicos de cadena polimérica por molécula de silano, la escisión de componentes perturbadores y el acoplamiento con formación de enlaces Si-O-Si durante el procesamiento y el almacenamiento. La introducción de grupos carboxilo por medio de estos silanos no se ha descrito.

35 El documento WO2012/065908A1 describe 1-oxa-2-silacicloalcanos como reactivos de funcionalización para la introducción de grupos terminales hidroxilo en polímeros de dieno. Estos 1-oxa-2-silacicloalcanos no presentan los inconvenientes de los silanos descritos en el párrafo anterior, tales como la reacción de varios extremos aniónicos de cadena polimérica por molécula de silano, la escisión de componentes perturbadores y el acoplamiento con formación de enlaces Si-O-Si durante el procesamiento y el almacenamiento. Sin embargo, tampoco estos reactivos
40 de funcionalización permiten la introducción de grupos carboxilo en los extremos de cadena polimérica.

Por tanto, el objetivo consistía en facilitar polímeros con carboxilo terminal que no presentaran los inconvenientes del estado de la técnica y permitieran en particular aprovechar la buena reactividad de silanos con extremos aniónicos de cadena polimérica.

45 Para resolver este objetivo se proponen polímeros con grupos terminales funcionalizados, que presentan en el extremo de cadena polimérica un grupo carboxilo que contiene silano de fórmula (I)



(I)

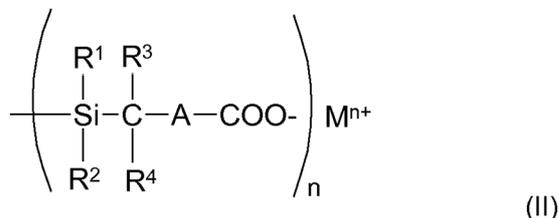
50 en la que

R¹, R² son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, alcoxilo, cicloalquilo, cicloalcoxilo, arilo, ariloxilo, alcarilo, alcariloxilo, aralquilo o aralcoxilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

55 R³, R⁴ son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

A representa un resto orgánico divalente, que además de C y H puede contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si.

5 Preferentemente, los polímeros con grupos terminales funcionalizados de acuerdo con la invención pueden encontrarse como carboxilatos con grupos terminales de fórmula (II):



en la que

10 R¹, R² son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, alcoxilo, cicloalquilo, cicloalcoxilo, arilo, ariloxilo, alcarilo, alcariloxilo, aralquilo o aralcoxilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

15 R³, R⁴ son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

A representa un resto orgánico divalente, que además de C y H puede contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

20 n es un número entero de 1 a 4,

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

25 Los polímeros preferentes para la preparación de los polímeros con grupos terminales funcionalizados de acuerdo con la invención son polímeros de dieno y copolímeros de dieno que pueden obtenerse mediante copolimerización de dienos con monómeros vinilaromáticos.

30 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 usan 1,3-butadieno y/o isopreno.

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

40 La preparación de estos polímeros se realiza preferentemente mediante polimerización en solución aniónica o mediante polimerización por medio de catalizadores de coordinación. Por catalizadores de coordinación ha de entenderse en este contexto catalizadores Ziegler-Natta o sistemas de catalizador monometálicos. Los catalizadores de coordinación preferentes son aquéllos a base de Ni, Co, Ti, Zr, Nd, V, Cr, Mo, W o Fe.

45 Los iniciadores para la polimerización en solución aniónica son aquéllos a base de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, 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 así como compuestos de alil-litio, derivados de N-alilaminas terciarias, tales como [1-(dimetilamino)-2-propenil]litio, [1-[bis(fenilmetil)amino]-2-propenil]litio, [1-(difenilamino)-2-propenil]litio, [1-(1-pirrolidinil)-2-propenil]litio, litoamidas de aminas secundarias tales como litiopirrolidida, litiopiperidida, litiohexametenimida, litio-1-metilimidazolidida, litio-1-metilpiperazida, litiomorfolida, litiociclohexilamida, litiodibencilamida, litiodifenilamida. Estos compuestos de alil-litio y estas litoamidas pueden prepararse también *in situ* mediante reacción de un compuesto de organolitio con las respectivas N-alilaminas terciarias o con las respectivas aminas secundarias. Además pueden usarse también compuestos de organolitio difuncionales y polifuncionales, por ejemplo 1,4-dilitiobutano, dilitiopiperazida. Preferentemente se usan *n*-butil-litio y *sec*-butil-litio.

55 Adicionalmente pueden usarse los conocidos *randomizer* y agentes de control para la microestructura del polímero, por ejemplo dietiléter, di-*n*-propiléter, diisopropiléter, di-*n*-butiléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldi-*n*-butiléter, etilenglicoldi-*terc*-butiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicoldi-*n*-butiléter, dietilenglicoldi-*terc*-butiléter, 2-(2-etoxietoxi)-2-metilpropano, trietilenglicoldimetiléter, tetrahidrofurano, etiltetrahidrofurfuriléter, hexiltetrahidrofurfuriléter, 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano, dioxano, trimetilamina, trietilamina,

N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,2-dipiperidinoetano, 1,2-dipirrolidinoetano, 1,2-dimorfolinoetano así como sales de potasio y sodio de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos.

5 Las polimerizaciones en solución de este tipo se conocen y se describen por ejemplo en I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, página 113 - 131, en Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, volumen XIV/1 páginas 645 a 673 o en el 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.

10 La preparación de los homopolímeros y copolímeros de dieno preferentes tiene lugar preferentemente en un disolvente. Como disolvente para la polimerización se usan preferentemente disolventes apróticos, inertes, tales como por ejemplo hidrocarburos parafínicos, tales como butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, decanos isoméricos, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano o 1,4-dimetilciclohexano o alquenos tales como 1-buteno o hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno o propilbenceno. Estos disolventes pueden usarse individualmente o en combinación. Se prefieren
15 ciclohexano, metilciclopentano y n-hexano. Igualmente es posible la mezcla con disolventes polares.

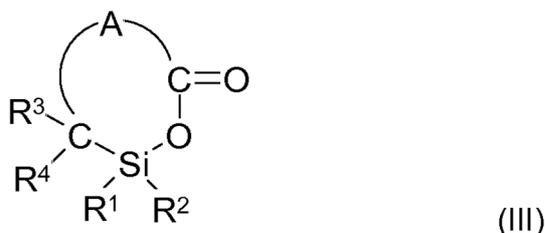
La cantidad de disolvente se encuentra en el procedimiento de acuerdo con la invención habitualmente en el intervalo de 100 a 1000 g, preferentemente en el intervalo de 200 a 700 g, con respecto a 100 g de la cantidad total de monómero usado. Sin embargo es también posible polimerizarse los monómeros usados en ausencia de disolventes.

La polimerización puede realizarse de manera que en primer lugar se disponen los monómeros y el disolvente y entonces se inicia la polimerización mediante adición del iniciador o catalizador. Es también posible polimerizar en un procedimiento de alimentación, en el que el reactor de polimerización se llena mediante adición de monómeros y disolvente, disponiéndose el iniciador o catalizador o añadiéndose con los monómeros y el disolvente. Son posibles
25 variaciones, tales como disponer el disolvente en el reactor, añadir el iniciador o catalizador y entonces añadir los monómeros. Además puede accionarse la polimerización en un modo de conducción continuo. En todos los casos es posible otra adición de monómeros y disolvente durante o al final de la polimerización.

30 El tiempo de polimerización puede oscilar en amplios intervalos de algunos minutos hasta algunas horas. Habitualmente se realiza la polimerización dentro de un periodo de tiempo de 10 minutos a 8 horas, preferentemente de 20 minutos a 4 horas. Ésta puede realizarse tanto a presión normal como a presión elevada (de 1 a 10 bar).

35 Se determinó sorprendentemente que mediante el uso de una o varias silalactonas como reactivos de funcionalización pueden prepararse polímeros con carboxilo terminal que no presentan los inconvenientes del estado de la técnica.

En el caso de las silalactonas se trata de compuestos de fórmula (III)



40 en la que

45 R¹, R² son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, alcoxilo, cicloalquilo, cicloalcoxilo, arilo, ariloxilo, alcarilo, alcariloxilo, aralquilo o aralcoxilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

R³, R⁴ son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

50 A representa un resto orgánico divalente, que además de C y H puede contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

en la que preferentemente,

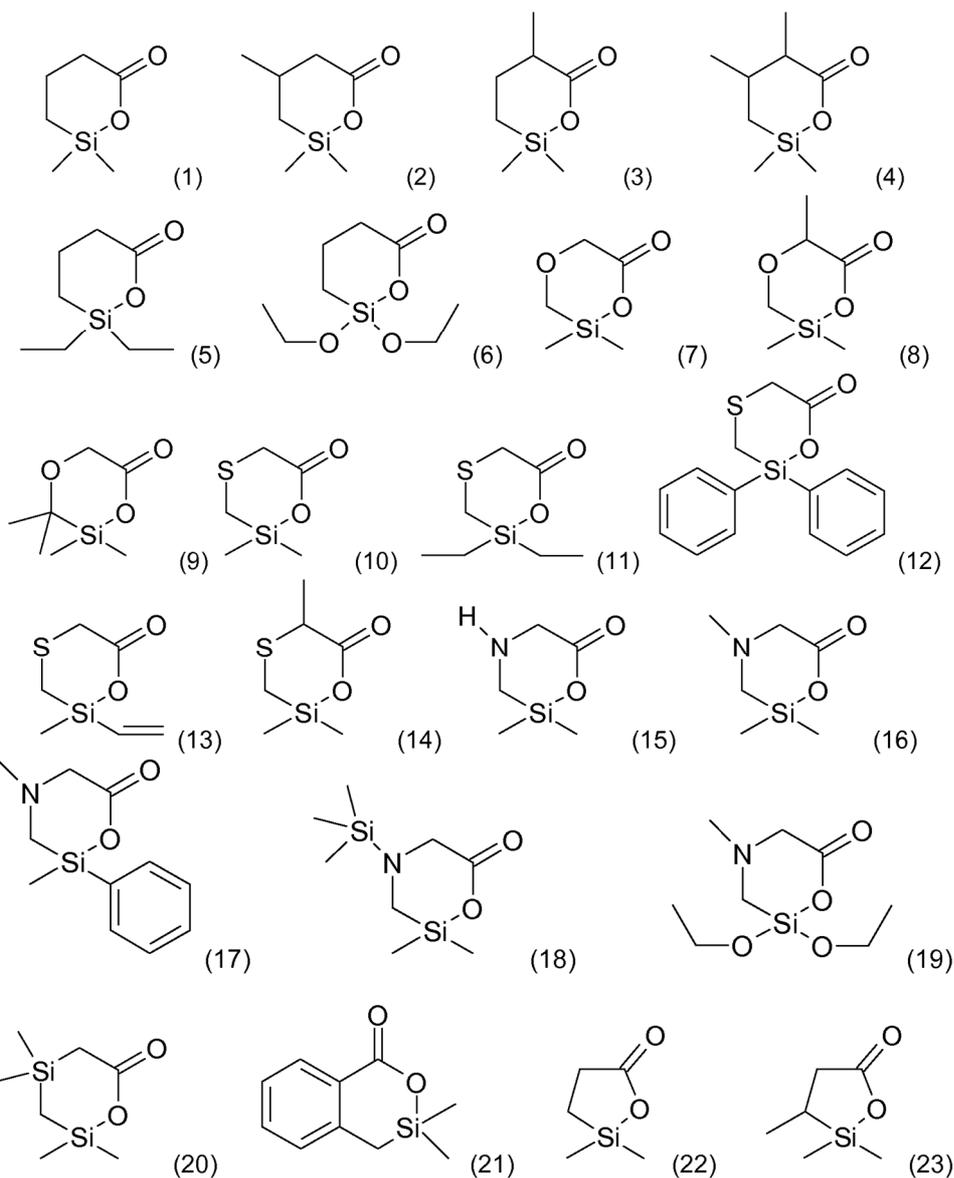
55 R¹, R² son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo (C₁-C₂₄), alcoxilo (C₁-C₂₄), cicloalquilo (C₃-C₂₄), cicloalcoxilo (C₃-C₂₄), arilo (C₆-C₂₄), ariloxilo (C₆-C₂₄), alcarilo (C₆-C₂₄), alcariloxilo (C₆-C₂₄), aralquilo (C₆-C₂₄)

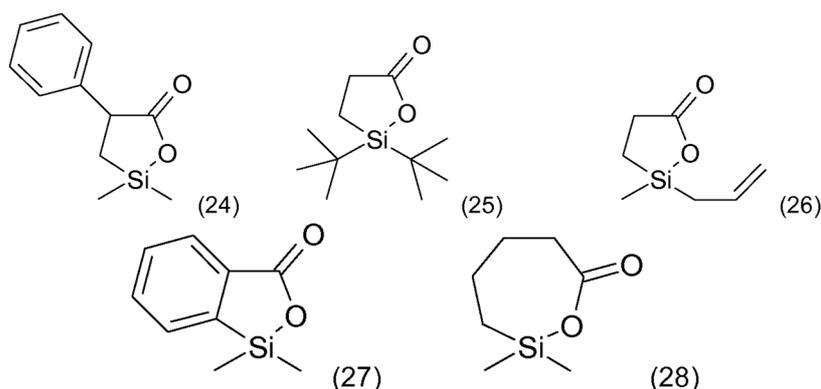
o aralcoxilo (C₆-C₂₄), que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si, y

R³, R⁴ son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo (C₁-C₂₄), cicloalquilo (C₃-C₂₄), arilo (C₆-C₂₄), alcarilo (C₆-C₂₄) o aralquilo (C₆-C₂₄), que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si.

Los ejemplos de compuestos de fórmula (III) son:

2,2-dimetil-1-oxa-2-silaciclohexan-6-ona (1), 2,2,4-trimetil-1-oxa-2-silaciclohexan-6-ona (2), 2,2,5-trimetil-1-oxa-2-silaciclohexan-6-ona (3), 2,2,4,5-tetrametil-1-oxa-2-silaciclohexan-6-ona (4), 2,2-dietil-1-oxa-2-silaciclohexan-6-ona (5), 2,2-dietoxi-1-oxa-2-silaciclohexan-6-ona (6), 2,2-dimetil-1,4-dioxa-2-silaciclohexan-6-ona (7), 2,2,5-trimetil-1,4-dioxa-2-silaciclohexan-6-ona (8), 2,2,3,3-tetrametil-1,4-dioxa-2-silaciclohexan-6-ona (9), 2,2-dimetil-1-oxa-4-tia-2-silaciclohexan-6-ona (10), 2,2-dietil-1-oxa-4-tia-2-silaciclohexan-6-ona (11), 2,2-difenil-1-oxa-4-tia-2-silaciclohexan-6-ona (12), 2-metil-2-etenil-1-oxa-4-tia-2-silaciclohexan-6-ona (13), 2,2,5-trimetil-1-oxa-4-tia-2-silaciclohexan-6-ona (14), 2,2-dimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexan-6-ona (15), 2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexan-6-ona (16), 2,4-dimetil-2-fenil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexan-6-ona (17), 2,2-dimetil-4-trimetilsilil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexan-6-ona (18), 2,2-dietoxi-4-metil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexan-6-ona (19), 2,2,4,4-tetrametil-1-oxa-2,4-disilaciclohexan-6-ona (20), 3,4-dihidro-3,3-dimetil-1*H*-2,3-benzoxasilin-1-ona (21), 2,2-dimetil-1-oxa-2-silaciclopentan-5-ona (22), 2,2,3-trimetil-1-oxa-2-silaciclopentan-5-ona (23), 2,2-dimetil-4-fenil-1-oxa-2-silaciclopentan-5-ona (24), 2,2-di(*tert*-butil)-1-oxa-2-silaciclopentan-5-ona (25), 2-metil-2-(2-propen-1-il)-1-oxa-2-silaciclopentan-5-ona (26), 1,1-dimetil-2,1-benzoxasilol-3(1*H*)-ona (27), 2,2-dimetil-1-oxa-2-silacicloheptan-7-ona (28).



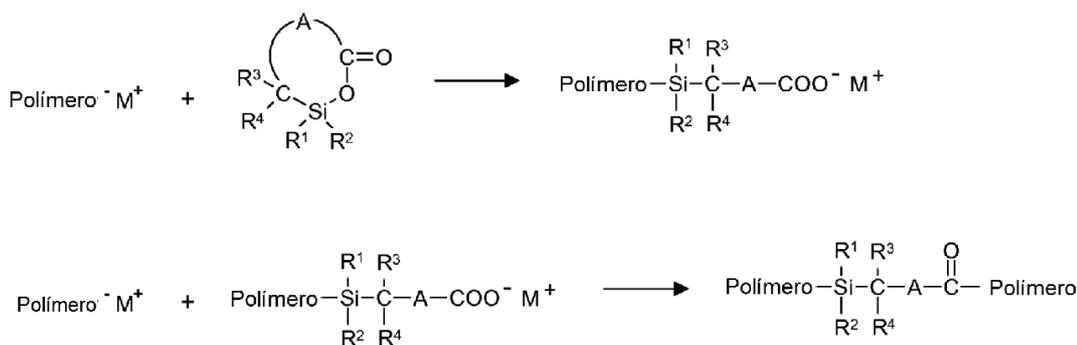


5 Las síntesis de las silalactonas de este tipo se describen por ejemplo en el documento US 2.635.109; M. Wieber, M. Schmidt, *Chemische Berichte* 1963, 96 (10), 2822-5; J.M. Wolcott, F.K. Cartledge, *Journal of Organic Chemistry* 1974, 39 (16), 2420-4; M.P. Sibi, J.W. Christensen, *Tetrahedron Letters* 1995, 36 (35), 6213-6; T. Linker, M. Maurer, F. Rebien, *Tetrahedron Letters* 1996, 37 (46), 8363-6; M. Shindo *et al.*, *Angewandte Chemie, International Edition* 2004, 43 (1), 104-6.

10 Se determinó que los polímeros con grupos terminales funcionalizados de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante reacción de extremos de cadena polimérica reactivos con silalactonas y eventualmente protonación posterior del grupo terminal carboxilato preparado a este respecto para dar grupo terminal carboxilo.

15 Por consiguiente es también objeto de la invención el uso de silalactonas como reactivos de funcionalización para la preparación de los polímeros con grupos terminales funcionalizados de acuerdo con la invención con grupos terminales de fórmula (I) o (II).

20 En la reacción de polímeros, que presentan extremos de cadena polimérica nucleófilos muy reactivos, con compuestos de fórmula (III) puede realizarse la unión de las cadenas poliméricas no sólo en el átomo de Si del reactivo de funcionalización, sino que puede producirse adicionalmente una unión en el átomo de C de carbonilo. Esto conduce a un acoplamiento lineal de las cadenas poliméricas (esquema 1). En este caso se encuentra una mezcla polimérica. Los polímeros con extremos de cadena polimérica muy reactivos son por ejemplo homopolímeros y copolímeros de dieno que se preparan por medio de polimerización aniónica o con catalizadores de coordinación.



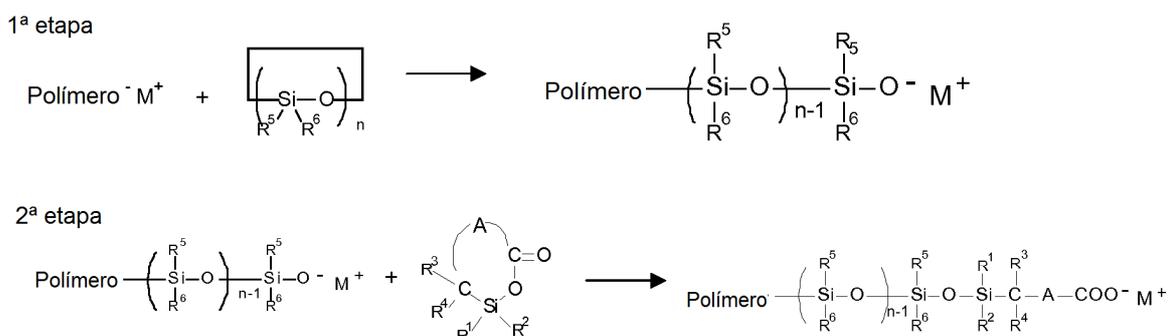
Polímero⁻ : cadena polimérica con extremo de cadena reactivo

M⁺ : contraion, por ejemplo Li⁺

Esquema 1

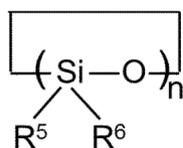
25 Las reacciones de acoplamiento de este tipo pueden desearse en algunos casos para aumentar la polidispersidad y de esta manera influir en las propiedades reológicas de los polímeros, tales como viscosidad Mooney y el flujo en frío. En otros casos puede ser ventajoso suprimir la reacción acoplamiento para obtener un número lo más alto posible de extremos de cadena polimérica funcionalizados, lo que debería repercutir positivamente en las propiedades dinámico-mecánicas de los vulcanizados que contienen estos polímeros.

Se encontró sorprendentemente que puede impedirse la reacción de acoplamiento según el esquema 1 casi completamente (<5 % en peso con respecto a la cantidad total de polímero) cuando se hacen reaccionar polímeros que presentan extremos de cadena polimérica nucleófilos muy reactivos en una primera etapa con un reactivo que conduce a polímeros con grupos terminales silanol o silanolato y en una segunda etapa estos polímeros con grupos terminales silanol o silanolato pueden reaccionar con compuestos de fórmula (III) (esquema 2). Igualmente es posible ajustar de manera dirigida un grado de acoplamiento deseado, no haciéndose reaccionar en la primera etapa todos los extremos de cadena polimérica nucleófilos muy reactivos con un reactivo que conduce a polímeros con grupos terminales silanol o silanolato.



Esquema 2

Los reactivos de este tipo que se usan en la primera etapa pueden conducir directa o indirectamente (por ejemplo a través de una hidrólisis posterior de grupos Si-Cl) a grupos terminales silanol o silanolato. Sin embargo se prefieren reactivos que dan como resultado grupos terminales silanolato en reacción directa. Se prefieren muy especialmente ciclosiloxanos de fórmula (IV),



(IV)

n = 3-6

en la que R⁵, R⁶ en el esquema 2 y en la fórmula (IV) son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si.

Se prefieren hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano así como mezclas de ciclosiloxanos de distinto tamaño de anillo.

Los productos intermedios que pueden obtenerse en el esquema 2 pueden aislarse con procedimientos conocidos por el experto.

Los polímeros con grupos terminales funcionalizados de acuerdo con la invención presentan preferentemente pesos molares promedio (promedio en número, M_n) 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.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de los polímeros con grupos terminales funcionalizados de acuerdo con la invención, según lo cual se añaden uno o varios compuestos de fórmula (III), como sustancia pura, solución o suspensión, a polímeros con extremos de cadena polimérica reactivos. La adición se realiza preferentemente tras finalizar la polimerización; si embargo puede realizarse también antes de la conversión completa de monómeros. La reacción de compuestos de fórmula (III) con polímeros con extremos de

cadena polimérica reactivos se realiza a las temperaturas usadas habitualmente para la polimerización. Los tiempos de reacción para la reacción de compuestos de fórmula (III) con los extremos de cadena polimérica reactivos pueden encontrarse entre algunos minutos y varias horas.

5 La cantidad de estos compuestos puede seleccionarse de modo que todos los extremos de cadena polimérica reactivos reaccionen con compuestos de fórmula (III) o pueda usarse un déficit de estos compuestos. Las cantidades usadas de los compuestos de fórmula (III) pueden cubrir un amplio intervalo. Las cantidades preferentes se encuentran en un intervalo del 0,005 % al 2 % en peso, de manera especialmente preferente en un intervalo del 0,01 % al 1 % en peso, con respecto a la cantidad de polímero.

10 Otro objeto de la invención es la reacción de polímeros con extremos de cadena carbaniónicos (obtenidos a partir de la polimerización aniónica o de la polimerización con catalizadores de coordinación) en primer lugar con ciclosiloxanos de fórmula (IV) y en una siguiente etapa la reacción de los polímeros con silanolato terminal obtenidos a partir de la primera etapa con compuestos de fórmula (III) para dar polímeros con carboxilato terminal. Los
15 ciclosiloxanos de fórmula (IV) pueden usarse puros o como mezcla de distintos ciclosiloxanos. La cantidad de los ciclosiloxanos puede seleccionarse de modo que reaccionen todos los extremos de cadena polimérica reactivos con ciclosiloxanos de fórmula (IV), o puede usarse un déficit de estos compuestos. Las cantidades usadas de los ciclosiloxanos de fórmula (IV) pueden cubrir un amplio intervalo. Las cantidades preferentes se encuentran en un intervalo del 0,002 % al 4 % en peso, de manera especialmente preferente en un intervalo del 0,005 % al 2 % en peso, con respecto a la cantidad de polímero. La cantidad de compuestos de fórmula (III) de la siguiente etapa se
20 selecciona idealmente de modo que todos los extremos de cadena polimérica carbaniónicos eventualmente existente y todos los extremos de cadena polimérica con silanolato terminal reaccionen con compuestos de fórmula (III). La proporción molar preferente de silalactona con respecto a ciclosiloxano es de 20:1 a 1:1, prefiriéndose especialmente una proporción molar de silalactona con respecto a ciclosiloxano de 10:1 a 1:1, prefiriéndose muy
25 especialmente una proporción molar de 3:1 a 1:1.

Adicionalmente a compuestos de fórmula (III) y ciclosiloxanos de fórmula (IV) pueden usarse también los reactivos, típicos para la polimerización aniónica de dieno, para la reacción con los extremos de cadena polimérica reactivos. Los ejemplos de tales reactivos de acoplamiento son tetracloruro de silicio, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano,
30 tetracloruro de estaño, dicloruro de dibutilestaño, tetraalcoxisilanos, etilenglicoldiglicidiléter, 1,2,4-tris(clorometil)benceno. Tales reactivos de acoplamiento pueden añadirse antes de los compuestos de fórmula (III), junto con éstos o después de éstos.

Tras la adición de compuestos de fórmula (III) y eventualmente de reactivos de acoplamiento se añaden antes o durante el procesamiento de los polímeros con carboxilato terminal que contienen silano de acuerdo con la invención preferentemente los antioxidantes habituales, tales como fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, fosfitos, tioéter. Además pueden añadirse los aceites diluyentes habituales, usados para cauchos de dieno, tales como aceites de DAE (*Distillate Aromatic Extract*), de TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extract*), de MES (*Mild Extraction Solvates*), de RAE (*Residual Aromatic Extract*), de TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*), aceites nafténicos y aceites nafténicos pesados. Es posible también la adición de cargas, tales como hollín y ácido silícico, cauchos y coadyuvantes de caucho.

La separación del disolvente del proceso de polimerización puede realizarse según los procedimientos habituales, tales como destilación, destilación estabilizadora con vapor de agua o aplicación de vacío, eventualmente a
45 temperatura superior.

Otro objeto de la invención es el uso de los polímeros con grupos terminales funcionalizados de acuerdo con la invención para la preparación de composiciones de caucho vulcanizables.

50 Preferentemente, estas composiciones de caucho vulcanizables presentan otros cauchos, cargas, productos químicos de caucho, coadyuvantes de procesamiento y aceites diluyentes.

Los cauchos adicionales son por ejemplo caucho natural así como cauchos sintéticos. Siempre que estén presentes, su cantidad se encuentra habitualmente en el intervalo del 0,5 % al 95 % en peso, preferentemente en el intervalo del 10 % al 80 % en peso, con respecto a la cantidad de polímero total en la mezcla. La cantidad de cauchos añadidos adicionalmente depende de nuevo del respectivo fin de uso de las mezclas de acuerdo con la invención. Los ejemplos de tales cauchos sintéticos son BR (polibutadieno), copolímeros de acrilato de alquilo, IR (poliisopreno), E-SBR (copolímeros de estireno-butadieno preparados mediante polimerización en emulsión), S-SBR (copolímeros de estireno-butadieno preparados mediante polimerización en solución), NR (copolímeros de isobutileno-isopreno), NBR (copolímeros de butadieno-acrilonitrilo), HNBR (caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado), EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno) así como mezclas de estos cauchos. Para la fabricación de neumáticos de vehículos son interesantes en particular caucho natural, E-SBR así como S-SBR con una temperatura de transición vítrea superior a -60 °C, caucho de polibutadieno con alto contenido de cis (> 90 %), que se preparó con catalizadores a base de Ni, Co, Ti o Nd, así como caucho de polibutadieno con un contenido de vinilo de hasta el 80 % así como sus mezclas.

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

Pueden mencionarse a modo de ejemplo:

- 5 - ácidos silícicos altamente dispersos, preparados por ejemplo mediante precipitación de soluciones de silicatos o hidrólisis por llama de haluros de silicio con superficies específicas de 5-1000, preferentemente 20-400 m²/g (superficie BET) y con tamaños de partícula primaria de 10-400 nm. Los ácidos silícicos pueden encontrarse eventualmente como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti;
- 10 - silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicato 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;
- 15 - silicatos naturales, tales como caolín, montmorillonita y otros ácidos silícicos que existen en la naturaleza;
- fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esteras, cordones) o microesferas de vidrio;
- óxidos metálicos, tales como óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio;
- 20 - carbonatos metálicos, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de cinc;
- hidróxidos metálicos, tales como por ejemplo hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio;
- sulfatos metálicos, tales como sulfato de calcio, sulfato de bario;
- 25 - hollines: los hollines que van a usarse a este respecto son hollines preparados según el procedimiento de hollín de lámpara, procedimiento de canal, procedimiento de horno, procedimiento de hollín de gas, procedimiento térmico, procedimiento de hollín de acetileno o procedimiento de arco eléctrico y tienen superficies BET de 9 - 200 m²/g, por ejemplo hollines 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 u hollines según la norma ASTM N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 y N990;
- 30 - geles de caucho, en particular aquéllos a base de BR, E-SBR y/o policloropreno con tamaños de partícula de 5 a 1000 nm.
- 35

Preferentemente se usan como cargas ácidos silícicos altamente dispersos y/u hollines.

40 Las cargas mencionadas pueden usarse solas o en mezcla. En una forma de realización especialmente preferente, las composiciones de caucho contienen como cargas una mezcla de cargas claras, tales como ácidos silícicos altamente dispersos, y hollines, encontrándose la proporción de mezcla de cargas claras con respecto a hollines a de 0,01:1 a 50:1, preferentemente de 0,05:1 a 20:1.

45 Las cargas se usan según esto en cantidades en el intervalo de 10 a 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho. Preferentemente se usan cantidades en un intervalo de 20 a 200 partes en peso.

50 En otra forma de realización de la invención, las composiciones de caucho contienen aún coadyuvantes de caucho, que por ejemplo mejoran las propiedades de procesamiento de las composiciones de caucho, sirven para la reticulación de las composiciones de caucho, mejoran las propiedades físicas de los vulcanizados preparados a partir de las composiciones de caucho de acuerdo con la invención para sus fin de uso especial, mejoran la interacción entre caucho y carga o sirven para la unión del caucho a la carga.

55 Los coadyuvantes de caucho son por ejemplo agentes de reticulación, tales como por ejemplo azufre o compuestos que proporcionan azufre, así como aceleradores de reacción, antioxidantes, estabilizadores térmicos, agentes fotoprotectores, agentes protectores frente a ozono, coadyuvantes de procesamiento, ablandadores, agentes de pegajosidad, agentes expansores, colorantes, pigmentos, ceras, diluyentes, ácidos orgánicas, silanos, agentes retardadores, óxidos metálicos, aceites diluyentes, tales como por ejemplo aceites de DAE (*Distillate Aromatic Extract*), de TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extract*), de MES (*Mild Extraction Solvates*), de RAE (*Residual Aromatic Extract*), de TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*), aceites nafténicos y aceites nafténicos pesados así como activadores.

60

La cantidad total de coadyuvantes de caucho se encuentra en el intervalo de 1 a 300 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de caucho total. Preferentemente se usan cantidades en un intervalo de 5 a 150 partes en peso de coadyuvantes de caucho.

65

La preparación de las composiciones de caucho vulcanizables puede realizarse en un procedimiento de una sola etapa o en un procedimiento de múltiples etapas, prefiriéndose de 2 a 3 etapas de mezclado. Así puede realizarse, por ejemplo, la adición de azufre y aceleradores en una etapa de mezclado separada por ejemplo sobre un rodillo, prefiriéndose temperaturas en el intervalo de 30 °C a 90 °C. Preferentemente se realiza la adición de azufre y aceleradores en la última etapa de mezclado.

Las unidades adecuadas para la preparación de las composiciones de caucho vulcanizables son por ejemplo laminadoras, amasadoras, mezcladoras internas o prensas extrusoras mezcladoras.

Por consiguiente, otro objeto de la invención son composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros con grupos terminales funcionalizados con grupos terminales de fórmula (I) o (II).

Otro objeto de la invención es el uso de las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con la invención para la preparación de vulcanizados de caucho, en particular para la fabricación de neumáticos, en particular bandas de rodadura, que presenten una resistencia a la rodadura especialmente baja con alta resistencia al deslizamiento en húmedo y resistencia a la abrasión.

Las composiciones de caucho vulcanizables de acuerdo con la invención son adecuadas también para la fabricación de cuerpos moldeados, por ejemplo para la fabricación de cubiertas de cables, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, suelas de zapato, anillos de obturación y elementos de amortiguación.

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

Ejemplos

Ejemplo 1: síntesis de copolímero de estireno-butadieno, no funcionalizado (ejemplo comparativo)

Un reactor de 20 l inertizado se rellenó con 8,5 kg de hexano, 1185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 8,6 mmol de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano así como 11,3 mmol de butil-litio y se calentó el contenido hasta 60 °C. Se polimerizó con agitación durante 25 minutos a 60 °C. A continuación se añadieron 11,3 mmol de alcohol cetílico para detener los extremos de cadena polimérica aniónicos, se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3 g de Irganox® 1520 (2,4-bis(octiltioetil)-6-metilfenol) y se separó el disolvente mediante destilación estabilizadora con vapor de agua. Los grumos de caucho se secaron a 65 °C a vacío.

Ejemplo 2: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con silanolato terminal mediante reacción con ciclosiloxano (ejemplo comparativo)

Se procedió tal como en el ejemplo 1. En lugar del alcohol cetílico se añadió sin embargo una cantidad equimolar con respecto a butil-litio de hexametilciclotrisiloxano (como solución en ciclohexano) y el contenido del reactor se calentó a continuación durante otros 20 minutos hasta 60 °C.

Ejemplo 3: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con carboxilo terminal que contiene silano mediante reacción con ciclosiloxano y a continuación silalactona (de acuerdo con la invención)

Se procedió tal como en el ejemplo 2. 20 minutos tras la adición del hexametilciclotrisiloxano se añadió adicionalmente una cantidad equimolar con respecto a butil-litio y hexametilciclotrisiloxano de 2,2-dimetil-1-oxa-4-tia-2-silaciclohexan-6-ona (como solución en tolueno) y se calentó durante otros 20 minutos hasta 60 °C.

Ejemplo 4: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con carboxilo terminal que contiene silano con grupo amino terciario en la parte inicial de la cadena mediante reacción con ciclosiloxano y a continuación silalactona (de acuerdo con la invención)

Se procedió tal como en el ejemplo 3. Antes de adición del butil-litio se añadió sin embargo una cantidad equimolar con respecto a butil-litio de pirrolidina.

Ejemplo 5: síntesis de copolímero de estireno-butadieno con hidroxilo terminal que contiene silano mediante reacción con 1-oxa-2-silacicloalcano (ejemplo comparativo)

Se procedió tal como en el ejemplo 2. En lugar del hexametilciclotrisiloxano se añadió sin embargo una cantidad equimolar con respecto a butil-litio de 2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexano (como solución en hexano).

Las propiedades de polímero de los copolímeros de estireno-butadieno de los ejemplos 1-5 están resumidas en la tabla 1. A partir de la tabla 1 es evidente que los polímeros con carboxilo terminal que contienen silano de acuerdo con la invención de los ejemplos 3 y 4 con el mismo nivel de peso molecular y polidispersidad que los polímeros de los ejemplos comparativos 1, 2 y 5 presentan viscosidades Mooney claramente más altas y valores de flujo en frío

claramente reducidos. Son ventajosos los valores de flujo en frío bajos, dado que los correspondientes cauchos tienen durante el almacenamiento una tendencia a fluir más baja y por consiguiente una estabilidad de forma mejorada.

5 Ejemplos 6 a-e: composiciones de caucho

Se prepararon composiciones de caucho para bandas de rodadura que contenían los copolímeros de estireno-butadieno de los ejemplos 1-5. Las partes constituyentes están enumeradas en la tabla 2. Las composiciones de caucho (sin azufre y aceleradores) se prepararon en una amasadora de 1,5 l. Las partes constituyentes azufre y aceleradores se añadieron mezclando a continuación sobre un rodillo a 40 °C.

10

Tabla 1: propiedades de los copolímeros de estireno-butadieno de los ejemplos 1-5

SSBR del ejemplo	Reactivo de funcionalización	Contenido en vinilo ^{a)} [% en peso]	Contenido en estireno ^{a)} [% en peso]	Tg ^{b)} [°C]	M _n ^{c)} [kg/mol]	M _w / M _n ^{e)}	ML1+4 ^{d)} [ME]	Flujo en frío ^{e)} [mg/min]
1 (comparación)	-	51,5	20,9	-23	244	1,10	42	21
2 (comparación)	hexametil-ciclotrisiloxano	50,6	21,3	-24	239	1,10	41	21
3 (de acuerdo con la invención)	1. hexametil-ciclotrisiloxano 2. silalactona	50,7	21,0	-24	246	1,09	79	0
4 (de acuerdo con la invención)	1. hexametil-ciclotrisiloxano 2. silalactona	49,9	21,9	-24	183	1,22	56	9
5 (comparación)	1-oxa-2-silacicloalcano	50,9	21,5	-23	220	1,15	37	25

a) determinación del contenido en vinilo y estireno por medio de FTIR
b) determinación de la temperatura de transición vítrea por medio de DSC
c) determinación de la masa molar M_n y de la polidispersidad M_w/M_n por medio de CPG (calibrado con PS)
d) determinación de la viscosidad Mooney a 100 °C
e) determinación del flujo en frío a 50 °C

Tabla 2: Partes constituyentes de las composiciones de caucho para bandas de rodadura (indicaciones en phr: partes en peso por 100 partes en peso de caucho)

	Ejemplo comparativo 6a	Ejemplo comparativo 6b	Ejemplo de acuerdo con la invención 6c	Ejemplo de acuerdo con la invención 6d	Ejemplo comparativo 6e
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 1	70	0	0	0	0
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 2	0	70	0	0	0
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 3	0	0	70	0	0
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 4	0	0	0	70	0
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 5	0	0	0	0	70
Polibutadieno con alto contenido en cis (BUNA™ CB24 de Lanxess Deutschland GmbH)	30	30	30	30	30
Ácido silícico (Ultrasil® 7000)	90	90	90	90	90
Hollin (Vulcan® J/N 375)	7	7	7	7	7
Aceite de TDAE (Mvatec 500)	36,3	36,3	36,3	36,3	36,3
Coadyuvante de procesamiento (Aflux 37)	3	3	3	3	3
Ácido esteárico (Edenor C 18 98-100)	1	1	1	1	1
Agente antienviejecimiento (Vulkanox® 4020/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2	2
Agente antienviejecimiento (Vulkanox® HS/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2	2
Óxido de cinc (blanco de cinc tipo sello rojo)	3	3	3	3	3
Cera (Antilux 654)	2	2	2	2	2
Silano (Si 69® de Evonik)	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Difenilguanidina (Rhenogran DPG-80)	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
Sulfenamida (Vulkacit® NZ/EGC de Lanxess Deutschland GmbH)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Azufre (azufre molido 90/95 Chancel)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Sulfonamida (Vulkalent® E/C)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Ejemplos 7 a-e: propiedades de vulcanizado

5 Las composiciones de caucho para bandas de rodadura de los ejemplos 6a-e según la tabla 2 se vulcanizaron durante 20 minutos a 160 °C. Las propiedades de los correspondientes vulcanizados están expuestas en la tabla 3 como ejemplos 7a-e. Las propiedades de vulcanizado de la muestra vulcanizada del ejemplo comparativo 7a con el copolímero de estireno-butadieno no funcionalizado están dotadas del índice 100. Todos los valores mayores de 100 en la tabla 3 significan una correspondiente mejora porcentual de la respectiva propiedad de prueba.

Tabla 3: propiedades de vulcanizado

	Ejemplo comparativo 7a	Ejemplo comparativo 7b	Ejemplo de acuerdo con la invención 7c	Ejemplo de acuerdo con la invención 7d	Ejemplo comparativo 7e
Copolímero de estireno-butadieno en el vulcanizado:					
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 1	X				
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 2		X			
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 3			X		
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 4				X	
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5					X
Propiedades de vulcanizado:					
tan δ a 0 °C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	100	112	125	125	115
tan δ a 60 °C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	100	110	143	145	117
Máximo de tan δ (barrido de amplitud MTS a 1 Hz, 60 °C)	100	115	134	139	117
ΔG^* (G^* @0,5% - G^* @15% de barrido de amplitud MTS) [MPa]	100	159	254	255	189
Elasticidad de rebote a 60 °C [%]	100	113	118	121	114
Desgaste (DIN 53516) [mm ³]	100	119	135	130	113

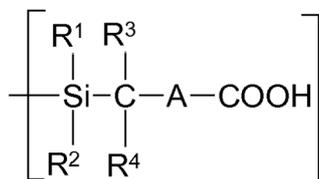
5 La elasticidad de rebote a 60 °C, la amortiguación dinámica $\tan \delta$ a 60 °C, el máximo de $\tan \delta$ en el barrido de amplitud así como la diferencia de modulo ΔG^* entre extensión baja y alta en el barrido de amplitud son indicadores de la resistencia a la rodadura en el neumático. Tal como es evidente a partir de la tabla 3, los vulcanizados de los ejemplos 7c y 7d de acuerdo con la invención se caracterizan por mejoras especialmente altas de estas propiedades relevantes de la resistencia a la rodadura.

10 La amortiguación dinámica $\tan \delta$ a 0 °C es un indicador de la resistencia al deslizamiento en húmedo del neumático. Tal como es evidente a partir de la tabla 3, los vulcanizados de los ejemplos 7c y 7d de acuerdo con la invención se caracterizan por mejoras especialmente altas de esta propiedad relevante del deslizamiento en húmedo.

El desgaste de acuerdo con la norma DIN es un indicador de la resistencia al desgaste de la banda de rodadura. Tal como es evidente a partir de la tabla 3, los vulcanizados de los ejemplos 7c y 7d de acuerdo con la invención se caracterizan por mejoras especialmente altas de esta propiedad.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros con grupos terminales funcionalizados, **caracterizados por que** los polímeros en el extremo de la cadena polimérica presentan un grupo carboxilo que contiene silano de fórmula (I)



(I)

5

en la que

10 R^1, R^2 son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, alcoxilo, cicloalquilo, cicloalcoxilo, arilo, ariloxilo, alcarilo, alcariloxilo, aralquilo o aralcoxilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

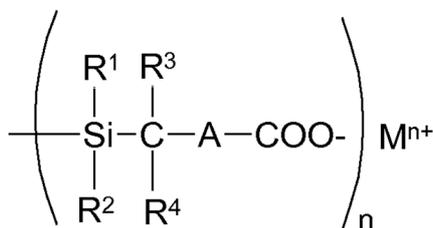
R^3, R^4 son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

15 A representa un resto orgánico divalente, que además de C y H puede contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

caracterizados por que en el caso de los polímeros se trata de polímeros de dieno, preferentemente polibutadieno o poliisopreno, o copolímeros de dieno que pueden obtenerse mediante copolimerización de dienos con monómeros vinilaromáticos, preferentemente copolímero de butadieno-isopreno, copolímero de butadieno-estireno, copolímero de isopreno-estireno o terpolímero de butadieno-isopreno-estireno.

20

2. Polímeros con grupos terminales funcionalizados según la reivindicación 1, **caracterizados por que** los grupos terminales de los polímeros se encuentran como carboxilatos de fórmula (II)



(II)

25 en la que

R^1, R^2 son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, alcoxilo, cicloalquilo, cicloalcoxilo, arilo, ariloxilo, alcarilo, alcariloxilo, aralquilo o aralcoxilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

30 R^3, R^4 son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

A representa un resto orgánico divalente, que además de C y H puede contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

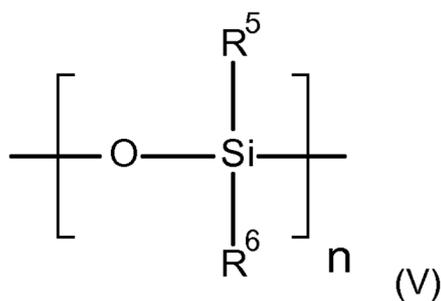
n es un número entero de 1 a 4,

35 M es un metal o un semimetal de valencia 1 a 4, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Sn, Si, Zr, V, Mo o W,

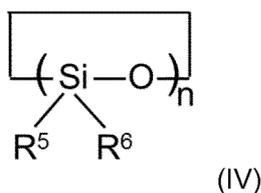
caracterizados por que en el caso de los polímeros se trata de polímeros de dieno, preferentemente polibutadieno o poliisopreno, o copolímeros de dieno que pueden obtenerse mediante copolimerización de dienos con monómeros vinilaromáticos, preferentemente copolímero de butadieno-isopreno, copolímero de butadieno-estireno, copolímero de isopreno-estireno o terpolímero de butadieno-isopreno-estireno.

40

3. Polímeros con grupos terminales funcionalizados según las reivindicaciones 1 o 2, que contienen adicionalmente uno o varios elementos estructurales divalentes de fórmula (V),



preferentemente derivados de ciclosiloxanos, de manera especialmente preferente de ciclosiloxanos de fórmula (IV)



$$n = 3-6$$

5

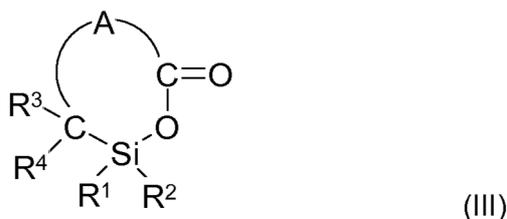
en la que R^5 , R^6 en la fórmula (IV) son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si, y de manera muy especialmente preferente son hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano o dodecametilciclohexasiloxano.

10

4. Polímeros con grupos terminales funcionalizados según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** el polímero puede obtenerse mediante reacción de extremos de cadena polimérica reactivos con uno o varios reactivos de funcionalización en forma de silalactonas.

15

5. Polímeros con grupos terminales funcionalizados según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** en el caso de las silalactonas se trata de compuestos de fórmula (III)



20

en la que

R^1 , R^2 son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, alcoxilo, cicloalquilo, cicloalcoxilo, arilo, ariloxilo, alcarilo, alcariloxilo, aralquilo o aralcoxilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

25

R^3 , R^4 son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si,

A representa un resto orgánico divalente, que además de C y H puede contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si.

30

6. Polímeros con grupos terminales funcionalizados según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** los polímeros presentan pesos molares promedio (promedio en número, M_n) de 10.000 a 2.000.000 g/mol, preferentemente de 100.000 a 1.000.000 g/mol.

35

7. Polímeros con grupos terminales funcionalizados según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados por que** los polímeros presentan temperaturas de transición vítrea de -110°C a $+20^\circ\text{C}$, preferentemente de -110°C a 0°C .

8. Uso de silalactonas para la preparación de polímeros con grupos terminales funcionalizados según una de las reivindicaciones 1 a 7.

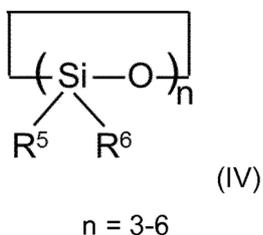
5 9. Procedimiento para la preparación de polímeros con grupos terminales funcionalizados según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** se añaden una o varias silalactonas a polímeros con extremos de cadena polimérica reactivos.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** la adición de las silalactonas se realiza tras finalizar la polimerización.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado por que** se usa un exceso o una cantidad estequiométrica o un déficit de silalactonas con respecto a la cantidad de polímero.

15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado por que** la cantidad de silalactonas asciende a del 0,005 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 1 % en peso, con respecto a la cantidad de polímero.

20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado por que** tras la polimerización y antes de la adición de las silalactonas se usan ciclosiloxanos de fórmula (IV)



25 en la que R⁵, R⁶ en la fórmula (IV) son iguales o distintos y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferentemente O, N, S o Si, prefiriéndose hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano o dodecametilciclohexasiloxano.

30 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** la cantidad de ciclosiloxanos de fórmula (IV) se encuentra en un intervalo del 0,002 % al 4 % en peso, preferentemente en un intervalo del 0,005 % al 2 % en peso, con respecto a la cantidad de polímero.

15. Procedimiento según las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado por que** la proporción de silalactona con respecto a ciclosiloxano asciende a de 20:1 a 1:1, preferentemente de 10:1 a 1:1, de manera especialmente preferente de 3:1 a 1:1.

35 16. Uso de polímeros con grupos terminales funcionalizados según una de las reivindicaciones anteriores para la preparación de composiciones de caucho vulcanizables.

17. Composiciones de caucho vulcanizables que contienen

- 40 a) polímeros con grupos terminales funcionalizados según una de las reivindicaciones 1 - 8 así como
 b) agentes protectores contra el envejecimiento, aceites, cargas, cauchos y/u otros coadyuvantes de caucho.

45 18. Uso de las composiciones de caucho vulcanizables según la reivindicación 17 para la preparación de cuerpos moldeados, en particular cubiertas de cables, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos, suelas de zapato, anillos de obturación, elementos de amortiguación o neumáticos, en particular bandas de rodadura.

19. Cuerpos moldeados, en particular neumáticos, que pueden obtenerse según la reivindicación 18.