

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 380**

51 Int. Cl.:

C07D 319/06 (2006.01)
C08C 19/20 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01)
C08F 8/36 (2006.01)
C08F 8/40 (2006.01)
C07D 317/34 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2014 PCT/EP2014/073417**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15067532**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2014 E 14796007 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 3066088**

54 Título: **Azida de carbonato cíclico**

30 Prioridad:

07.11.2013 EP 13191971

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2018

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

**BEEK, WALDO JOSEPH ELISABETH y
TALMA, AUKE GERARDUS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 659 380 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

Azida de carbonato cíclico

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de azida que tienen una funcionalidad de carbonato cíclico. La invención también se refiere a su uso para la modificación de polímeros.

- 5 Se sabe que los polímeros tales como los elastómeros son muy apolares. Esta apolaridad limita la absorción de compuestos polares, como las cargas, y limita la resistencia al hinchamiento en compuestos apolares como los aceites y los combustibles.

10 La modificación de polímeros para mejorar la interacción polímero-carga se realiza actualmente durante la reacción de polimerización construyendo monómeros funcionalizados. Un inconveniente de esta modificación in situ es que los grupos funcionales que están presentes durante la polimerización afectan a todo el sistema de polimerización, lo que conduce a diferentes pesos moleculares y contenidos de ramificaciones en comparación con los polímeros complementarios no funcionalizados. Otro inconveniente de este enfoque in situ es que no se puede cambiar el contenido de la funcionalidad.

15 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la modificación de un polímero mediante un proceso ex situ, es decir, después de la preparación del polímero deseado. Esto permite la modificación de un espectro más amplio de polímeros y diferentes niveles de modificación. Esto dará a los mezcladores más grados de libertad para seleccionar los materiales de su elección y optimizar el contenido de funcionalidad a sus necesidades.

20 La modificación de polímeros con azidas funcionalizadas se conoce por el documento US 4.352.938. Este documento describe la modificación de polímeros con un epoxi-azidoformiato con el fin de mejorar la unión entre el polímero y un sustrato.

25 Una desventaja de las funcionalidades epoxi es su mala interacción con las superficies polares; por ejemplo, de cargas y sustratos. Para la fabricación de compuestos para la banda de rodadura para camiones basados en caucho natural epoxi modificado (ENR), se requieren valores de modificación de > 25% o incluso 50% de epóxido. Otra desventaja de los epoxis es su tendencia a la autopolimerización, que conduce a estructuras rígidas.

Además, las resinas epoxifuncionales se endurecen convencionalmente con aminas, que tienen tendencia a reaccionar con más de un grupo epoxi, incluso en el caso de las monoaminas, lo que conduce a una reticulación prematura. Además, los enlaces cruzados de epoxiamina son bastante inflexibles.

30 En los denominados neumáticos verdes (neumáticos de etiqueta de categoría A), se utiliza sílice como carga de refuerzo para mejorar propiedades como el agarre sobre mojado y la resistencia a la rodadura para obtener un bajo consumo de combustible, baja generación de ruido y neumáticos seguros duraderos. La interacción entre la carga de sílice y el caucho es crítica. En estas recetas de neumáticos verdes, no se pueden utilizar cauchos epoxidados debido a la dificultad de procesarlos. En cambio, la interacción caucho-sílice se mejora mediante aditivos tales como Si69-bis (trietoxisililpropil)tetrasulfuro: un organosilano bifuncional que contiene azufre. Estos aditivos se añaden durante el mezclado de la sílice con el caucho en cantidades de 5-10 partes por 100 de caucho (phr).

35 Hay varias desventajas reconocidas de este enfoque. En primer lugar, el organosilano reacciona con los grupos hidroxilo en la superficie de la sílice durante la etapa de mezclado mediante una reacción llamada de silanización. Esto conduce a la liberación de compuestos volátiles como el etanol (en el caso de Si69), o incluso metanol (en el caso de otros silanos). En segundo lugar, la alta reactividad entre el organosilano y la superficie de la sílice conduce a problemas de procesamiento durante y después de mezclar la sílice con el caucho. Esto hace que el procesamiento de las mezclas sea tedioso y solo personas muy entrenadas pueden fabricar estas mezclas de neumáticos verdes. Y finalmente, la reacción de silanización es asistida por un acelerador llamado DPG (difenilguanidina), que se considera tóxico porque libera anilina (un carcinógeno del Grupo III) y puede enfrentarse a restricciones de uso en el futuro cercano.

45 Un tipo preferido de polímero para ser usado en neumáticos verdes es SBR (caucho de estireno-butadieno). Hay dos tipos principales de SBR: SBR tipo disolución (s-SBR), un polímero preparado mediante una reacción de polimerización aniónica viva entre estireno y butadieno, y SBR tipo emulsión (e-SBR), un polímero preparado por polimerización vía radicales entre estireno y butadieno.

50 La interacción entre s-SBR y la sílice se puede mejorar construyendo funcionalidades durante la polimerización, lo cual se llama modificación en el reactor. Sin embargo, tales grados de s-SBR modificados no están ampliamente disponibles y accesibles. Una desventaja adicional de esta modificación en el reactor de s-SBR es que no permite que un mezclador o fabricante de neumáticos diseñe la receta de mezclado de acuerdo con sus necesidades.

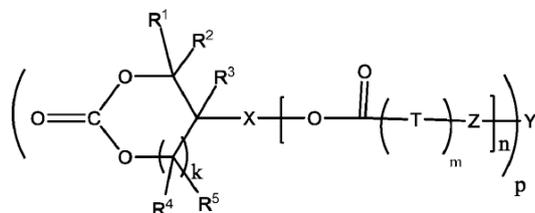
El e-SBR generalmente se considera no modificable en términos de estructura y funcionalidad.

Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para modificar un polímero para

mejorar la interacción polímero-carga mientras permite que un mezclador o un fabricante de neumáticos diseñe la receta de mezclado según sus necesidades y sin la necesidad de silanizar las superficies de sílice.

Un objetivo adicional es proporcionar un método para modificar e-SBR. Estos objetos se logran modificando polímeros con un nuevo compuesto: una azida de carbonato cíclico.

- 5 La presente invención, por lo tanto, se refiere a una azida de carbonato cíclico que tiene una estructura de acuerdo con la siguiente fórmula:



en la que

- 10 R^1 - R^5 son independientemente seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, grupos arilo de C_6 - 20 , aralquilo de C_7 - 36 , y alquilo de C_1 - 30 ; dichos grupos arilo, aralquilo y alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con heteroátomos,

X es un resto hidrocarburo que tiene al menos un átomo de carbono,

T tiene la estructura $-N(R^6)-$ o $-O-$,

- 15 R^6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupos alquilo de C_1 - 20 , opcionalmente sustituidos con heteroátomos

k es 0, 1, ó 2

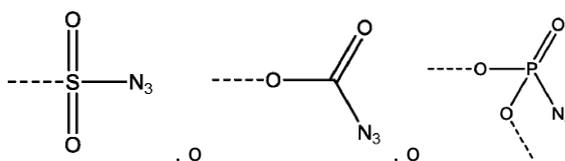
m es 0 ó 1,

n es 0 ó 1,

p es 1 ó 2,

- 20 Z es un resto hidrocarburo alifático o aromático que al menos tiene un átomo de carbono, opcionalmente sustituido con heteroátomos, e

Y es



- 25 La invención también se refiere al uso de esta azida para la modificación de un polímero. Un polímero modificado con esta azida tendrá una mayor polaridad y esto conducirá a una interacción mejorada con grupos polares en cargas como sílice, negro de humo y arcillas. También puede mejorar la compatibilidad de un polímero funcionalizado no polar con polímeros polares como etileno-acetato de vinilo (EVA), caucho de nitrilobutadieno (hidrogenado) y poliamidas (tales como poliamidas de tipo PA66), etc. También puede mejorar la interacción con capas de pintura posteriores e incluso conducen a una mejora en la reología (por ej., flujo de la masa fundida, resistencia en estado fundido) del polímero.

- 35 Al igual que las resinas epoxi-funcionales, los polímeros con funcionalidad de carbonato cíclico también se curan con aminas. Se sabe que los carbonatos cíclicos reaccionan solo con aminas primarias y, por lo tanto, son más selectivos en la reacción con aminas. Una clara ventaja de esto es que durante el procesado de polímeros modificados con aminas curativas hay un mayor tiempo de inducción (inicio del curado) en comparación con los epoxis. Una ventaja adicional es que la reactividad más selectiva de los carbonatos cíclicos conduce a productos de reacción mejor definidos: el producto de reacción no puede reaccionar más, lo que permite una funcionalización selectiva. Además, la reacción con bis- y poliaminas da como resultado la formación de reticulaciones más flexibles en comparación con los puentes epoxi-amina.

En la estructura anterior de la azida de carbonato cíclico, X es lo más preferiblemente un grupo metileno, es decir,

CH₂.

En la estructura anterior de la azida de carbonato cíclico, k es preferiblemente 0 ó 1; lo más preferiblemente 0.

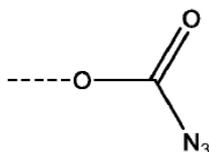
En la estructura de azida de carbonato cíclico, R¹ es lo más preferiblemente hidrógeno.

En la estructura de azida de carbonato cíclico, R² es lo más preferiblemente hidrógeno.

- 5 Si k ≠ 0 y la azida de carbonato cíclico contiene por tanto un grupo R⁴ y un grupo R⁵, estos grupos son lo más preferiblemente hidrógeno.

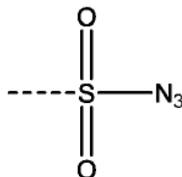
R³ se selecciona preferiblemente de hidrógeno, grupos alquilo y grupos hidroxialquilo (es decir, -C_xH_{2x}OH), más preferiblemente H, -CH₃, -C₂H₅, o -CH₂OH, y lo más preferiblemente H.

En una realización más preferida, p = 1, n = m = 0, e Y es:



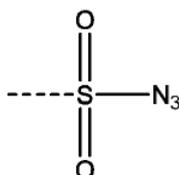
Un ejemplo particularmente preferido de tal compuesto es (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonazida; en donde k = 0, X es CH₂, y R¹ = R² = R³ = H.

En aún otra realización más preferida, p = 1, n = m = 1, T = -N(H)-, Z es un arilo grupo, e Y es



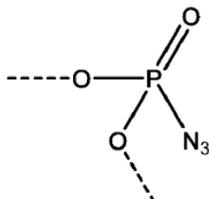
- Un ejemplo particularmente preferido de tal compuesto es 4-(azidosulfonil)fenil ((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil)carbonato; en el cual k = 0, X es CH₂, y R¹ = R² = R³ = H.

En otra realización más preferida, p = 1, n = m = 1, T = -O-, Z es un grupo arilo, e Y es



- Un ejemplo particularmente preferido de tal compuesto es 4-(azidosulfonil)fenil ((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil)carbonato; en el cual k = 0, X es CH₂, y R¹ = R² = R³ = H.

En otra realización, p = 2, n = m = 0, e Y es:



Un ejemplo particularmente preferido de tal compuesto es un compuesto en el que k = 0, X es CH₂, y R¹ = R² = R³ = H.

- En otra realización, k = 1, R¹ = R² = R⁴ = R⁵ = H, y R³ es un grupo alquilo, lo más preferiblemente -C₂H₅.

La azida de carbonato cíclico según la presente invención se puede preparar haciendo reaccionar un diol o triol, por ej. glicerol o 1,2-glicol, con carbonato de dimetilo o dióxido de carbono, seguido de una reacción del producto resultante con i) trifosgeno para formar un cloroformiato y con azida sódica para formar el azidoformiato, ii) trifosgeno para formar el cloroformiato y con azidas que tienen funcionalidades (por ej., aminas) que reaccionan con

cloroformatos, iii) trifosgeno para producir el cloroformiato seguido de reacción con una molécula que tiene una funcionalidad que pueda reaccionar con cloroformatos y tenga una funcionalidad que pueda reaccionar en una etapa posterior para dar una azida, iv) una azida funcionalizada con grupos isocianatos, o v) una molécula funcionalizada con grupos isocianato con una funcionalidad adicional que pueda convertirse en una azida en otra etapa. También son posibles procedimientos inversos donde en primer lugar se prepara la parte azida y en una etapa posterior se produce el carbonato cíclico.

La azida de carbonato cíclico según la presente invención se puede usar para modificar polímeros. La funcionalidad azida reacciona con el polímero, proporcionando de este modo una funcionalidad en la cadena del polímero. Una azida tiene varios modos en los que puede reaccionar con polímeros, dependiendo del tipo de azida y el tipo de polímero. Las azidas generalmente se descomponen térmicamente en dos tipos de nitrenos: singlete (mayoritario) y triplete (minoritario). Una reacción del estado singlete del nitreno con una cadena polimérica totalmente saturada (como EPM) proporciona la inserción de la azida en la cadena polimérica (injerto). La reacción del nitreno singlete y triplete con polímeros insaturados como SBR da como resultado reacciones de adición sobre dobles enlaces carbono-carbono que también conducen al injerto. En polímeros insaturados y polímeros con restos insaturados también se produce una reacción adicional: la inserción de la azida en dobles enlaces antes de la descomposición de la azida en nitrenos. Esta inserción generalmente ocurre a temperaturas más bajas que la temperatura de descomposición de la azida en el nitreno y generalmente se denomina reacción "clic". En general, mediante estas etapas de injerto no se liberan compuestos volátiles distintos al nitrógeno.

La modificación se puede realizar mezclando el polímero y la azida a temperaturas que varían de 100 a 220°C, dependiendo del tipo de azida y polímero utilizado. La mezcla se puede realizar de diferentes maneras, incluido el mezclado en estado fundido, la mezcla en dos molinos de rodillos, extrusión, mezcla en un disolvente común, etc. También es posible mezclar la azida con un polímero formulado, es decir, un polímero ya mezclado con aceites, cargas y otros aditivos opcionales tales como antidegradantes, colorantes, etc.

En una realización preferida, durante la etapa de injerto está presente un antioxidante. El antioxidante ayuda a prevenir la formación prematura de gel. Ejemplos de antioxidantes adecuados son fenoles polinucleares estéricamente impedidos (por ejemplo, Vulkanox® SKF, Vulkanox® OS, Vulkanox® BKF, Irganox® 1010), antioxidantes amínicos (por ej., Flectol® TMQ), antioxidantes basados en difenil-diamina (por ej., Santonox® 6PPO) y fosfitos (p. ej., Weston TNPP). El antioxidante está presente preferiblemente durante la etapa de injerto en una cantidad de 0-5 phr (= partes en peso por cien partes en peso de caucho), más preferiblemente 0,1-3 phr, y lo más preferiblemente 0,5-2,5 phr.

Después de la modificación, el polímero contiene grupos polares que (i) mejoran la interacción con las cargas, (ii) mejoran la resistencia al hinchamiento en disolventes apolares como aceites y combustibles, y/o (iii) son reactivos frente a varios compuestos químicos diferentes, p. ej. di-, tri o poliaminas, di-, tri- o politioles, di-, tri- o polioles y ácidos di-, tri- o poliméricos. La reactividad frente a varios compuestos químicos diferentes permite la reticulación de los polímeros modificados por otros métodos distintos de los procesos convencionales de curado con peróxidos o azufre.

Ejemplos de polímeros que pueden modificarse de esta manera incluyen polímeros de cadenas saturadas tales como poliolefinas como polietileno y polipropileno, copolímeros de etileno-propileno (EPM), elastómeros de poliolefina como copolímeros de etileno-octano (POE), copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR) y copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA); polímeros insaturados como copolímeros de estireno-butadieno (SBR), caucho natural (NR), caucho de isopreno (IR), caucho de polibutadieno (BR), caucho de nitrilo (NBR) y látices de NR, IR y SBR. Otros polímeros que pueden modificarse de esta manera son poliésteres, que incluyen tanto poliésteres saturados como insaturados, por ejemplo, para uso en revestimientos, revestimientos en polvo y resinas termoestables.

Los tipos preferidos de polímero a modificar son s-SBR y e-SBR. El procedimiento de acuerdo con la presente invención permite la modificación posterior al reactor de estos cauchos, una mejor interacción entre estos cauchos y cargas como la sílice, y la reticulación de dichos cauchos con bisaminas.

Como se explicó anteriormente, una buena interacción entre sílice y e-SBR o s-SBR es esencial para el uso de SBR en los llamados "neumáticos verdes", en los que la combinación de sílice y SBR se usa para optimizar las propiedades de los neumáticos como el agarre sobre mojado y la baja resistencia a la rodadura. En la actualidad, tal interacción solo se logra utilizando una solución específica tipo SBR en combinación con sílice que ha sido modificada superficialmente. La presente invención permite ahora el uso de e-SBR y s-SBR estándar con sílice no modificada.

La capacidad de reticular SBR con aminas difuncionales permite la reticulación sin peróxidos o sistemas acelerantes de azufre/azufre y puede realizarse sin compuestos volátiles. La reticulación con aminas de SBR modificado con carbonatos cíclicos se puede realizar usando bis o poliaminas a temperaturas elevadas: 100-180°C. A temperaturas más bajas, la reactividad de aminas frente a los carbonatos cíclicos no es lo suficientemente alta. Durante la reticulación, las bis o poliaminas se incorporan a la red y de ese modo contribuyen a las propiedades mecánicas del polímero reticulado. Otros sistemas de reticulación que son muy similares utilizan funcionalidades tiol, alcohol o

ácido en lugar de aminas. Las reacciones con ácidos y alcoholes son catalizadas por bases. La reacción de carbonatos cíclicos con aminas y tioles se realiza típicamente a temperaturas más bajas que la reacción con alcoholes y ácidos.

Ejemplos

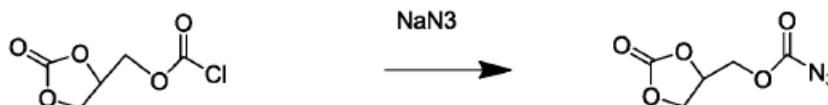
5 Ejemplo 1. Preparación de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonazida

Una mezcla de 26 gramos de trifosgeno y 18 gramos de carbonato de sodio en 70 mL de THF se enfrió a 0°C y se agitó a esta temperatura durante 30 minutos. Después de eso, se añadieron lentamente 20 gramos de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona en 70 mL de THF durante un período de 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La sal formada se eliminó por filtración y el disolvente se eliminó a presión reducida para dar como resultado 27 gramos de un aceite incoloro que técnicamente era (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-carbonocloridato puro.



Se disolvió (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonocloridato (2 g, 11,08 mmol) en 7 mL de acetona y se enfrió a -10°C. A esta solución enfriada se añadió gota a gota en 15 minutos una disolución de 0,791 g de azida sódica en 8 mL de agua. La mezcla se agitó durante 2 horas a una temperatura entre 0 y -10°C. Se formó un sólido blanco.

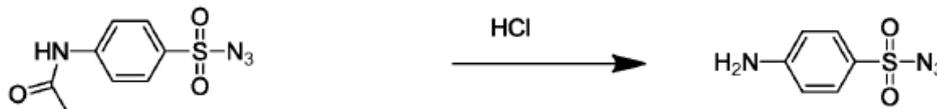
Se añadió agua-hielo (50 g) a la mezcla y el sólido blanco se filtró, se lavó con agua y se secó al aire, produciendo 1 gramo de la azida de carbonato cíclico:



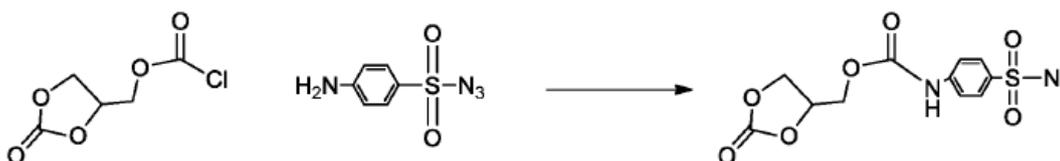
Ejemplo 2

20 Preparación de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil (4-azidosulfonil)fenil)carbamato

Se disolvieron 40,0 g de 4-acetamidobencenosulfonilazida (de Sigma Aldrich) en 160 mL de ácido clorhídrico concentrado. La disolución se agitó y se calentó a 80°C durante un máximo de 30 minutos. La solución transparente se enfrió a temperatura ambiente. A 70°C se formó un precipitado. La mezcla enfriada se añadió a agua-hielo (200 g) para disolver todos los componentes y la disolución resultante se añadió a 1000 gramos de una disolución acuosa de carbonato de sodio al 20%. El producto se extrajo dos veces con 150 mL de diclorometano y los extractos combinados se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron al vacío, y finalmente se secaron al aire para eliminar todos los compuestos volátiles. Esto dio como resultado 30 gramos de 4-aminobencenosulfonilazida sólida:



Se disolvió (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonocloridato (0,50 g) en 5 mL de acetona y se añadió gota a gota a una disolución de 0,549 g de 4-aminobencenosulfonilazida en 5 mL de acetona y 0,438 g de piridina a una temperatura de 5°C. El tiempo de dosificación fue de aproximadamente 10 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente. Una vez terminada la reacción, la mezcla se añadió a 50 mL de agua fría, dando como resultado un precipitado blanco. La mezcla se agitó durante 2 horas y el precipitado se lavó con agua y se secó al aire, produciendo 0,95 g de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil (4-azidosulfonil)fenil)carbamato como un sólido ligeramente rosa:



Ejemplo 3

Modificación de un polímero

Se mezclaron 47 gramos de caucho de estireno-butadieno en emulsión (Buna SE1500, eSBR) y 0,93 gramos de la (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonazida del Ejemplo 1 en un molino de dos rodillos y se mezclaron íntimamente.
 5 Se trataron 47,93 gramos de esta mezcla en un mezclador interno tipo Banbury a 130-160°C para que se produjera el injerto de la azida en el SBR. Durante esta etapa de injerto, se dejó que la temperatura de la mezcla se elevara a 160°C en un tiempo de 15 minutos.

Ejemplo 4

Modificación de un polímero

10 Se mezclaron 47 gramos de caucho de estireno-butadieno en disolución (Buna VSL 4720-0-HN, contenido de estireno 19,5%; contenido de vinilo 47,5%) y 0,94 gramos de la (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonazida del Ejemplo 1 en un molino de dos rodillos y se mezclaron íntimamente. Se trataron 47,94 gramos de esta mezcla en un mezclador interno tipo Banbury a 130°C para que se produjera el injerto de la azida en el SBR. Durante esta etapa de injerto, se dejó que la temperatura de la mezcla se elevara a 160°C en un tiempo de 15 minutos.

15 **Ejemplo 5**

Modificación de un polímero

20 Se mezclaron 47 gramos de caucho de estireno-butadieno en disolución (Buna VSL 4526-0 HM, contenido de estireno 26%; contenido de vinilo 44,5%) y 0,94 gramos de la (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonazida del Ejemplo 1 en un molino de dos rodillos y se mezclaron íntimamente. Se trataron 47,94 gramos de esta mezcla en un mezclador interno tipo Banbury a 130°C para que se produjera el injerto de la azida en el SBR. Durante esta etapa de injerto, se dejó que la temperatura de la mezcla se elevara a 160°C en un tiempo de 15 minutos.

Ejemplo 6

Modificación de un polímero

25 Se mezclaron 47 gramos de caucho de estireno-butadieno en disolución (Buna VPR PBR 4045; contenido de estireno 25,7; contenido de vinilo 22,2%) y 0,94 gramos de la (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonazida del Ejemplo 1 en un molino de dos rodillos y se mezclaron íntimamente. Se trataron 47,94 gramos de esta mezcla en un mezclador interno tipo Banbury a 130°C para que se produjera el injerto de la azida en el SBR. Durante esta etapa de injerto, se dejó que la temperatura de la mezcla se elevara a 160°C en un tiempo de 15 minutos.

Ejemplo 7

30 Reticulación de un polímero eSBR modificado

35 El caucho de eSBR modificado del Ejemplo 3 se reticuló usando bis(hexametileno)triamina. Esta triamina tiene dos grupos amino primarios y un grupo amino secundario. Solo las dos aminas primarias reaccionan con los grupos carbonato cíclico del eSBR modificado y forman reticulaciones. La amina y el caucho modificado se mezclaron y calentaron a una temperatura de 150°C para permitir la reticulación. La reticulación se observó utilizando el reómetro Monsanto MDR 2000E. La Tabla 1 muestra tres experimentos, con diferentes contenidos de amina. El tiempo de reticulación se muestra como el tiempo requerido para una curación del 90% (t90); la densidad de reticulación se muestra como un aumento en el par (ΔS), medido por el reómetro.

Tabla 1

	eSBR			
	No modificado	Modificado	Modificado	Modificado
Contenido de azida (phr)	0	2	2	2
Amina (phr)	1,15	0,57	1,15	2,30
Equivalentes molares	0,5	0,25	0,5	1
Temperatura	150°C	150°C	150°C	150°C
t90 (min)	8	19	17	11
ΔS	0,02	0,14	0,20	0,21

5 La saturación del valor de ΔS en aproximadamente 0,2 Nm indica que sólo se requieren 0,5 equivalentes molares de la amina para completar la reticulación. Esto significa que un mol de la amina reacciona con dos moles de grupos carbonato cíclico. Sin modificación con azidas, no hay reactividad con las aminas, como se puede ver en la primera entrada de la Tabla 1.

Ejemplo 8

Reticulación de un polímero sSBR modificado

10 47 gramos de los cauchos sSBR modificados de los Ejemplos 4, 5 y 6 se reticularon a 170°C utilizando 0,5 equivalentes molares (1,15 phr) de bis(hexametileno)triamina, que se encontró óptimo en el ejemplo 7. La reticulación se observó utilizando el reómetro Monsanto MDR 2000E y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Tipo sSBR del Ejemplo nº	Azida (phr)	t90 (min)	ΔS (Nm)
4	0	24	0,01
4	2	20	0,22
5	2	20	0,19
6	2	23	0,11

15 Todos los tipos de SSBR muestran valores del par incrementados (indicados como ΔS). Todos los tipos de sSBR muestran reticulación por aminas después de la modificación con (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonazida. Una goma de referencia no modificada, que se muestra aquí para Buna VSL 4720, muestra solo un aumento insignificante en ΔS .

Ejemplo 9

Mejora de la interacción carga-caucho

20 Se modificó sSBR Buna VSL 4720-0 HM como se describió en el ejemplo 4, con la presencia adicional de 1 phr de Vulkanox® SKF. Las cantidades se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Etapa 1: modificación	Inv. 1	Comp 1	Comp 2
Buna VSL 4720-0 HM	47	47	47
Azidoformiato cíclico	0,47	0	0
Vulkanox SKF	0,47	0,47	0,47

25 A partir de los cauchos modificados y comparativos, se tomaron muestras y se mezclaron en un mezclador interno tipo Banbury con los componentes en cantidades que se mencionan en la Tabla 4. La sílice (Ultrasil™ 7000 GR) se añadió al caucho en dos porciones separadas a 80°C mientras que permitió que la temperatura aumentara a 130°C durante un máximo de 8 minutos. En el experimento Comparativo 2, se añadió Si69 (ex Evonic).

Tabla 4

Etapa 2: mezclado	Inv. 1	Comp. 1	Comp. 2
Compuesto de la etapa 1 (g)	32	32	32
Ultrasil 7000 GR (g)	12,5	12,7	12,7
Aceite de extracto aromático destilado tratado (Vivatec 500)	3,14	3,17	3,17
Si69 (g)	0,00	0,00	2,15

Después de la adición de la sílice y otros aditivos al SBR, se añadió un paquete curativo a base de azufre y aceleradores de azufre a una parte del caucho cargado con sílice en un molino de dos rodillos. El paquete de curado se muestra en la Tabla 5.

5 Tabla 5

Etapa 3: paquete de curado	Inv. 1	Comp. 1	Comp. 2
Mezcla de la etapa 2 (g)	42	42	42
Azufre insoluble (Crystex™ HS OT10) (g)	0,41	0,42	0,40
n-Ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) (g)	0,55	0,56	0,53
Difenil-guanidina (DPG) (g)	0,00	0,00	0,67
ZnO (g)	0,83	0,83	0,80
Ácido esteárico (g)	0,28	0,28	0,27

La tabla 6 muestra la receta completa.

Tabla 6

	Inv. 1	Comp. 1	Comp. 2
Receta total (phr)			
Buna VSL 4720-0 HM	100	100	100
(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil carbonazida	1	0	0
Vulkanox SKF	1	1	1
Silica Ultrasil 7000	40	40	40
Aceite TDEA	10	10	10
Si69	0	0	6,8
Crystex™ HS OT10 (azufre insoluble)	1,5	1,5	1,5
CBS	2	2	2
DPG	0	0	2,5
ZnO	3	3	3
Ácido esteárico	1	1	1

10 Las formulaciones resultantes se compararon utilizando el denominado ensayo de efecto Payne, tal como se describe en *The Science and Technology of Rubber*, 3ª edición, J.E. Mark, 2005, página 388. Este ensayo mide el efecto Payne de un sistema cargado utilizando una medición viscoelástica dinámica. De acuerdo con este experimento, una muestra de caucho SBR cargada se somete a una tensión de cizallamiento periódica a 100°C y 0,7 Hz. La tensión se varía de 0,3% a 100%. La medición se realiza en un analizador de caucho, un "Visco Elastograph" de Gottfert. Este ensayo mide la relación entre el módulo de elasticidad de la muestra y la tensión sometida a la muestra y, de este modo, evalúa la interacción entre el caucho y la carga midiendo la interacción entre las partículas de la carga. La interacción carga-carga es una buena indicación para la interacción carga-caucho: una alta interacción carga-carga indica una baja interacción de la carga con el caucho y viceversa.

15 La Tabla 7 muestra los resultados del ensayo de Payne en mezclas no curadas, lo que indica que el experimento comparativo 1 muestra un alto módulo de elasticidad (G') a bajos valores de deformación y un desmoronamiento rápido a bajos valores de G' a alta tensión. Este desmoronamiento indica el desmoronamiento de la red de la carga y muestra una fuerte interacción carga-carga y una pobre interacción carga-caucho. El experimento de acuerdo con la

5 invención de la invención muestra un bajo G' a bajos valores de deformación y un desmoronamiento gradual a alta tensión inducida a valores G' mayores que los del experimento comparativo 1. Este experimento prueba que la modificación con una azida de carbonato cíclico de acuerdo con el presente la invención conduce a una menor interacción carga-carga y una mayor interacción entre carga-caucho. Esto se infiere particularmente de los valores de módulo más altos a alta tensión, que indican la presencia de caucho ligado. El caucho ligado es una porción del caucho que se une irreversiblemente a las partículas de la carga.

Tabla 7

Deformación (%)	Módulo de elasticidad (G') en kPa	
	Invención	Comp. 1
0,3	217	606
0,4	227	677
0,6	232	714
0,7	234	731
1,4	234	713
2,8	235	631
4,2	232	530
5,6	230	456
7,0	226	402
11,2	213	289
14,0	203	246
27,9	166	136
41,9	136	101
55,8	114	87
69,8	98	75
83,7	83	65
100,0	71	57

10 Debido a que la interacción carga-caucho de los compuestos curados es de suma importancia para las propiedades finales del neumático, esta interacción también se ha evaluado después del curado de los compuestos a 150°C (véase la Tabla 8). Se pueden extraer las mismas conclusiones que para los compuestos no curados: la interacción carga-caucho es mucho más fuerte en el caso del sSBR modificado con azida de acuerdo con la presente invención.

Tabla 8

Deformación (%)	Módulo de elasticidad (G') en kPa	
	Invención	Comp. 1
0,3	691	1271
0,4	696	1239
0,6	696	1211
0,7	695	1192
1,4	683	1101

2,8	660	1032
4,2	645	1011
5,6	632	989
7,0	620	958
11,2	586	900
14,0	564	850
27,9	487	699
41,9	438	582
55,8	415	502
69,8	385	

5 La mejor interacción carga-caucho da como resultado una mejor dispersión de la carga y una menor interacción carga-carga. Esto se puede observar en la Tabla 9 donde se comparan los datos de curado para los compuestos de la Tabla 6. Estos datos de curado se han registrado usando un analizador de caucho, un "Visco Elastograph" de Gottfert, en condiciones (150°C durante 1 hora) suficientes para la completa reticulación de las mezclas de SBR cargadas con sílice.

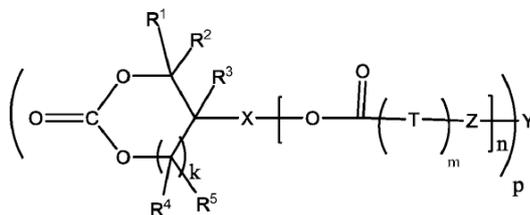
Tabla 9

	Inv.	Comp. 1
M _L (Nm)	0,22	0,39
M _H (Nm)	0,67	1,47
ΔS (Nm)	0,45	1,08
t ₁₀ (min)	4	5
t ₅₀ (min)	14	12
t ₉₀ (min)	44	42
Dureza IRHD	65	76

10 La mejor dispersión de la carga se puede observar por la suavidad del compuesto según lo indicado por el valor M_L: el par mínimo medido a la temperatura de curado y un buen indicador de la viscosidad de la mezcla cargada. Con el mismo contenido de sílice (40 phr), la composición preparada mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tiene una viscosidad menor que la composición comparativa. La mayor viscosidad de la composición comparativa se debe a la llamada floculación: aglomeración de las partículas de sílice dispersadas. Esta
 15 aglomeración conduce a la acumulación de estructuras duras, que aumentan la viscosidad de la mezcla, particularmente a temperaturas elevadas. También se suma a un aumento aparente en la densidad de reticulación, como lo indica el aumento de M_H (par máximo medido en el "Visco Elastograph") e ΔS (= M_H-M_L), y conduce al endurecimiento del elastómero curado. Este endurecimiento del caucho después del curado se mide por la dureza IRHD ("International Rubber Hardness Degrees", ISO 48), que muestra claramente la mayor dureza para el
 20 experimento comparativo 1 de la Tabla 9. La floculación dificulta aún más el procesamiento de la mezcla con sílice, disminuye la vida útil de la mezcla cargada con sílice, y conduce a propiedades mecánicas indeseables e impredecibles del producto final. La mezcla preparada de acuerdo con la presente invención no tiene o solo tiene una floculación marginal debido a la dispersión mejorada de la sílice en el caucho, y debido a la mayor interacción entre el caucho y la sílice, dando como resultado una menor interacción carga-carga.

REIVINDICACIONES

1. Azida de carbonato cíclico que tiene una estructura de acuerdo con la siguiente fórmula:



en la que

5 R¹-R⁵ son independientemente seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, grupos arilo de C₆₋₂₀, aralquilo de C₇₋₃₆, y alquilo de C₁₋₃₀; dichos grupos arilo, aralquilo y alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con heteroátomos,

X es un resto hidrocarburo que tiene al menos un átomo de carbono,

T tiene la estructura -N(R⁶)- or -O-,

10 R⁶ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupos alquilo de C₁₋₂₀, opcionalmente sustituidos con heteroátomos,

k es 0, 1, ó 2,

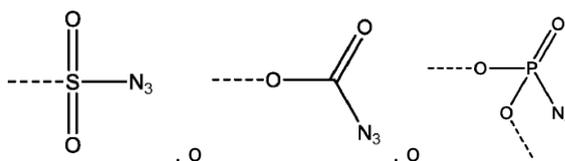
m es 0 ó 1,

n es 0 ó 1,

15 p es 1 ó 2,

Z es un resto hidrocarburo alifático o aromático que al menos tiene un átomo de carbono, opcionalmente sustituido con heteroátomos, e

Y es



20 2. Azida de carbonato cíclico según la reivindicación 1, en la que T tiene la estructura -N(R⁶)-.

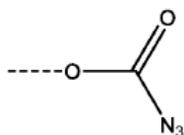
3. Azida de carbonato cíclico según la reivindicación 1, en la que T tiene la estructura -O-.

4. Azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que k = 0.

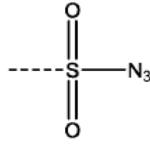
5. Azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que X es CH₂.

25 6. Azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que Z es un grupo arilo.

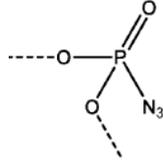
7. Azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que p = 1, n = m = 0 e Y es



30 8. Azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que p = 1, n = m = 1, R³ es H, Z es un grupo arilo, e Y es



9. Azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que $p = 2$, $n = m = 0$, R^3 es H, X es CH_2 , e Y es:



- 5 **10.** Azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 ó 5-9, en la que $k = 1$.
- 11.** Azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que R^1 , R^2 , R^4 y R^5 son hidrógeno.
- 12.** Azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que R^3 es hidrógeno o un grupo hidroxialquilo.
- 10 **13.** Uso de la azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, para la modificación de polímeros.
- 14.** Uso según la reivindicación 13, en el que el polímero es caucho estireno-butadieno tipo emulsión (e-SBR) o caucho estireno-butadieno tipo disolución (s-SBR).
- 15 **15.** Procedimiento para modificar polímeros, en el que la azida de carbonato cíclico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 se injerta en dicho polímero mezclando dicha azida y dicho polímero y calentando la mezcla a una temperatura en el intervalo 100-220°C.
- 16.** Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el polímero es caucho estireno-butadieno tipo emulsión (e-SBR) o caucho estireno-butadieno tipo disolución (s-SBR).
- 17.** Polímero obtenible mediante el procedimiento según la reivindicación 15 ó 16.
- 20 **18.** Composición de polímero, que comprende el polímero según la reivindicación 17 y sílice.
- 19.** Uso del polímero según la reivindicación 17 o de la composición de polímero según la reivindicación 18, para la producción de neumáticos.