

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 999**

51 Int. Cl.:

**C08L 83/04** (2006.01)  
**B60C 1/00** (2006.01)  
**C08F 8/00** (2006.01)  
**C08L 9/00** (2006.01)  
**C08L 9/06** (2006.01)  
**C08L 101/10** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2011 PCT/EP2011/069910**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12065907**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2011 E 11781547 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2640785**

54 Título: **Polímeros terminados con trialkilsililoxi**

30 Prioridad:

**16.11.2010 EP 10191344**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEINHAUSER, NORBERT**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 655 999 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 con trialkilsiloxi

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros funcionalizados con grupos terminales. 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 en 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 permite una unión física o química de estos extremos de cadena 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 terminales 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.

40 Para este fin se han desarrollado numerosos procedimientos para la modificación de grupos terminales. Por ejemplo se describe en el documento EP 0 180 141 A1 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 EP 0 864 606 A1. Una serie de otros posibles reactivos de funcionalización se menciona en el documento US 4.417.029.

50 En particular silanos 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 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 US 3.244.664, US 4.185.042, EP 0 890 580 A1.

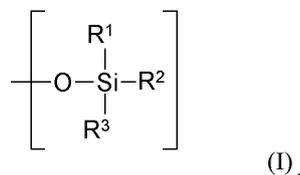
55 Muchos de los reactivos de funcionalización mencionados presentan sin embargo inconvenientes, tales como por ejemplo mala solubilidad en el disolvente de procedimiento, alta toxicidad o alta volatilidad, lo que puede conducir a la contaminación del disolvente reconducido. Además, muchos de estos reactivos de funcionalización pueden reaccionar con más de un extremo de cadena polimérica aniónico, lo que conduce a reacciones de acoplamiento con frecuencia perturbadoras y que van a controlarse difícilmente. Esto se aplica sobre todo para los silanos mencionados. Éstos tienen además el inconveniente adicional de que durante la reacción de estos silanos con el extremo de cadena polimérica aniónico se separan componentes tales como haluros o grupos alcoxi, haciéndose reaccionar estos últimos fácilmente para dar alcoholes. Los haluros favorecen la corrosión; los alcoholes pueden conducir a la impurificación del disolvente de procedimiento. Otro inconveniente con el uso de silanos como reactivos de funcionalización consiste en que los polímeros terminados con siloxano obtenidos a partir de esto pueden acoplarse tras la funcionalización a través de los grupos Si-OR en los extremos de cadena de polímero (o bien a través de los grupos Si-OH tras hidrólisis de los grupos Si-OR) con formación de enlaces Si-O-Si, lo que

conduce a un aumento de la viscosidad indeseado de los cauchos durante el procesamiento y el almacenamiento. Se han descrito muchos procedimientos para la reducción de este aumento de la viscosidad con polímeros terminados con siloxano, como la adición de reactivos estabilizadores a base de ácido y haluros de ácido (documento EP 0 801 078 A1), adición de siloxano (documento EP 1 198 506 B1), adición de alcoholes de cadena larga (documento EP 1 237 934 B1) o adición de reactivos para el control del valor de pH (documento EP 1 726 598).

Los polímeros terminados con hidroxilo, en los que el grupo OH no está unido a Si, sino a C, tienen la ventaja de que no se produce la reacción de acoplamiento descrita anteriormente con formación de enlaces Si-O-Si. Se han descrito distintos procedimientos para la introducción de tales grupos OH unidos a C, tales como por ejemplo el uso de óxido de etileno como reactivo de funcionalización. El óxido de etileno presenta sin embargo el inconveniente de la alta volatilidad y de la fuerte toxicidad. Otros procedimientos, tal como el uso de cetonas, tienen el inconveniente de que además de la reacción deseada para dar el polímero terminado con hidroxilo pueden desarrollarse numerosas reacciones secundarias. Por el contrario reaccionan *tert*-butildimetilsililéteres de  $\omega$ -halo-1-alcóholes, como 3-(*tert*-butildimetilsililo)-1-cloropropano, con sustitución del átomo de halógeno de manera cuantitativa con los extremos de cadena polimérica aniónicos de polidienos y compuestos aromáticos de polivinilo (descritos por ejemplo en el documento US 5.965.681 así como en M. Tohyama, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 3135-3148). Además describe el documento GB 1.004.545 la preparación por radicales de (co)polímeros de estireno (por ejemplo un copolímero de butadieno-estireno) con *t*-butil-peroxitrimetilsilano como iniciador. Los correspondientes polímeros terminados con *tert*-butildimetilsililo pueden reaccionar en una etapa de hidrólisis posterior para dar polímeros terminados con hidroxilo. Es desventajoso en este tipo de funcionalización que el grupo *tert*-butildimetilsililo presente un gran apantallamiento estérico y por consiguiente la hidrólisis del grupo *tert*-butildimetilsililo con respecto al grupo OH requiere condiciones drásticas, tales como tiempo de reacción largo y bajo valor de pH. Los grupos protectores, tales como trimetilsililo, que presentan un apantallamiento estérico más bajo y permiten una hidrólisis más sencilla, no pueden usarse para este tipo de funcionalización, dado que debido al apantallamiento estérico más bajo tiene lugar un ataque de los extremos de cadena polimérica aniónicos en Si.

Por tanto existía el objetivo de facilitar un procedimiento para la preparación de polímeros funcionalizados con grupos terminales, que no presentaran los inconvenientes del estado de la técnica.

Para solucionar este objetivo se propone un procedimiento para la preparación de polímeros funcionalizados con grupos terminales, que presentan en el extremo de cadena polimérica un grupo *trialquilsililo* de fórmula (I)



en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> pueden ser iguales o distintos y representan restos alquilo, cicloalquilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S, Si.

Preferentemente son todos los restos R iguales y están constituidos por sustituyentes *n*-alquilo, se prefieren especialmente grupos metilo.

Preferentemente, los polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención presentan grupos terminales hidroxilo (grupos terminales OH), preparándose éstos mediante hidrólisis de los polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención con grupos terminales de acuerdo con la fórmula (I).

Los polímeros para la preparación de los polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención son polímeros de dieno y copolímeros de dieno que pueden obtenerse mediante copolimerización de dienos con monómeros vinilaromáticos, caracterizados por que el polímero de dieno es un polibutadieno, un copolímero de butadieno-isopreno, un copolímero de butadieno-estireno, un copolímero de isopreno-estireno o un terpolímero de butadieno-isopreno-estireno. 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.

Los iniciadores para la polimerización en solución aniónica son aquéllos a base de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, 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-(*tert*-butildimetilsililo)-1-propil-litio, fenil-litio, 4-butilfenil-litio, 1-naftil-litio, *p*-toluil-litio, litioamidas de aminas secundarias tales como litiopirrolidida, litiopiperidida,

lithiohexametenimida, litiodifenilamida. Estas litoamidas pueden prepararse también *in situ* mediante reacción de un compuesto de organolitio con aminas secundarias. Además pueden usarse también compuestos de organolitio difuncionales y polifuncionales, tales como por ejemplo 1,4-dilitiobutano, dilitiopiperazida. Preferentemente se usan *n*-butil-litio y sec-butil-litio.

Adicionalmente pueden usarse los conocidos *randomizer* y agentes de control para la microestructura del polímero, como 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.

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.

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, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano o 1,4-dimetilciclohexano o hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno o propilbenceno. Estos disolventes pueden usarse individualmente o en combinación. Se prefieren ciclohexano y *n*-hexano. Igualmente es posible la mezcla con disolventes polares.

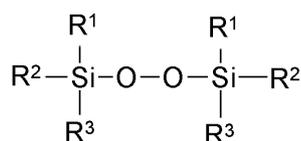
La cantidad de disolvente asciende en el procedimiento de acuerdo con la invención habitualmente a de 100 a 1000 g, preferentemente a de 200 a 700 g, con respecto a 100 g de la cantidad total de monómero usado. Sin embargo es también posible polimerizarse los monómeros usados en ausencia de disolventes.

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 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.

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).

Se determinó sorprendentemente que mediante el uso de uno o varios peróxidos de bis(trialquilsililo) como reactivos de funcionalización pueden prepararse polímeros funcionalizados con grupos terminales, que no presentan los inconvenientes del estado de la técnica. En particular pueden introducirse de esta manera grupos trialquilsililoxi estéricamente poco apantallados y que van a hidrolizarse fácilmente, tal como trimetilsililoxi, en el extremo de cadena polimérica.

En el caso de los peróxidos de bis(trialquilsililo) se trata de compuestos de fórmula general (II)



(II)

en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  pueden ser iguales o distintos y representan restos alquilo, cicloalquilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S, Si.

Preferentemente son todos los restos R iguales y están constituidos por sustituyentes de *n*-alquilo, se prefiere especialmente metilo.

Por consiguiente es también objeto de la invención el uso de peróxidos de bis(trialquilsililo) como reactivos de funcionalización para la preparación de polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención con grupos terminales de fórmula (I) o con grupos terminales hidroxilo.

5 Los polímeros de acuerdo con la invención presentan preferentemente pesos molares promedio (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.

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

15 La cantidad de estos compuestos puede seleccionarse de modo que todos los extremos de cadena polimérica reactivos reaccionen con compuestos de fórmula (II) o pueda usarse una cantidad deficiente de estos compuestos. Las cantidades usadas de los compuestos según la fórmula (II) pueden cubrir un amplio intervalo. Las cantidades preferentes se encuentran entre el 0,005 - 2 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,01 - 1 % en peso, con respecto a la cantidad de polímero.

20 Adicionalmente a compuestos según la fórmula (II) pueden usarse también los reactivos de acoplamiento, típicos para la polimerización aniónica de dieno, para la reacción con los extremos de cadena polimérica reactivos. Ejemplos de tales reactivos de acoplamiento son tetracloruro de silicio, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, tetracloruro de estaño, dicloruro de dibutilestaño, tetraalcoxilanos, etilenglicoldiglicidiléter, 1,2,4-tris(clorometil)benzeno. Tales reactivos de acoplamiento pueden añadirse antes de los compuestos de fórmula (II) junto con éstos o después de éstos.

25 Tras la adición de compuestos de fórmula (II) puede tener lugar antes, durante o tras el procesamiento de los polímeros una etapa de hidrólisis para la disociación de los grupos trialquilsililo en los extremos de cadena polimérica, obteniéndose los correspondientes polímeros con hidroxilo terminal. La disociación del grupo trialquilsililo puede realizarse por ejemplo mediante adición de ácidos minerales o mediante adición de fluoruros a la solución polimérica. Otros procedimientos se han descrito en T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2ª edición 1991, Wiley, New York.

30 Tras realizar la adición de componentes de fórmula (II) y eventualmente de reactivos de acoplamiento se añaden antes o durante el procesamiento de los polímeros con trialquilsililo terminal o de los polímeros con hidroxilo terminal preferentemente los antioxidantes habituales, tales como fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, fosfitos, tioéteres. 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.

35 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 temperatura superior. Esta descripción divulga además el uso de los polímeros funcionalizados con grupos terminales de acuerdo con la invención, concretamente los polímeros terminados con trialquilsililo de acuerdo con la invención o los polímeros terminados con hidroxilo preparados a partir de esto, para la preparación de composiciones de caucho que pueden vulcanizarse.

40 Preferentemente, estas composiciones de caucho que pueden vulcanizarse presentan otros cauchos, cargas, productos químicos de caucho, coadyuvantes de procesamiento y aceites diluyentes.

45 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.

50 A modo de ejemplo están expuestos en el presente documento cauchos de síntesis conocidos por la bibliografía. Éstos comprenden entre otros.

55 BR - polibutadieno

## ES 2 655 999 T3

	ABR -	copolímeros de butadieno/acrilato de alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
	IR -	poliisopreno
5	E-SBR -	copolímeros de estireno-butadieno con contenidos de estireno del 1-60 %, preferentemente del 20-50 % en peso, preparados mediante polimerización en emulsión
	S-SBR -	copolímeros de estireno-butadieno con contenidos de estireno del 1-60, preferentemente del 15-45 % en peso, preparados mediante polimerización en solución
10	IIR -	copolímeros de isobutileno-isopreno
	NBR -	copolímeros de butadieno-acrilonitrilo con contenidos de acrilonitrilo del 5-60, preferentemente del 10-40 % en peso
15	HNBR -	caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado
	EPDM -	terpolímero de etileno-propileno-dieno

20 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.

25 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:

- 30 - 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 m<sup>2</sup>/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;
- 35 - silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicato alcalinotérreo tal como silicato de magnesio o silicato de calcio, con superficies BET de 20-400 m<sup>2</sup>/g y diámetros de partícula primaria de 10-400 nm;
- silicatos naturales, tales como caolín 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;
- 40 - 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;
- 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 -
- 45 200 m<sup>2</sup>/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;
- 50 - geles de caucho, en particular aquéllos a base de BR, E-SBR y/o policloropreno con tamaños de partícula de 5 a 1000 nm.

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

55 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.

60 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. 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 su fin de uso especial, mejoran la interacción entre caucho y carga o sirven para la unión del caucho a la carga.

65

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 orgánicos, 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. 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 de 5 a 150 partes en peso de coadyuvantes de caucho. Esta descripción divulga además un procedimiento para la preparación de las composiciones de caucho de acuerdo con la invención, según lo cual se mezclan al menos un polímero terminado con trialkilsiloxi de acuerdo con la invención o un polímero terminado con hidroxil preparado a partir de esto con eventualmente otros cauchos, cargas y coadyuvantes de caucho en las cantidades mencionadas anteriormente en un aparato mezclador a temperaturas de 20 - 220 °C.

La preparación de las composiciones de caucho que pueden vulcanizarse 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 que pueden vulcanizarse son por ejemplo laminadoras, amasadoras, mezcladoras internas o prensas extrusoras mezcladoras.

Por consiguiente, otro objeto de la invención son composiciones de caucho que pueden vulcanizarse que contienen polímeros funcionalizados con grupos terminales, con grupos terminales de fórmula (I) o grupos terminales hidroxil preparados a partir de esto. Esta descripción divulga además el uso de las composiciones de caucho que pueden vulcanizarse 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 que pueden vulcanizarse 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 1a: síntesis de copolímero de estireno-butadieno (ejemplo de comparación)

Un reactor de 20 l inertizado se rellenó con 8,5 kg de hexano, 1125 g de 1,3-butadieno, 375 g de estireno, 28 mmol de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano así como 10 mmol de butil-litio y se calentó el contenido hasta 70 °C. Se polimerizó con agitación durante 1 h a 70 °C. A continuación se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3 g de Irganox® 1520 (2,4-bis(octiltiometil)-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.

Contenido de vinilo (mediante espectroscopía IR): 51,5 % en peso; contenido de estireno (mediante espectroscopía IR): 24,7 % en peso; temperatura de transición vítrea (DSC): -16 °C; peso molecular promediado en número  $M_n$  (CPG, patrón 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 con trialkilsiloxi (de acuerdo con la invención)

Un reactor de 20 l inertizado se rellenó con 8,5 kg de hexano, 1125 g de 1,3-butadieno, 375 g de estireno, 28 mmol de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano así como 10,5 mmol de butil-litio y se calentó el contenido hasta 70 °C. Se polimerizó con agitación durante 1 h a 70 °C. Después se añadieron 11,6 mmol (2,07 g) de peróxido de bis(trimetilsililo) y el contenido del reactor se calentó durante otros 20 min hasta 70 °C. A continuación se descargó la solución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3 g de Irganox® 1520 y se separó el disolvente mediante destilación estabilizadora con vapor de agua. Los grumos de caucho se secaron a 65 °C a vacío.

Contenido de vinilo (mediante espectroscopía IR): 51,7 % en peso; contenido de estireno (mediante espectroscopía IR): 24,8 % en peso; temperatura de transición vítrea (DSC): -14 °C; peso molecular promediado en número  $M_n$  (CPG, patrón PS): 251 kg/mol;  $M_w/M_n$ : 1,31; viscosidad Mooney (ML1+4 a 100 °C): 77 ME.

Ejemplos 2 a, b: composiciones de caucho

Se prepararon composiciones de caucho para bandas de rodadura que contenían el copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 1a como ejemplo de comparación (composición de caucho 2a), así como el copolímero de estireno-butadieno terminado con trialquilsiloxi de acuerdo con la invención del ejemplo 1b (composición de caucho 2b). Las partes constituyentes están enumeradas en la tabla 1. 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: Partes constituyentes de las composiciones de caucho para bandas de rodadura (indicaciones en phr: partes en peso por 100 partes en peso de caucho)

	<b>Ejemplo de comparación 2a</b>	<b>Ejemplo de acuerdo con la invención 2b</b>
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 1a	70	0
Copolímero de estireno-butadieno terminado con trialquilsiloxi del ejemplo 1b	0	70
Polibutadieno con alto contenido de cis (BUNA™ CB24 de Lanxess Deutschland)	30	30
Ácido silícico (Ultrasil® 7000)	90	90
Hollín (Vulcan® J/N 375)	7	7
Aceite de TDAE (Vivatesc 500)	36,3	36,3
Coadyuvante de procesamiento (Aflux 37)	3	3
Ácido esteárico (Edenor C 18 98-100)	1	1
Agente antienviejecimiento (Vulkanox® 4020/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2
Agente antienviejecimiento (Vulkanox® HS/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2
Óxido de cinc (blanco de cinc tipo sello rojo)	2	2
Cera (Antilux 654)	2	2
Silano (Si 69® de Evonik)	7,2	7,2
Difenilguanidina (Vulkacit® D/C de Lanxess Deutschland GmbH)	2,2	2,2
Sulfenamida (Vulkacit® NZ/EGC de Lanxess Deutschland GmbH)	1,6	1,6
Azufre (azufre molido 90/95 Chancel)	1,6	1,6
Sulfonamida (Vulkalent® E/C)	0,2	0,2

Ejemplos 3 a, b: propiedades de vulcanizado

15 Las composiciones de caucho para bandas de rodadura de los ejemplos 2a y 2b según la tabla 1 se vulcanizaron durante 20 minutos a 160 °C. Las propiedades de los correspondientes vulcanizados están expuestas en la tabla 2 como ejemplos 3a y 3b.

Tabla 2: propiedades de vulcanizado

	<b>Ejemplo de comparación 3a</b>	<b>Ejemplo de acuerdo con la invención 3b</b>
<b>Copolímero de estireno-butadieno en el vulcanizado:</b>		
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 1a	X	
Copolímero de estireno-butadieno terminado con trialquilsiloxi del ejemplo 1b		X
<b>Propiedades de vulcanizado:</b>		
Elasticidad de rebote a 23 °C [%]	28	30,5
Elasticidad de rebote a 60 °C [%]	50,5	53,5
Máximo de tan δ (barrido de amplitud MTS a 1 Hz, 60 °C)	0,193	0,177
tan δ a 0 °C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	0,291	0,321
tan δ a 60 °C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	0,120	0,105

Alargamiento de rotura (probeta S2) [%]	428	448
Tensión de rotura (probeta S2) [MPa]	18,3	20,1
Desgaste (DIN 53516) [mm <sup>3</sup> ]	95	86

5 Para aplicaciones en neumáticos se requiere una baja resistencia a la rodadura, que se proporciona entonces cuando en el vulcanizado se miden un alto valor de 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 es evidente a partir de la tabla 2, el vulcanizado del ejemplo de acuerdo con la invención 3b se caracteriza 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.

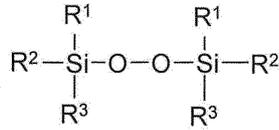
10 Para aplicaciones en neumáticos se requiere además una alta resistencia al deslizamiento en húmedo, que se proporciona entonces cuando el vulcanizado presenta un alto valor de  $\tan \delta$  en la amortiguación dinámica a baja temperatura (0 °C). Tal como es evidente a partir de la tabla 2, el vulcanizado del ejemplo de acuerdo con la invención 3b se caracteriza por un alto valor de  $\tan \delta$  en la amortiguación dinámica a 0 °C.

15 Además es necesario para aplicaciones en neumáticos una alta resistencia al desgaste. Tal como es evidente a partir de la tabla 2, el vulcanizado del ejemplo de acuerdo con la invención 3b se caracteriza por un bajo desgaste de acuerdo con DIN.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polímeros funcionalizados con grupos terminales, **caracterizado por que** se añaden uno o varios peróxidos de bis(trialquilsililo) (reactivos de funcionalización) según la fórmula general (II)

5



(II)

en la que

10  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  pueden ser iguales o distintos y representan restos alquilo, cicloalquilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos tales como O, N, S, Si, como sustancia pura, solución o suspensión a polímeros con extremos de cadena polimérica reactivos, en donde el polímero es un polibutadieno, un copolímero de butadieno-isopreno, un copolímero de butadieno-estireno, un copolímero de isopreno-estireno o un terpolímero de butadieno-isopreno-estireno.

15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la adición de los reactivos de funcionalización se realiza tras la finalización de la polimerización.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa un exceso de reactivos de funcionalización.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usan cantidades estequiométricas o una cantidad deficiente de reactivos de funcionalización.

25 5. Procedimiento según las reivindicaciones 2, 3 o 4, **caracterizado por que** la cantidad de reactivos de funcionalización se encuentra entre el 0,005 - 2 % en peso, preferentemente entre el 0,01 - 1 % en peso, con respecto a la cantidad de polímero con extremos de cadena polimérica reactivos.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, **caracterizado por que** se añaden reactivos de acoplamiento, en donde se seleccionan éstos de tetracloruro de silicio, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, tetracloruro de estaño, dicloruro de dibutilestaño, tetraalcoxisilanos, etilenglicoldiglicidiléter o 1,2,4-tris(clorometil)benceno, para la reacción con los extremos de cadena polimérica reactivos.