(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 707 375**

(51) Int. CI.:

C09C 1/56 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
B29B 7/74 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2011 E 17170135 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3235880**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de partículas de carga funcionalizadas con polímero**

(30) Prioridad:

24.11.2010 DE 102010060780

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2019

(73) Titular/es:

CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Vahrenwalder Strasse 9
30165 Hannover, DE

(72) Inventor/es:

HERZOG, KATHARINA;
RECKER, CARLA;
MÜLLER, LENA;
VANA, PHILLIPP y
SPRINGER, BJÖRN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Procedimiento para la producción de partículas de carga funcionalizadas con polímero

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de partículas de hollín funcionalizadas con polímero.

Las propiedades físicas de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos dependen considerablemente de la fortaleza, así como de la estructura y las propiedades de la interfase entre los componentes contenidos. Para el refuerzo de la interacción entre fase polimérica y de carga, en la mayor parte de los casos se efectúa el empleo de reactivos de acoplamiento. En este caso se trata frecuentemente de alquil-, alcoxi- o halogenosilanos, que están capacitados para establecer un enlace covalente en la superficie de la carga en el transcurso de la vulcanización, o bien del endurecimiento del sistema polimérico. Este procedimiento convencional adolece del inconveniente de que, a menudo, se obtiene únicamente una densidad de acoplamiento reducida. De este modo tampoco es posible una manipulación selectiva de la interfase entre matriz polimérica y superficie de carga, o lo es solo de manera limitada. El proceso de "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer" (RAFT) es un método prometedor para la puesta en práctica de polimerizaciones radicalarias de manera controlada. La conexión estructural del polímero en la superficie se puede controlar mediante la selección y la estructura química de los denominados agentes RAFT. En este caso, de manera habitual, los centros funcionales del agente RAFT permanecen directamente en la superficie durante la polimerización (carga de grupos Z, véase la Fig.1 y la Fig 1a). Por consiguiente, los denominados grupos R permanecen en el polímero y pueden conducir a la funcionalización específica, aunque de manera limitada estructuralmente debido al empleo del agente RAFT.

La conexión de la superficie de la carga se efectúa habitualmente a través de sustituyentes sililo acoplables, frecuentemente denominados grupos Z, (como por ejemplo -Si(OAlk)$_3$, -SiAlk(OAlk)$_2$ o -SiAlk$_2$(OAlk)) en los correspondientes agentes RAFT. La producción de estos agentes RAFT sustituidos con silano y la posibilidad de reticulación de los grupos silano individuales de cadenas poliméricas terminadas con silano se describe en la solicitud de patente sin examinar DE 10 2007 000 833. Sin embargo, la producción de agentes RAFT sustituidos con silano era ya previamente conocida por la persona competente, a modo de ejemplo por D.H. Nguyen, P.Vana, Polymers for Advances Technologies, 2006, 17, 625 o por L. Barner, T.P. Davis, M.H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, Macromol. Rapid Commun., 2007, 28, 539. También el anclaje de reactivos RAFT a través del grupo sililo acoplable se describe en diversas publicaciones, a modo de ejemplo en C.H. Liu, C.Y. Pan, Polymer, 2007, 48, 3679 o en Y.L. Zhao, S. Perrier, Macromolecules, 2006, 39, 8603. Los procedimientos convencionales incluyen la dotación de polímeros con grupos terminales que presentan comportamiento reactivo frente a la superficie de carga y, por consiguiente, permiten una conexión covalente o de otro tipo en la superficie de la carga en el transcurso del proceso de mezclado o vulcanización. En el documento US 6,998,452 se describe, a modo de ejemplo, un reactivo RAFT que dispone de un grupo Z dotado de un sustituyente sililo acoplable. El grupo Z es la funcionalidad que estabiliza el intermedio radicalario tras adición de una cadena polimérica. Este método de polimerización se denomina injerto-a-carga. En este caso son desventajosas las bajas densidades de injerto y una cierta inestabilidad, ya que el grupo tiocarboniltio del agente de control está implicado en la conexión con la carga. Además, debido a la localización del grupo RAFT en la superficie de la carga ya no es posible una modificación ulterior del segundo extremo de polímero libre. Además, en esta carga, los impedimentos estéricos entre las cadenas crecientes y las cadenas unidas a la superficie adquieren influencia en medida creciente, ya que las cadenas reactivas se deben difundir en primer lugar mediante la capa polimérica unida superficialmente para reaccionar con el grupo RAFT funcional. Por Q. Yang, L. Wang, W. D. Xiang, J. F. Zhou, Q. H. Tan, Polymer 2007, 48, 3444 es ya conocida la posibilidad de polimerización RAFT de partículas de hollín. Sin embargo, en este caso se emplea otro mecanismo de anclaje, con lo cual es necesaria una fuerte y costosa modificación de superficie de hollín. Ésta se lleva a cabo en varios pasos, y es realizable de manera preparativa solo en cantidades menores. Por lo tanto, la invención tomaba como base la tarea de poner a disposición un procedimiento para la producción de partículas de hollín funcionalizadas con polímero, de lo que resultan ventajas, en especial respecto a

- densidad de injerto elevada;
- estabilidad química mejorada;
- modificabilidad posterior, y
- influencia selectiva de la capa límite entre fase sólida y matriz polimérica,

y de este modo se pueden impedir los inconvenientes citados anteriormente. En el caso de mezclado de las partículas de carga funcionalizadas con polímero producidas según la invención en una mezcla de caucho, tras la reticulación debe ser identificable una mejora de la interacción carga-polímero y propiedades de mezcla claramente optimizadas de este modo.

Esta tarea se soluciona mediante un procedimiento para la producción de partículas de carga funcionalizadas con polímero, estando caracterizado el procedimiento mediante al menos uno de los siguientes pasos de procedimiento:

- conexión de un agente de control Diels-Alder para la polimerización radicalaria controlada en la superficie de una partícula de carga, estando conectado el grupo R del agente RAFT a la superficie de una partícula de carga a través de un grupo R1, siendo R1 al menos una funcionalidad con reactividad Diels-Alder, tratándose de partículas de hollín en el caso de las partículas de carga, y seleccionándose el agente de control para la polimerización radicalaria controlada a partir del grupo de tritiocarbonatos, y
- subsiguiente polimerización radicalaria controlada de monómeros con ayuda del agente de control, que está unido a la partícula de carga.

Por consiguiente, la conexión de agentes RAFT Diels-Alder se efectúa según el anterior procedimiento a través del grupo R y, por lo tanto, la subsiguiente polimerización RAFT se efectúa desde la superficie de carga sólida. En este documento, el concepto agente RAFT se emplea como sinónimo del concepto “agente de control para la polimerización radicalaria controlada“. Sorprendentemente se descubrió que el establecimiento del grupo Diels-Alder en el grupo R saliente del agente RAFT (carga de grupos R, véase la Fig. 2) tiene las siguientes ventajas: el centro reactivo para la adición de macrorradicales se elimina de la superficie en el transcurso de la polimerización. En relación con el anclaje a través del grupo Z, esto implica un impedimento estérico reducido entre cadenas crecientes y ancladas en la superficie y, por consiguiente, un grado de ocupación más elevado. Esto es significativo sobre todo para monómeros difíciles de controlar, como 1,3-dienos. Una vez concluida la polimerización radicalaria de manera controlada, el grupo funcional del agente RAFT se encuentra en el extremo de cadena libre que no está anclado a la superficie de la carga. Esto abre vías para la modificación posterior de la carga funcionalizada. El hecho de que el anclaje del polímero no se efectúe a través del grupo RAFT, en contrapartida a la carga de grupos Z, implica además una estabilidad elevada del producto final. El anclaje del agente RAFT a la superficie de la carga se efectúa cuantitativamente y, por lo tanto, se puede controlar a través de las pesadas. De este modo se pueden producir partículas de carga modificadas, o bien funcionalizadas, con las más diversas densidades de carga, que presentan las citadas ventajas.

En el caso de la carga se trata de hollín.

Como agente RAFT se selecciona la clase de tritiocarbonatos (= sales de ácido tritiocarbónico), ya que éstos se pueden sintetizar fácilmente y se conserva un tiol como grupo funcional incluso en el caso de destrucción del grupo RAFT (véase la Fig. 3). En este caso se deben mencionar especialmente tritiocarbonato de propil-(fenilmetilo) (PPT) y tritiocarbonato de propil-((trimetoxisilan)etil-fenilmetilo) (PPTS) y tritiocarbonato de 1,6-hexil-di((trimetoxisilanetil-fenilmetilo) (HDPS) y tritiocarbonato de bis(1-feniletilo) (BPETC). A continuación se describe la producción de agentes RAFT individuales preferentes:

Producción de tritiocarbonato de bis(1-feniletilo) (BPETC)

Se agita durante 20 minutos a temperatura ambiente una mezcla de sulfuro de carbono (1,90 g; 0,025 moles) y carbonato de cesio (8,14 g; 0,025 moles) en *N,N*-dimetilacetamida (20 ml). Se produce una coloración roja intensiva de la mezcla de reacción. Se efectúa la adición lenta de 1-bromo-etilbenceno (4,62 g; 0,025 moles) en *N,N*-dimetilacetamida (5 ml). La disolución de reacción se agita 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se traslada a agua helada (150 ml). La fase acuosa se seca extrae con acetato de etilo (3 veces 50 ml). Las fases orgánicas reunidas se secan sobre sulfato sódico, y el disolvente se elimina en alto vacío. El producto deseado se obtiene como aceite amarillento (7,79 g) en un rendimiento de un 98 %.

Producción de tritiocarbonato de propil-(fenilmetilo) (PPT)

A una disolución de propanotiol (3,00 g; 0,039 moles) en cloroformo (200 ml) se efectúa la adición lenta de trietilamina (4,78 g; 0,047 moles). La mezcla de reacción se agita durante una hora a temperatura ambiente. A continuación se efectúa la adición de sulfuro de carbono (7,50; 0,098 moles) y se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante dos horas más. A continuación se efectúa la adición de bromuro de bencilo (8,08 g; 0,047 moles) y se agita la disolución de reacción a temperatura ambiente durante 24 horas. Se efectúa la adición de ácido clorhídrico al 10 % (200 ml). Se separa la fase orgánica y se lava con agua (3 veces 100 ml). Se secan las fases orgánicas reunidas sobre sulfato sódico y se elimina el disolvente en alto vacío. El producto deseado se obtiene como aceite amarillento (9,36 g) en un rendimiento de un 98 %.

Producción de 2-bromopropionato de furfurilo (no según la invención)

A una disolución de 2-furilmetilmetanol helada (5,10 g; 0,052 moles) en 70 ml de cloroformo se añade trietilamina (5,26 g; 0,052 moles). Después se efectúa la adición lenta de bromuro de 2-bromopropionilo (9,93 g; 0,046 moles) en 10 ml de cloroformo. Se agita la mezcla de reacción durante 24 h a RT. Para la elaboración se lava la mezcla de reacción con agua (1 vez 80 ml), ácido sulfúrico al 10 % (1 vez 80 ml) y disolución saturada de $NaHCO_3$ (2 veces 50 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se concentra por evaporación y se seca en alto vacío. El rendimiento asciende a un 67 %.

Producción de 2-bromopropanotioato de furfurilo (no según la invención)

El procedimiento sintético es análogo a la prescripción de reacción de 2-bromopropionato de furfurilo, pero se emplea 2-furilmetanotiol (5,94 g, 0,052 moles) en lugar de 2-furilmetanol.

Producción de (propil)-tritiocarbonato sódico:

A una disolución de propanotiol helada (4,00 g; 0,053 moles) en 50 ml de tetrahidrofurano se efectúa la adición de disolución de hidróxido sódico al 50 %. Después se efectúa la adición lenta de CS_2 (4,00 g; 0,053 moles). En este caso se debe asegurar que la temperatura no sobrepase 10ºC. La mezcla de reacción se agita durante 24 h a temperatura ambiente y se recristaliza a partir de hexano. El rendimiento asciende a un 64 %.

Producción de propil-(furfurilpropanotioato)-tritiocarbonato

A una disolución de 2-bromopropionato de furfurilo (1,49 g; 0,0064 moles) en DMSO (25 ml) se añade una disolución de (propil)-tritiocarbonato sódico (1,12 g; 0,0064 moles) en 10 ml de DMSO. La mezcla de reacción se agita a RT durante 48 h y después se lava con dietiléter (3 veces 20 ml). Las fases orgánicas reunidas se lavan con agua y se secan sobre sulfato sódico. Se evapora el disolvene en alto vacío y se obtiene el producto con un rendimiento de un 72 %.

La conexión del agente RAFT en la superficie de las partículas de carga se efectúa en la carga hollín a través de una reacción de Diels-Alder (véase la Fig. 4, 5 y 6).

El anclaje bajo utilización de la reacción de Diels-Alder y la configuración estructural del agente RAFT implican las siguientes ventajas:

1) la conexión se efectúa sin la formación de productos secundarios, y se puede llevar a cabo bajo condiciones de reacción suaves.

2) No se requieren otros aditivos (tampoco en cantidades catalíticas).

3) La inmovilización se puede llevar a cabo en una estrategia de síntesis de una, o bien dos etapas. También es posible que la inmovilización se efectúe a través de una esterificación de Steglich.

4) La inmovilización no se efectúa cuantitativamente. Sin embargo, la densidad de carga se puede controlar a través del tiempo de reacción y de la temperatura, y verificar, en caso dado, por medio de análisis elemental.

5) Debido a la configuración estructural del agente RAFT, una vez concluida la polimerización la cadena de polímero se puede disociar en el enlace de éster, o bien tioéster, para posibilitar un análisis respecto a peso molecular y distribución de pesos moleculares.

La inmovilización se efectúa a través del grupo R, con lo que resultan las siguientes ventajas:

1) el centro reactivo para la adición de macrorradicales se elimina de la superficie en el transcurso de la polimerización. En relación con el anclaje a través del grupo Z, esto implica un impedimento estérico reducido entre cadenas crecientes y ancladas en la superficie y, por consiguiente, un grado de ocupación más elevado.

2) Una vez concluida la polimerización radicalaria controlada, el grupo funcional del agente RAFT se encuentra en el extremo de cadena libre que no está anclado a la superficie de la carga. Esto abre vías para la modificación posterior de la carga funcionalizada.

3) El establecimiento del grupo RAFT funcional en el extremo de la cadena de polímero implica una cierta proporción de átomos de azufre, que se pueden emplear, por ejemplo, en la vulcanización.

Producción de partículas de hollín modificadas en su superficie en control de síntesis de una etapa

Como ejemplo véase la Fig. 4.

En una reacción típica se añade propil-(2-furfuril-2-propanotioato)-tritiocarbonato (1,31 g; 0,0043 moles) a una suspensión de hollín (0,557 g; 0,046 moles) en 30 ml de dibenciléter, y se agita la mezcla de reacción durante 24 horas a 100ºC. Después se lava el hollín en el Soxhlet con THF durante varias horas, y a continuación se seca en

alto vacío. En comparación con hollín no tratado, el análisis elemental determina una densidad de carga de 0,118 mmoles de agente RAFT por gramo de hollín.

Producción de partículas de hollín modificadas en su superficie en control de síntesis de dos etapas (no según la invención)

Como ejemplo véase la Fig. 5.

En una reacción típica se gotea 2-bromopropionato de furfurilo (2,09 g, 0,009 moles) a una suspensión de hollín (5,40 g; 0,450 moles) en 200 ml de dibenciléter, y la mezcla de reacción se agita durante 48 horas a 130ºC. Después se lava el hollín en el Soxhlet con THF y se seca en alto vacío. El hollín desecado (5,40 g; 0,450 moles) se suspende en sulfóxido de dimetilo y después se mezcla con (propil)-tritiocarbonato sódico (1,71 g; 0,009 moles). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas, se lava en el Soxhlet con THF y se seca en alto vacío. En comparación con el hollín no tratado, el análisis elemental determina una densidad de carga de 0,192 mmoles de agente RAFT por gramo de hollín. Como monómeros se pueden emplear todos los monómeros polimerizables a través de radicales por separado o en combinación, de modo que, una vez concluida la polimerización, resulta un homopolímero o un copolímero o un polímero en bloques o un copolímero en bloques. En este caso se trata preferentemente de 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, 2-propenonitrilo, compuestos vinílicos, compuestos metacrílicos, compuestos acrílicos, y los denominados compuestos “eno“, como por ejemplo norbornenos. Se han mostrado especialmente apropiados monómeros diénicos, y en este caso preferentemente monómeros de butadieno, para la formación de polibutadieno o copolímeros de butadieno.

Por lo demás, se describen mezclas de caucho que se distinguen por una conexión de polímero-carga mejorada y una dispersión mejorada de la carga en la mezcla de caucho. Por este motivo se muestran propiedades optimizadas de la mezcla de caucho.

Esta mezcla de caucho contiene partículas de carga funcionalizadas con polímero, que se produjeron conforme al procedimiento según la invención. Mediante las propiedades de las partículas de carga funcionalizadas con polímero citadas ya anteriormente resultan propiedades físicas optimizadas de la mezcla de caucho. La mezcla de caucho se puede emplear para la producción de neumáticos, en especial neumáticos Pkw, neumáticos LKW, neumáticos para motocicletas o neumáticos industriales, que también pueden estar formados como neumáticos de goma maciza. La mezcla de caucho se emplea preferentemente como bandas de rodadura, pero también es posible el empleo como mezcla de caucho para los componentes internos (body compounds). Por lo demás, la mezcla de caucho se puede emplear para la producción de artículos de goma técnicos, como por ejemplo cinturones, correas, mangueras, juntas, cartuchos de aire y mantillas de imprenta. La mezcla de caucho puede contener adicionalmente al menos otro caucho polar o apolar, además del caucho ya presente a partir de las partículas de carga modificadas con polímero. En este caso, el caucho polar o apolar se selecciona a partir del grupo constituido por poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o cauchos líquidos y/o caucho de halobutilo y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado y/o copolímero de isopreno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado. En especial se emplean caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno en la producción de artículos de goma técnicos, como cinturones, correas y mangueras. Por lo demás, la mezcla de caucho contiene las partículas de hollín funcionalizadas con polímero producidas conforme al procedimiento según la invención. En este caso, la mezcla de caucho contiene preferentemente 1 a 180 phr, de modo especialmente preferente 1 a 170 phr, y de modo muy especialmente preferente 1 a 100 phr de partículas de hollín funcionalizadas con polímero.

También es posible que la mezcla de caucho contenga solo partículas de hollín funcionalizadas con polímero, o bien adicionalmente también partículas de ácido silícico funcionalizadas con polímero. Son posibles otras cargas conocidas en la industria del caucho, tales como óxido de aluminio, talco, caolín, carbonatos, óxidos metálicos (por ejemplo óxidos de Mg, óxidos de Fe, óxidos de Ti), mica, fibras de carbono, minerales arcillosos, filosilicatos modificados y otros. Asimismo pueden estar contenidas fibras, por ejemplo de aramida o nylon, microbolas huecas o copos de vidrio, en la mezcla de caucho.

Además, la mezcla de caucho contiene otros aditivos. Otros aditivos incluye esencialmente plastificantes, óxido de cinc, el sistema de reticulación (reticulante, donadores de azufre y/o azufre elemental, acelerador e inhibidor), agente protector de ozono, agente conservante, agente auxiliar de masticación y otros activadores, o bien adyuvantes de elaboración. La proporción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos asciende a 3 hasta 150 phr, preferentemente 3 a 100 phr, y de modo especialmente preferente 5 a 80 phr. Como plastificante se emplean preferentemente aceites minerales, tales como, por ejemplo, DAE (Destillated Aromatic Extracts), RAE (Residual Aromatic Extract), TDAE (Treated Destillated Aromatic Extracts), MES (Mild Extracted Solvents) y/o aceites

nafténicos y/o plastificantes sintéticos y/o ácidos grasos y/o un derivado de ácido graso y/o una resina y/o un caucho facticio y/o aceites vegetales o aceites BTL (Biomass-To-Liquid) y/o polímeros líquidos.

El dato phr empleado en este documento (parts per hundred parts of rubber by weight) es en este caso el dato cuantitativo habitual en la industria del caucho para recetas de mezcla. En este caso, la dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales se refiere siempre a 100 partes en peso de masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de partículas de carga funcionalizadas con polímero, caracterizado por al menos los siguientes pasos de procedimiento:

- conexión de un agente de control Diels-Alder para la polimerización radicalaria controlada en la superficie de una partícula de carga, estando conectado el grupo R del agente RAFT a la superficie de una partícula de carga a través de un grupo R1, siendo R1 al menos una funcionalidad con reactividad Diels-Alder, tratándose de partículas de hollín en el caso de las partículas de carga, y seleccionándose el agente de control para la polimerización radicalaria controlada a partir del grupo de tritiocarbonatos, y
- subsiguiente polimerización radicalaria controlada de monómeros con ayuda del agente de control, que está unido a la partícula de carga.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que al menos uno de los monómeros es un monómero diénico.

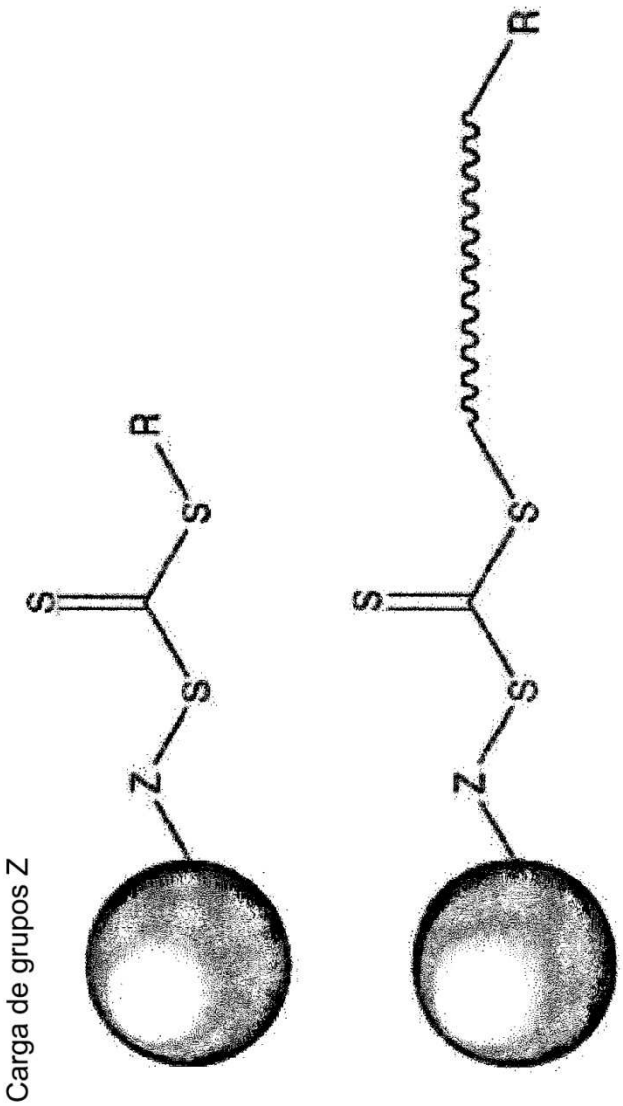

Fig. 1 Partículas de carga modificadas bajo empleo de la carga de grupos Z, en este caso como ejemplo con un grupo tritiocarbonato

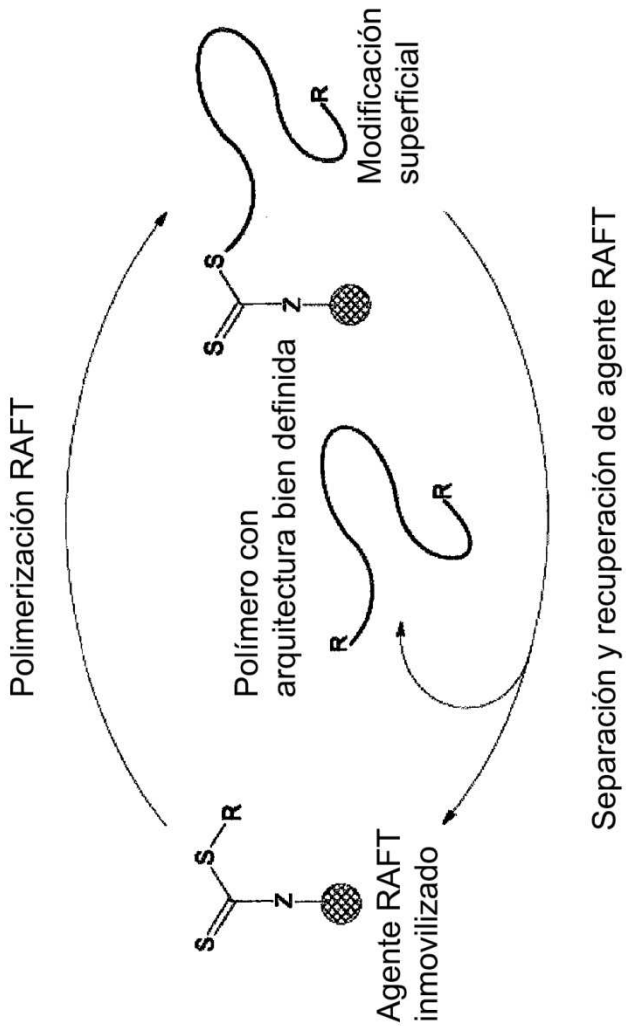
Polimerización RAFT
Polímero con arquitectura bien definida
Modificación superficial
Agente RAFT inmovilizado
Separación y recuperación de agente RAFT

Fig. 1a

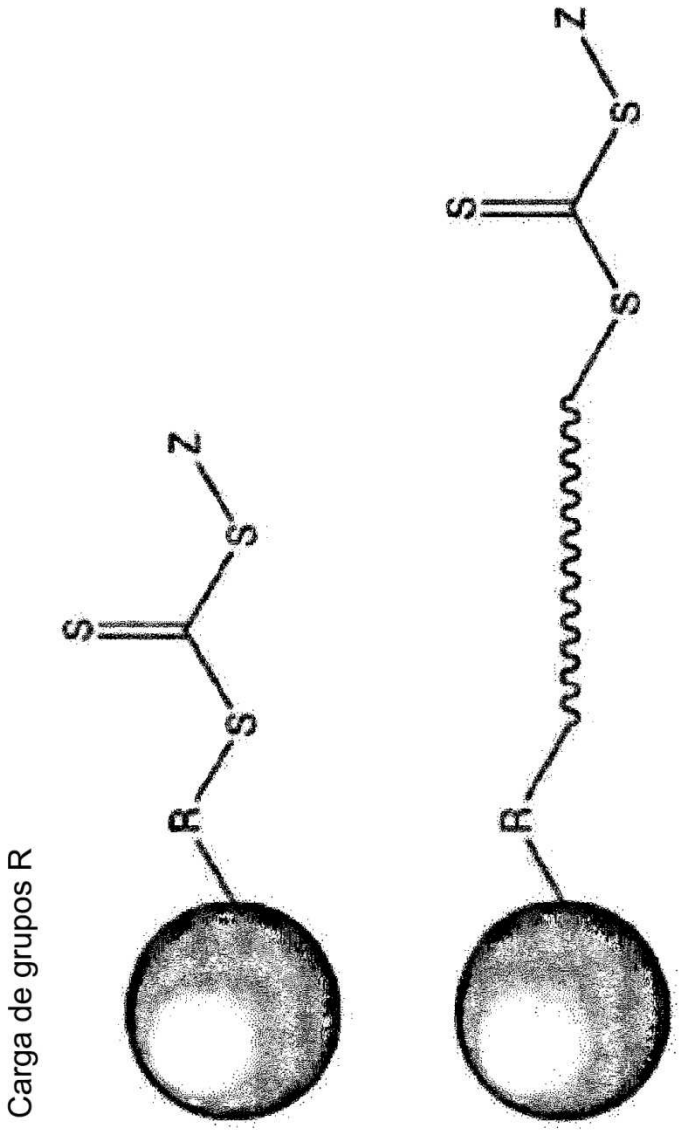

Fig. 2 Partículas de carga modificadas bajo empleo de la carga de grupos R, en este caso como ejemplo con un grupo tritiocarbonato (no según la invención)

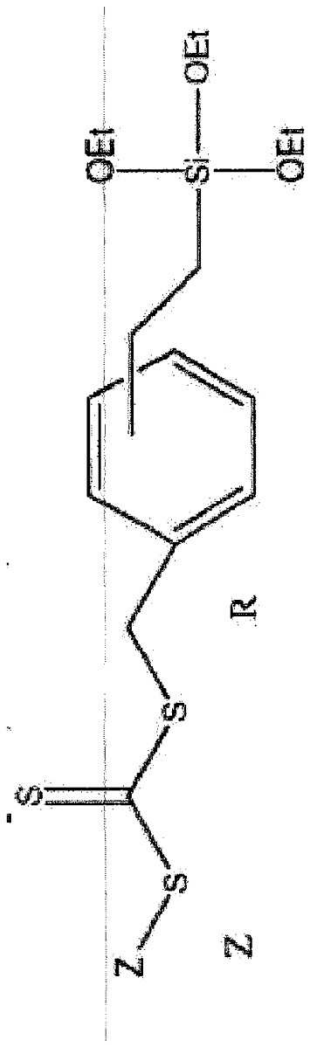

Fig. 3 Ejemplo para tritiocarbonatoacoplable bajo empleo de la carga de grupos R; Z es, por ejemplo, 1-n-hexilo

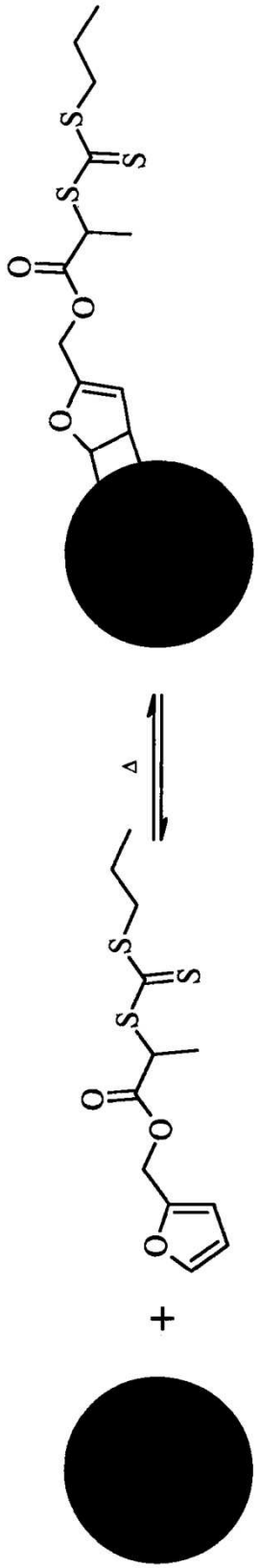

Fig. 4 Conexión del agente RAFT a través del paso de anclaje de "una etapa"

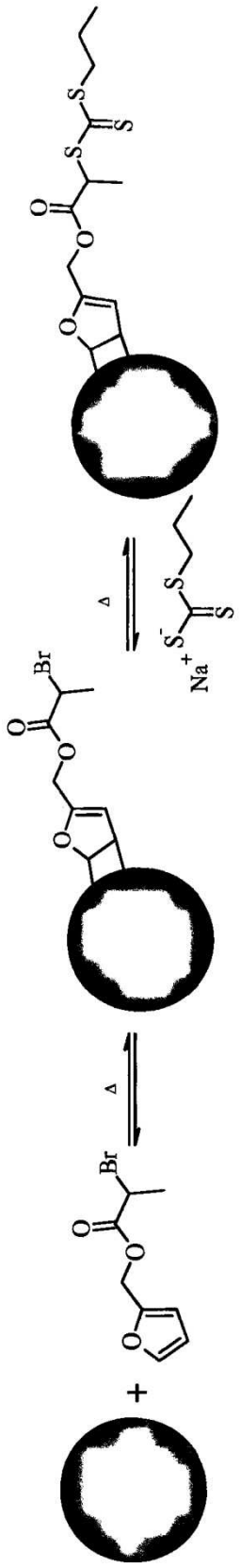

Fig. 5 Conexión del agente RAFT a través del paso de anclaje de “dos etapas”

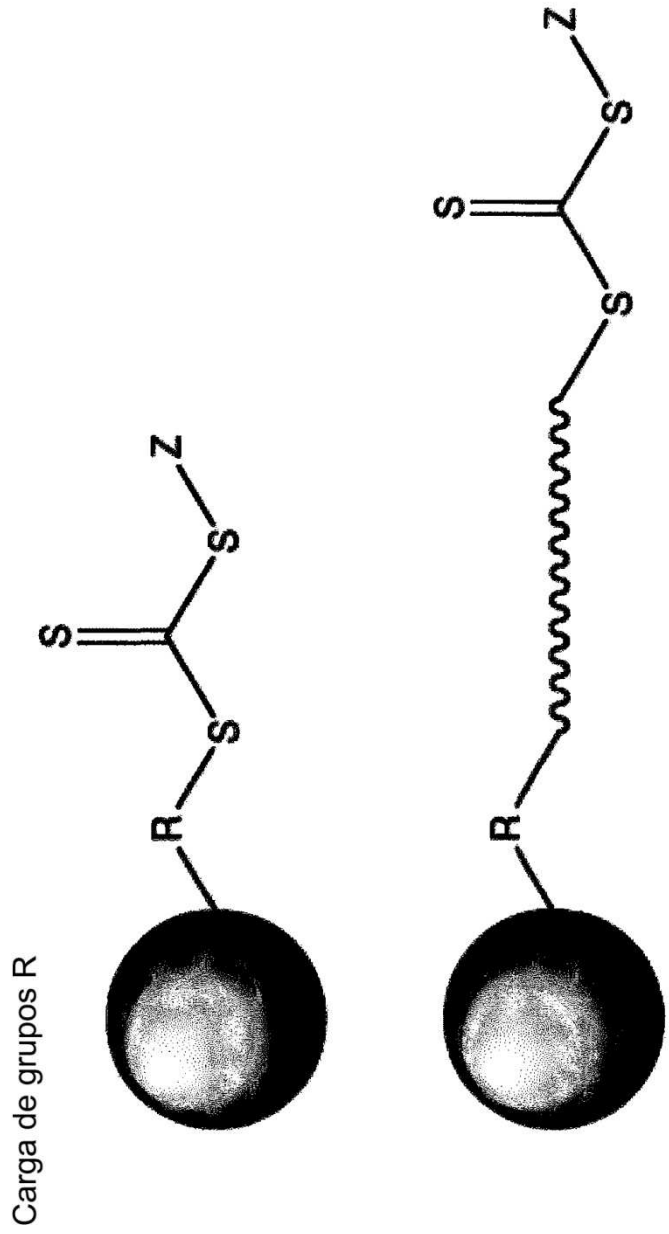

Fig. 6 Ejemplo para partículas de hollín funcionalizadas bajo empleo de la carga de grupos R

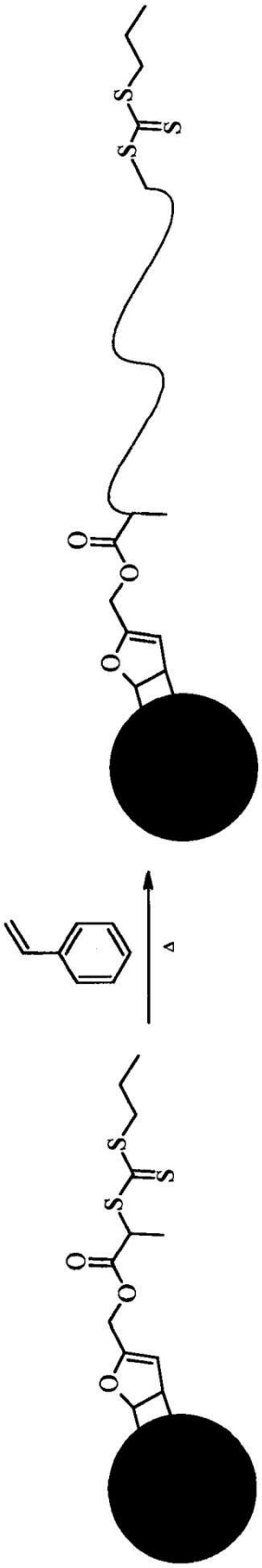

Fig. 7 Ejemplo según la invención para la polimerización partiendo de partículas de hollín.