

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 274**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 236/06 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2016 E 16170788 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 3109064**

54 Título: **Procedimiento para la copolimerización, copolímero y mezcla de caucho, así como su empleo**

30 Prioridad:

23.06.2015 DE 102015211563

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

24.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERZOG, KATHARINA;
MÜLLER, LENA;
RECKER, CARLA;
PRUSS, NOA;
CONRAD, CATHRIN SONJA y
VANA, PHILLIPP**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 710 274 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

Procedimiento para la copolimerización, copolímero y mezcla de caucho, así como su empleo

5 La invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de dienos bajo empleo de al menos un agente RAFT, a un copolímero, que se puede producir mediante el procedimiento, a una mezcla de caucho reticulable con azufre, así como al empleo de la mezcla de caucho reticulable con azufre para la producción de neumáticos de vehículos, cinturones, correas o mangueras.

El proceso de "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer" (RAFT) es un método prometedor para la puesta en práctica de polimerizaciones radicalarias de manera controlada, como se describe, entre otros, en el documento DE 69808622 T3.

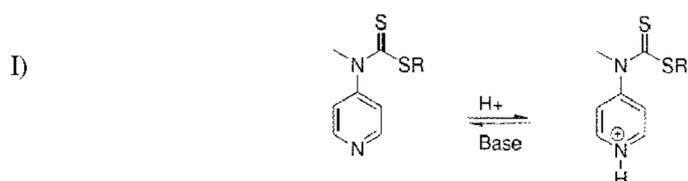
10 La selección de monómeros apropiados para polímeros para aplicación en neumáticos de vehículo está limitada, ya que, debido a la reticulación de azufre en la vulcanización de mezclas para neumáticos, deben estar contenidos dobles enlaces C=C a lo largo de la cadena de polímero. En especial son monómeros apropiados dienos, como butadieno e isopreno. Como comonómero adicional es conocido en especial estireno.

15 El documento WO 2010/083569 A1 da a conocer la polimerización de monómeros con insaturación etilénica, citándose también monómeros seleccionados a partir del grupo constituido por alquenos, acetato de vinilo, derivados de ácido acrílico y derivados de ácido metacrílico. A modo de ejemplo, en el documento WO 2010/083569 A1 se describen la producción de poliestireno, poliestireno-b-acetato de polivinilo, así como metacrilato de polimetilo, metacrilato de polimetilo-b-acetato de polivinilo, y polímeros similares.

20 El documento JP 2014205137 A da a conocer polímeros de metacrilato de metilo, que se aplican como agente auxiliar dispersante para partículas sólidas, como en revestimientos, tintas de imprenta, etc.

25 Por lo tanto, la invención tiene por objetivo, basándose en el estado de la técnica, poner a disposición un procedimiento para la copolimerización de dienos, con el que se pueda producir un copolímero reticulable con azufre novedoso, con el que se pueda conseguir una mejora de las propiedades en una mezcla de caucho vulcanizada, en especial de indicadores de desprendimiento térmico, en especial respecto a la aplicación en neumáticos para vehículos, y de este modo especialmente del comportamiento de resistencia a la rodadura.

30 Según la invención, esta tarea se soluciona mediante un procedimiento para la copolimerización de al menos un monómero del grupo A), constituido por dienos con al menos un monómero del grupo B) seleccionado a partir del grupo constituido por alquenos, acetato de vinilo, derivados de ácido arílico y derivados de ácido metacrílico, bajo empleo de al menos un agente RAFT conmutable a partir del grupo de N-metil-N-(4-piridinil)ditiocarbamatos según la fórmula I):



35 representando R un grupo R típico para polimerización RAFT, y representando H⁺ un protón, y obteniéndose mediante adición de un donador de protones (ácido) la forma de agente representada a la derecha, y mediante adición de un aceptor de protones (base) la forma izquierda de agente.

40 Los grupos R típicos incluyen, por ejemplo, los grupos químicos representados en la Fig. 1, pero no están limitados a éstos. Otros posibles grupos R son, a modo de ejemplo, CH₂CN y CH(CH₃)C(=O)OCH₃. En la Fig. 1 significa Ph = fenilo, Me = metilo, Et = etilo. Las demás letras representan los respectivos símbolos de elementos químicos.

Además de los grupos indicados de manera ejemplar en la Fig. 1, o bien los grupos citados, los grupos R pueden contener partes moleculares adicionales, que actúan como los denominados espaciadores. Los espaciadores sirven como un tipo de "separadores", y son preferentemente grupos alquilo o grupos alcanilo con 1 a 10, preferentemente 3 a 10 átomos de carbono.

El grupo R se selecciona preferentemente a partir del grupo que contiene a) CH_2CN y/o b) $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ y/o c) $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$.

Según una forma preferente de realización de la invención, el grupo R se selecciona a partir del grupo constituido por a) CH_2CN y/o b) $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ y/o c) $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$.

5 De este modo se producen los agentes RAFT representados en la Fig. 2.

La síntesis y las propiedades de estos agentes se describen en la literatura:

G. Moad, M. Benaglia, M. Chen, J. Chiefari, Y. K. Chong, D. J. Keddie, E. Rizzardo, S. H. Thang, ACS Symp. Ser. 2011, 1066, 81-102;

10 M. Benaglia, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131(20), 6914-6915;

M. Benaglia, M. Chen, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, Macromolecules 2009, 42(24), 9384-9386;

G. Moad, D. Keddie, C. Guerrero-Sanchez, E. Rizzardo, S. H. Thang, Macromol. Symp. 2015, 350, 34-42.

15 La estructura típica de un agente RAFT es: $\text{Z-C}(=\text{S})\text{-S-R}$. Por consiguiente, en el ámbito de la presente invención, en el caso del grupo Z se trata del grupo N-metil-N-(4-piridinilo) según la fórmula IIa) en la forma desprotonada, o bien en la forma protonada IIb):



Ya que, tras adición de un donador de protones (ácido) o de un aceptor de protones (base) se obtiene la forma IIa) o la forma IIb) del agente, el agente se denomina también "agente RAFT conmutable" (*inglés* "switchable RAFT agent").

25 En el caso del ácido, es decir, el donador de protones, se puede tratar en principio de cualquier donador de protones conocido por el especialista. Ácidos apropiados y preferentes son, a modo de ejemplo, ácido *para*-toluenosulfónico (*p*-TsOH) y/o ácido trifluorometanosulfónico (TfOH) y/o ácido trifluoroetanoico y/o ácido cloroetanoico y/o ácido etanoico, son especialmente preferentes ácido *para*-toluenosulfónico (*p*-TsOH) y/o ácido trifluorometanosulfónico (TfOH). La adición de ácidos se efectúa en cantidades estequiométricas.

En el caso de la base, es decir, el aceptor de protones, se puede tratar en principio de cualquier aceptor de protones conocido por el especialista. Son bases apropiadas y preferentes, a modo de ejemplo, carbonato sódico (Na_2CO_3) o 4-(dimetilamino)-piridina (DMAP). En el caso de Na_2CO_3 se efectúa preferentemente una filtración mediante Na_2CO_3 .

35 En el caso de empleo de DMAP como base y otras bases comparables solubles en el medio de reacción, éstas se añaden preferentemente en cantidades estequiométricas. Las bases que no son solubles o son poco solubles en el medio de reacción, como carbonato sódico (Na_2CO_3), se pueden añadir en principio en cantidades estequiométricas. Para mayor simplicidad, también en el caso de filtración mediante, por ejemplo, Na_2CO_3 , se habla de la "adición".

40 El agente RAFT con la forma protonada de grupo Z es relativamente reactivo y selectivo frente a monómeros cuyo doble enlace está conjugado con otro doble enlace, como en el caso de dienos (monómeros del grupo A), como butadieno y/o isopreno, o cuyo doble enlace está conjugado en un anillo aromático, como en el caso de compuestos aromáticos vinílicos, como estireno, o cuyo doble enlace está conjugado en un grupo carbonilo, como en el caso de derivados de ácido acrílico o derivados de ácido metacrílico, como metacrilato de metilo (MMA). Tales monómeros se denominan también "MAM", lo que representa "more activated monomers". El agente RAFT con la forma no protonada del grupo Z es relativamente reactivo y selectivo frente a monómeros, como alquenos, como en especial eteno, o monómeros que tienen un par de electrones libre de un heteroátomo, como en especial de oxígeno o nitrógeno, simultáneamente con el doble enlace, como acetato de vinilo. Tales monómeros se denominan también "LAM", lo que representa "less activated monomers". Esta división en tipos MAM y LAM se basa en las diferentes propiedades electrónicas de los monómeros, debido a su estructura electrónica, los tipos MAM se adaptan mejor a

las especies protonadas, y con ello cargadas, de un agente RAFT conmutable, y por consiguiente se pueden polimerizar de manera controlada a través de éstos preferentemente. Debido a su estructura electrónica, los tipos LAM se adaptan mejor a las especies desprotonadas, y con ello no cargadas, de un agente RAFT conmutable, y por consiguiente se pueden polimerizar de manera controlada preferentemente.

5 La división en monómeros de grupo A y de grupo B en el ámbito de la presente solicitud no es la misma que en MAM y LAM, ya que, por ejemplo, los monómeros del grupo B derivados de ácido acrílico y/o derivados de ácido metacrílico se polimerizan como comonómeros para el dieno (grupo A), al menos uno, preferentemente mediante la forma protonada de agente RAFT, y por consiguiente se clasifican como MAM.

10 Según una forma ejemplar y preferente de realización del procedimiento según la invención, en la secuencia temporal se efectúa en primer lugar una polimerización de al menos un dieno (monómero del grupo A), preferentemente butadieno y/o isopreno, bajo empleo de la forma protonada (del grupo Z) del agente RAFT, y a continuación en el polímero producido, que porta además el agente RAFT, la polimerización de al menos un monómero del grupo B, en especial eteno y/o acetato de vinilo, bajo empleo de la forma desprotonada (del grupo Z) del agente RAFT. No obstante, también es concebible que se polimerice en primer lugar al menos un monómero de tipo LAM, como eteno o acetato de vinilo, por medio de la forma desprotonada del agente RAFT según la fórmula I), y que a continuación se haga reaccionar el agente macro-RAFT resultante con un dieno para obtener correspondientes copolímeros en bloques. Además, también se pueden efectuar sucesivamente varios pasos de polimerización con el agente protonado y desprotonado alternadamente de manera sucesiva.

20 Por consiguiente, en el procedimiento según la invención, mediante el empleo de agente RAFT conmutable, a efectuar sucesivamente, en ambas formas citadas (protonada y desprotonada) se obtienen copolímeros en bloques con orden definido de bloques. En un último paso de procedimiento se puede efectuar preferentemente la disociación del agente RAFT empleado. No obstante, esto no es obligatoriamente necesario. El agente puede quedar también en la cadena de polímero producida.

En la Fig. 3 se representa un esquema a modo de ejemplo.

30 En el procedimiento según la invención se efectúa una copolimerización de al menos un monómero del grupo A) constituido por dienos con al menos un monómero del grupo B), seleccionados a partir del grupo constituido por alquenos, acetato de vinilo, derivados de ácido acrílico y derivados de ácido metacrílico.

35 En el ámbito de la presente invención se entiende por dienos hidrocarburos insaturados alifáticos y cicloalifáticos según Römpp Online, que contienen dos dobles enlaces en la molécula. Preferentemente, ambos dobles enlaces están conjugados. El dieno conjugado se selecciona preferentemente a partir del grupo que contiene, de modo especialmente preferente constituido por 1,3-butadieno (butadieno) y/o 2-metilbuta-1,3-dieno (isopreno = 2-(C₁-C₅-alquil)-1,3-butadieno) y/o 2,3-dimetil-1,3-butadieno y/o 1,3-butadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-hexadieno y/o 1,3-heptadieno y/o 1,3-octadieno y/o 2-metil-2,4-pentadieno, y/o ciclopentadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-ciclooctadieno y/o 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno). En este caso, son dienos preferentes isopreno, butadieno y cloropreno. De modo muy especialmente preferente, el dieno se selecciona a partir del grupo constituido por 1,3-butadieno y 2-metilbuta-1,3-dieno (isopreno).

45 Son alquenos, que pueden participar en la polimerización como monómeros del grupo B, los compuestos alifáticos con un doble enlace, como en especial eteno, propeno, buteno, penteno, hexeno. El alqueno se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por eteno, buteno y hexeno. De modo especialmente preferente, el alqueno es eteno y/o buteno, con lo cual también es concebible una mezcla de ambos. Según una forma especialmente preferente de realización de la invención, el alqueno es eteno.

50 Según la invención, otros monómeros del grupo B son acetato de vinilo, derivados de ácido acrílico y derivados de ácido metacrílico. El acetato de vinilo tiene la fórmula estructural $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{H})=\text{CH}_2$. Mediante el empleo de acetato de vinilo como comonómero son accesibles alcoholes polidienvinílicos, que se pueden obtener entonces a partir del copolímero de polidieno-acetato de polivinilo mediante hidrólisis.

55 En el ámbito de la presente invención, se entiende por "derivado de ácido acrílico" compuestos que se pueden derivar de ácido acrílico y que se han producido mediante reacción de la funcionalidad ácido carboxílico a partir del mismo, como por ejemplo y especialmente ésteres y/o amidas producidos a partir de ácido acrílico y/o el nitrilo y/o sales de ácido acrílico, son preferentes ésteres y/o amidas. En el caso de los derivados de ácido acrílico se puede tratar, a modo de ejemplo y en especial, de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo y acrilato de 2-etilhexilo, o N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-terc-butilacrilamida y N-(2-hidroxipropil)metacrilamida. En el ámbito de la presente invención, se entiende por "derivado de ácido metacrílico"

compuestos que se pueden derivar de ácido metacrílico y que se han producido mediante reacción de la funcionalidad ácido carboxílico a partir del mismo, como por ejemplo y en especial ésteres y/o amidas producidos a partir de ácido metacrílico y/o amidas y/o el nitrilo y/o sales de ácido metacrílico, son preferentes ésteres y/o amidas.

5 En el caso de los derivados de ácido metacrílico se puede tratar, a modo de ejemplo y en especial, de metacrilato de metilo (MMA).

10 En la producción de un copolímero a partir de al menos un dieno y al menos un derivado de ácido acrílico y/o un derivado de ácido metacrílico, debido a las reactividades y estructuras electrónicas descritas anteriormente, los pasos de polimerización se efectúan de modo preferente con la forma protonada de agente RAFT. No obstante, también son concebibles procedimientos en los que se polimeriza, por ejemplo, un derivado de ácido metacrílico, opcionalmente junto con acetato de vinilo, con la forma desprotonada de agente RAFT.

15 Si están presentes dos monómeros de diferentes reactividades simultáneamente, en primer lugar se incorpora el más reactivo, y en el transcurso de la cadena polimérica formada se forma un gradiente hasta el final, en caso dado se produce un bloque del monómero menos reactivo en la cadena polimérica.

20 El monómero del grupo B, al menos uno, se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por eteno y/o acetato de vinilo.

25 Por consiguiente, mediante el procedimiento según la invención se pueden producir copolímeros reticulables con azufre novedosos, en especial para el empleo en mezclas de caucho de neumáticos de vehículos, que contienen monómeros inusuales hasta la fecha en combinación con los dienos reticulables con azufre, como especialmente eteno y/o acetato de vinilo. De este modo se producen copolímeros novedosos y, a través de la copolimerización en bloques conmutable selectivamente, con estructura ajustable selectivamente, de modo que se pueden optimizar selectivamente propiedades, como en especial el comportamiento de resistencia a la rodadura de las mezclas de caucho de neumáticos para vehículos producidas con el mismo.

30 Otro objeto de la presente invención consiste en un copolímero que se produce mediante el procedimiento descrito anteriormente según la invención.

Además, es concebible que el copolímero producido, además de los monómeros del grupo A (al menos un dieno) y del grupo B, contenga otros monómeros, como por ejemplo un compuesto aromático vinílico.

35 En el ámbito de la presente invención, el concepto "compuesto aromático vinílico" comprende compuestos aromáticos monovinílicos, es decir, compuestos en los que solo un grupo vinilo está unido a un grupo aromático, así como compuestos aromáticos divinílicos, en los que dos o más grupos vinílicos están unidos a un grupo aromático. Como compuesto aromático vinílico es concebible cualquiera conocido por el especialista. El compuesto aromático vinílico se selecciona preferentemente a partir del grupo que contiene, de modo especialmente preferente constituido por estireno y/o estirenos sustituidos con C₁₋₄-alquilo y/o estilbeno y/o vinilbencildimetilamina y/o (4-vinilbencil)dimetilaminoetiléter y/o N,N-dimetilaminoetilestireno y/o terc-butoxiestireno y/o vinilpiridina y/o compuestos aromáticos divinílicos. En el caso de los estirenos sustituidos con C₁₋₄-alquilo se puede tratar, a modo de ejemplo, de 2-metilestireno y/o 3-metilestireno y/o 4-metilestireno y/o 2,4-dimetilestireno y/o 2,4,6-trimetilestireno y/o alfa-metilestireno y/o 2,4-diisopropilestireno y/o 4-terc-butilestireno. En este caso, el concepto "sustituido con C₁₋₄-alquilo" significa que está presente un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono como sustituyente de un átomo de hidrógeno. En el caso de los compuestos aromáticos divinílicos se puede tratar, a modo de ejemplo, de 1,2-divinilbenceno y/o 1,3-divinilbenceno y/o 1,4-divinilbenceno.

50 Por consiguiente, el copolímero según la invención puede ser, por ejemplo, un copolímero de estireno y butadieno y acetato de vinilo. De modo preferente, la polimerización se efectúa entonces primeramente a través de una copolimerización de estireno y butadieno bajo empleo de la forma protonada de agente RAFT, y a continuación una polimerización de acetato de vinilo en el copolímero de estireno-butadieno producido en el primer paso. El estireno cuenta igualmente entre los monómeros de tipo MAM.

55 También estas formas de realización están incluidas en el procedimiento descrito anteriormente según la invención. En el caso del procedimiento según la invención para la copolimerización y del copolímero según la invención, en principio se incluyen también formas de realización con tres o más monómeros diferentes. A modo de ejemplo, además del citado ejemplo a partir de estireno, butadieno y acetato de vinilo, también se puede tratar de un terpolímero de isopreno, butadieno y eteno.

60 Por lo tanto, son copolímeros preferentes ejemplares según la invención, con los monómeros citados anteriormente:

poli(butadien)-bloque-poli(acetato de vinilo), poli(butadien)-bloque-poli(etileno), poli(butadien)-bloque-poli(acrilato), poli(butadien)-bloque-poli(acrilatoacetato de vinilo), poli(butadien)-bloque-poli(acrilato-etileno), poli(estireno-butadien)-bloque-poli(acetato de vinilo), poli(estireno-butadien)-bloque-poli(etileno), poli(estireno-butadien)-bloque-poli(acrilato), poli(estireno-butadien)-bloque-poli(acrilato-acetato de vinilo), poli(estireno-butadien)-bloque-poli(acrilato-etileno), poli(isopren)-bloque-poli(acetato de vinilo), poli(isopren)-bloque-poli(etileno), poli(isopren)-bloque-poli(acrilato), poli(isopren)-bloque-poli(acrilato-acetato de vinilo) y poli(isopren)-bloque-poli(acrilato-etileno). Los correspondientes copolímeros en bloques que contienen otros derivados de ácido acrílico y/o derivados de ácido metacrílico, como amidas de ácido acrílico y/o amidas de ácido metacrílico, como monómeros, pertenecen además a los copolímeros según la invención. La expresión "bloque" en las citadas denominaciones de copolímeros indica que se presentan bloques de monómeros, o bien grupos monoméricos, en cada caso. En este caso, un bloque contiene preferentemente 3 o más monómeros, de modo especialmente preferente 5 o más monómeros de un tipo.

El procedimiento para la copolimerización bajo empleo de al menos un agente RAFT conmutable descrito anteriormente se describe a continuación por medio del ejemplo de polimerización de butadieno, seguido de acetato de vinilo: el procedimiento no está limitado a butadieno y acetato de vinilo, sino que se puede emplear según la invención para la producción de todos los copolímeros a partir de los monómeros descritos anteriormente, incluyendo para la producción de copolímeros a partir de tres o más monómeros diferentes.

Ejemplo 1

En primer lugar se efectuó una polimerización de butadieno bajo empleo de la forma protonada de agente RAFT según la fórmula I) con R igual a $C(CH_3)_2CN$ (variante c) en la Fig. 2). Ya que la polimerización no se puede llevar a cabo en sustancia debido al estado de agregación (gaseoso) de butadieno, se empleó tolueno como disolvente, a pesar de la baja solubilidad de ácido *para*-toluenosulfónico en tolueno. El tolueno disuelve muy convenientemente el monómero butadieno, y tiene un punto de ebullición relativamente elevado, de 111°C. Si la polimerización se lleva a cabo a 80°C, el tolueno es aún líquido. Por otra parte, la presión de vapor es suficientemente elevada, de modo que también se evapora convenientemente de la muestra de polímero en grandes cantidades.

En este paso se emplearon un 35,4 % en moles de butadieno, un 0,078 % en moles de agente RAFT, un 0,016 % en moles de 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (ACCN) como iniciador y un 64,4 % en moles de tolueno, así como un 0,078 % en moles de ácido *para*-toluenosulfónico para la protonación. La polimerización se efectuó a 80°C durante 48 horas. Se produjo un polibutadieno polimerizado con RAFT, que presenta un M_n de 1480 g/mol y una polidispersividad de 2,39. La conversión ascendía a un 6,1 %. La media numérica de peso molecular (o bien de distribución de peso molecular) M_n se determinó según GPC (véase a continuación). El propio agente RAFT está contenido aún en la cadena de polibutadieno, de modo que el producto de esta primera polimerización se denomina también agente macro-RAFT de polibutadieno.

Para la determinación del peso molecular, o bien de la distribución de peso molecular por medio de GPC, en el ámbito de la presente invención se consideran las siguientes condiciones de medición: SEC Analysis Systems 1260 Infinity de PSS Agilent con: PSS Iso Pump Agilent Technologies 1260 G1310B (bomba de HPLC), un Agilent 1260 ALS G1329B Autosampler, un inyector Agilent 1260 ALS, una columna previa (PSS SDV, 8 x 50 mm, tamaño de partícula 5 μm), tres columnas de separación (PSS SDV, 8 x 300 mm, tamaño de partícula: 5 μm , tamaño de poro 10^5 (diez elevado a cinco) Å, 10^3 (diez elevado a tres) Å y 10^2 (diez elevado a dos) Å), y se utilizan los detectores; detector UV PSS Agilent Technologies 1260 VWDVL a una longitud de onda de 310 nm, así como el detector RI PSS Agilent Technologies 1260 RID; agente eluyente THF (grado de HPLC) con tolueno (> 99,7 %, anhidro) como patrón interno (velocidad de flujo 1,0 mL/min a 35 °C). El sistema se calibra con patrón de polietileno con baja polidispersividad de PSS. Para la valoración se emplea el software PSS WinGPC. Las intensidades detectadas se normalizan a 1 y, en tanto no se indique lo contrario, se representa la señal del detector IR.

El agente macro-RAFT de polibutadieno producido (o bien el grupo Z como se describe anteriormente) se desprotonó ahora en primer lugar mediante filtración a través de Na_2CO_3 . El agente macro-RAFT de polibutadieno desprotonado (10 mmoles) se hizo reaccionar con acetato de vinilo a 70°C en sustancia (es decir, en este ejemplo sin disolvente adicional). Como iniciador sirvieron 5,65 mmoles de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN).

La media numérica de peso molecular (o bien de distribución de peso molecular) M_n y la polidispersividad (M_w/M_n), así como la conversión U con tiempo de reacción t creciente, se indican en la Tabla 1. En este caso, M_w es la media ponderal de peso molecular (o bien de distribución de peso molecular).

Tabla 1

t (h)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	U (%)
1	4030	1,67	2,6
2	4780	1,8	3,6
3	6170	1,86	4,7
4	7400	1,86	6,5
6	10950	1,86	10,9
8	17130	1,93	18,0
12	31080	2,82	32,4
14	33970	3,06	37,2
16	38950	2,97	41,9

5 Por consiguiente, en primer lugar se produjo un poli(butadieno)-*bloque*-poli(acetato de vinilo) por medio de RAFT. Tal copolímero según la invención se puede hidrolizar a continuación en otro paso de procedimiento según la invención, de modo que como copolímero adicional según la invención se obtiene un poli(butadieno)-*bloque*-poli(alcohol vinílico).

10 Además, a modo de ejemplo se puede emplear un agente RAFT conmutable según la Fórmula I), con R igual a $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ (variante b) en la Fig. 2), y precisamente, por ejemplo, en primer lugar en la forma protonada, para la polimerización de butadieno, y a continuación, tras la desprotonación del agente macro-RAFT de polibutadieno, una polimerización de acetato de vinilo y/o eteno en la cadena de polibutadieno.

15 Como ya se ha indicado anteriormente, un objeto de la presente invención consiste en un copolímero que se ha producido mediante el procedimiento según la invención. A modo de ejemplo, se trata de un copolímero que se produjo como se describe anteriormente de manera ejemplar en el Ejemplo 1, u otras formas de realización ejemplares. No obstante, el copolímero según la invención no está limitado a estos ejemplos bajo estas condiciones de ensayo ejemplares.

20 En el caso del polímero según la invención se puede tratar también de un copolímero constituido por tres o más monómeros diferentes.

25 El Mw, o bien Mn de los copolímeros según la invención no está limitado a los ejemplos citados anteriormente. Según control de reacción, en especial según duración de los pasos de polimerización, se pueden producir copolímeros con un Mn de 200 hasta, por ejemplo, 2000000 g/mol.

30 Otro objeto de la presente invención consiste en una mezcla de caucho reticulable con azufre, que contiene al menos uno de los copolímeros producidos. La mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención contiene al menos uno de los copolímeros producidos, y además puede contener adicionalmente al menos un caucho diénico conocido en el estado de la técnica. Se denominan cauchos diénicos cauchos que se producen mediante polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y presentan, por consiguiente, dobles enlaces C=C en la cadena principal o en los grupos laterales. En el caso del caucho diénico, al menos uno, se trata de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o polibutadieno (caucho de butadieno) y/o copolímero de estireno-butadieno no funcionalizado (caucho de estireno-butadieno) y/o poliisopreno epoxidado y/o caucho de estireno-isopreno 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 caucho de estireno-butadieno hidrogenado y/o caucho de butadieno-isopreno. 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.

El o los polibutadienos empleado(s) y/o copolímeros de estireno-butadieno puede/n estar modificados en grupos terminales con modificaciones y funcionalizaciones y/o funcionalizados a lo largo de las cadenas poliméricas. En el caso de la modificación se puede tratar de aquella con grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxi y/o grupos ftalocianina y/o grupo silano-sulfuro y/o grupos alcoxisilano y una amina primaria y/o un grupo alcoxisilano y un tiol. No obstante, también entran en consideración otras modificaciones conocidas por la persona experta, también denominadas funcionalizaciones. Un componente de tales funcionalizaciones pueden ser átomos metálicos.

Los conceptos "vulcanizado" y "reticulado" en el ámbito de la presente invención se emplean como sinónimos.

Además, la mezcla de caucho según la invención contiene preferentemente al menos una carga, como ácido silícico, hollín, así como, en caso dado, otras cargas polares y/o apolares conocidas, como aluminosilicatos, creta, caolín, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio y/o geles de caucho y/o fibras (como por ejemplo fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa), así como nanotubos de carbono (carbon nanotubes (CNT)), incluyendo CNTs discretos, las denominadas hollow carbon fibers (HCF) y CNT modificados, que contienen uno o varios grupos funcionales, como grupos hidroxilo, carboxi y carbonilo y/o grafito y/o grafenos y/o los denominados "carbon-silica dual-phase filler". Si en el caso de la carga se trata de al menos un ácido silícico, la mezcla de caucho contiene preferentemente 1 a 300 phr, de modo especialmente preferente 1 a 200 phr, de modo muy especialmente preferente 1 a 150 phr, de al menos un ácido silícico. Si en el caso de la carga se trata de al menos un hollín, la mezcla de caucho contiene preferentemente 1 a 200 phr, de modo especialmente preferente 1 a 170 phr, y de modo muy especialmente preferente 1 a 100 phr de al menos un hollín. En el caso de los ácidos silícicos se puede tratar de los ácidos silícicos conocidos por el especialista, que son apropiados como carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, es especialmente preferente emplear un ácido silícico distribuido finamente, precipitado, que presenta una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferentemente de 60 a 260 m²/g, de modo especialmente preferente de 120 a 230 m²/g, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferentemente de 60 a 250 m²/g, de modo especialmente preferente de 120 a 230 m²/g. Si la mezcla de caucho contiene hollín, son concebibles todos los tipos de hollín conocidos por el especialista. No obstante, preferentemente se emplea un hollín que presenta un índice de adsorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, preferentemente 30 a 130 kg/g, y un índice DPB según la norma ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferentemente 100 a 200 ml/100g, de modo especialmente preferente 100 a 180 ml/100g.

La mezcla de caucho según la invención puede contener también una mezcla de dos o más de las citadas cargas.

En el ámbito de la presente invención, el óxido de cinc no pertenece a las cargas, pero está contenido preferentemente en combinación con ácido esteárico en la mezcla de caucho según la invención. Además, la mezcla de caucho contiene preferentemente otros aditivos. Otros aditivos incluye esencialmente – además de óxido de cinc (ZnO) y ácido esteárico – en caso dado agentes de copulación de silano para la conexión de ácido silícico a las cadenas poliméricas de los cauchos contenidos, plastificantes, el sistema de vulcanización constituido por azufre y/o donadores de azufre con ayuda de aceleradores de vulcanización, agentes protectores de ozono, agentes antienviejimiento, resinas adhesivas, agentes auxiliares de masticación y otros activadores, o bien agentes auxiliares de elaboración, como por ejemplo sales de ácidos grasos, como por ejemplo jabones de cinc, y ésteres de ácidos grasos y sus derivados, como por ejemplo estearato de cinc, o complejos de cinc, como por ejemplo etilhexanoato de cinc. En este caso, como agentes de copulación de silano se pueden emplear todos los agentes de copulación de silano conocidos por el especialista para el empleo en mezclas de caucho. En este caso se pueden emplear uno o varios agentes de copulación de silano diferentes en combinación entre sí. Por consiguiente, la mezcla de caucho puede contener una mezcla de diversos silanos.

Los agentes de copulación de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el mezclado del caucho, o bien de la mezcla de caucho (in situ), o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). Tales agentes de copulación conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales, que poseen en el átomo de silicio al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo saliente, y que presentan como funcionalidad ulterior un grupo que puede entrar en reacción química con los dobles enlaces del polímero, en caso dado tras eliminación. En el caso del grupo citado en último lugar se puede tratar, por ejemplo, de los siguientes grupos químicos: -SCN, -SH, -NH₂ o -S_x- (con x = 2 a 8). De este modo, como agentes de copulación de silano se pueden emplear, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxosilano, 3-tiocianatopropiltrimetóxosilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre, como por ejemplo 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD), o también mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de carbono, con diferentes contenidos en diversos sulfuros. En este caso, TESPT se puede añadir también como mezcla con hollín industrial (nombre comercial X50S® de la firma Evonik).

Preferentemente se emplea una mezcla de silanos que contiene disulfuros en un 40 a un 100 % en peso, de modo especialmente preferente un 55 a un 85 % en peso de disulfuros y de modo muy especialmente preferente un 60 a un 80 % en peso de disulfuros. Tal mezcla se encuentra disponible, por ejemplo, bajo el nombre comercial Si 261® de la firma Evonik, que se describe, por ejemplo, en el documento DE 102006004062 A1. También se pueden emplear como agente de copulación de silano mercaptosilanos bloqueados, como son conocidos, por ejemplo, por el documento WO 99/09036. También se pueden emplear silanos como los que se describen en el documento WO 2008/083241 A1, el documento WO 2008/083242 A1, el documento WO 2008/083243 A1 y el documento WO 2008/083244 A1. Por ejemplo son empleables silanos, que se distribuyen bajo el nombre NXT (por ejemplo 3-(octanoiltio)-1-propiltrietoxisilano) en diferentes variantes de la firma Momentive, USA, o aquellos que se distribuyen bajo el nombre VP Si 363® de la firma Evonik Industries. Además es concebible que uno de los mercaptosilanos citados anteriormente, en especial 3-mercaptopropiltrietoxisilano, se emplee en combinación con agentes auxiliares de elaboración (que se indican a continuación), en especial carboxilatos PEG. La mezcla de caucho puede contener además otros activadores y/o agentes para la conexión de cargas, en especial hollín. En este caso se puede tratar, a modo de ejemplo, del compuesto dado a conocer, por ejemplo, en el documento EP 2589619 A1 ácido S-(3-aminopropil)tiósulfúrico y/o sus sales metálicas, mediante lo cual resultan muy buenas propiedades físicas de la mezcla de caucho, en especial en combinación con al menos un hollín como carga.

La proporción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos asciende a 3 hasta 150 phr, preferentemente a 3 hasta 100 phr, y de modo especialmente preferente a 5 hasta 80 phr. A los plastificantes empleados en el ámbito de la presente invención pertenecen todos los plastificantes conocidos por el especialista, como plastificantes aromáticos, nafténicos o parafínicos, como por ejemplo MES (mild extraction solvate) o RAE (Residual Aromatic Extract) o TDAE (treated distillate aromatic extract), o aceites goma-a-líquido (RTL) o aceites biomasa-a-líquido (BTL), preferentemente con un contenido en compuestos aromáticos policíclicos de menos de un 3 % en peso según el método IP 346, o aceite de colza o cauchos facticios o resinas plastificantes, que no pertenecen a las resinas adhesivas citadas anteriormente, o polímeros líquidos, cuyo peso molecular medio (determinación por GPC = gel permeation chromatography, en ajuste a la norma BS ISO 11344:2004) entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se emplean polímeros líquidos adicionales como plastificantes, éstos no entran en el cálculo de la composición de la matriz polimérica como caucho.

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

La vulcanización de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención se lleva a cabo en presencia de azufre y/o donadores de azufre con ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo actuar simultáneamente como donadores de azufre algunos aceleradores de vulcanización. En este caso, el acelerador se selecciona a partir del grupo constituido por aceleradores de tiazol y/o aceleradores mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiosulfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina. Es preferente el empleo de un acelerador de sulfenamida, que se selecciona a partir del grupo constituido por N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

En este caso, se pueden emplear como sustancia donadora de azufre todas las sustancias donadoras de azufre conocidas por el especialista. Si la mezcla de caucho contiene una sustancia donadora de azufre, ésta se selecciona preferentemente a partir del grupo que contiene, por ejemplo, disulfuros de tiuram, como por ejemplo disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y/o disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y/o disulfuro de tetraetiltiuram (TETD), y/o tetrasulfuros de tiuram, como por ejemplo tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT), y/o ditiósfatos, como por ejemplo DipDis (bis-(diisopropil)tiósforildisulfuro) y/o bis(O,O-2-etilhexiltiósforil)polisulfuro (por ejemplo Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o dicloriditiósfato de cinc (por ejemplo Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiósfato de cinc, y/o 1,6-bis-(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuros y/o dialquilsulfuros.

También se pueden emplear en la mezcla de caucho otros sistemas reticulantes, como se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas reticulantes como se describen en el documento WO 2010/049216 A2.

Otro objeto de la presente invención consiste en el empleo de la mezcla de caucho reticulable con azufre descrita para la producción de un neumático para vehículo. De este modo, otro objeto de la invención es también un neumático para vehículo, en cuya producción se empleó al menos una mezcla de caucho reticulable con azufre

según la invención – que contiene al menos un copolímero según la invención producido por medio de al menos un procedimiento según la invención –.

5 En el ámbito de la presente invención se entiende por neumáticos para vehículo neumáticos para vehículos y neumáticos de goma maciza, incluyendo neumáticos para vehículos industriales y de obras, neumáticos LKW, PKW, así como para vehículos de dos ruedas. Según una forma preferente de realización de la invención, se trata de un neumático para vehículo.

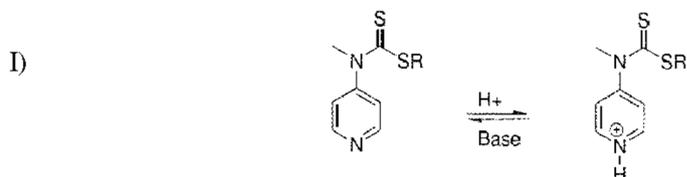
10 En este caso es concebible el empleo en todos los componentes de neumáticos, como en especial la banda de rodadura y/o la pared lateral y/o en al menos un componente interno.

15 Se denominan componentes de neumáticos internos esencialmente escobillas, alma interna (capa interna), perfil de núcleo, cinturón, hombro, perfil de cinturón, carcasa, perfil central, cinturón, hombro, perfil de cinturón, carcasa, refuerzo de borde, perfil de borde, perfil de saliente y vendaje. Las mezclas de caucho de los componentes de neumáticos internos, así como de la pared lateral, se denominan también mezcla de masa. No obstante, la mezcla de caucho según la invención se emplea preferentemente en bandas de rodadura de neumáticos para vehículos, en este caso preferentemente al menos en la cubierta de bandas de rodadura con construcción cubierta/base. Las bandas de rodadura contribuyen en medida considerable a la resistencia a la rodadura del neumático para automóvil. Para el empleo en neumáticos para vehículos, la mezcla se lleva preferentemente a la forma de una banda de rodadura, preferentemente al menos a la forma de una cubierta de banda de rodadura, como mezcla acabada antes de la vulcanización, y se aplica como es sabido en la producción de la pieza bruta para neumático de automóvil. Las bandas de rodadura, preferentemente al menos la cubierta de la banda de rodadura, se puede arrollar también en forma de una banda de mezcla de caucho estrecha sobre la pieza bruta para neumático. En el caso de bandas de rodadura de dos partes (parte superior: cubierta, y parte inferior: base), la mezcla de caucho según la invención se puede emplear tanto para la cubierta como también para la base. La producción de la mezcla de caucho según la invención para empleo en mezclas de masa en neumáticos para vehículos se efectúa como se ha descrito ya para las bandas de rodadura. La diferencia consiste en la conformación tras el proceso de extrusión, o bien el calandrado de la mezcla. Las formas obtenidas de la mezcla de caucho aún no vulcanizada obtenidas de este modo para una o varias mezclas de masa diferentes sirven entonces para la construcción de una pieza bruta para neumático. A continuación se vulcaniza la pieza bruta para neumático bajo condiciones conocidas en el estado de la técnica.

30 Otro objeto de la presente invención consiste en el empleo de la mezcla de caucho reticulable con azufre descrita para la producción de un cinturón, una correa o una manguera. Para el empleo de la mezcla de caucho según la invención en cinturones, correas y mangueras, en especial en cintas transportadoras, la mezcla extrusionada aún no vulcanizada se lleva a la correspondiente forma y, en este caso o posteriormente, se dota frecuentemente de soportes de resistencia, por ejemplo fibras sintéticas o cordales de acero. En la mayor parte de los casos, de este modo se produce una estructura de varias capas, constituida por una o varias capas de mezcla de caucho, una y/o varias capas de soportes de resistencia iguales y/o diferentes, y una y/o varias capas adicionales de la misma y/u otra mezcla de caucho.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la copolimerización de al menos un monómero del grupo A), constituido por dienos con al menos un monómero del grupo B) seleccionado a partir del grupo constituido por alquenos, acetato de vinilo, derivados de ácido arílico y derivados de ácido metacrílico, bajo empleo de al menos un agente RAFT conmutable a partir del grupo de N-metil-N-(4-piridinil)ditiocarbamatos según la fórmula I):



- representando R un grupo R típico para polimerización RAFT, y representando H^+ un protón, y obteniéndose mediante adición de un donador de protones (ácido) la forma de agente representada a la derecha, y mediante adición de un aceptor de protones (base) la forma izquierda de agente.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el dieno se selecciona a partir del grupo constituido por 1,3-butadieno y/o 2-metilbuta-1,3-dieno y/o 2,3-dimetil-1,3-butadieno y/o 1,3-pentadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-hexadieno y/o 1,3-heptadieno y/o 1,3-octadieno y/o 2-metil-2,4-pentadieno, y/o ciclopentadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-ciclooctadieno y/o 2-cloro-1,3-butadieno.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el dieno se selecciona a partir del grupo constituido por 1,3-butadieno y 2-metilbuta-1,3-dieno (isopreno).

- 4.- Procedimiento según la reivindicación, caracterizado por que el alqueno se selecciona a partir del grupo constituido por eteno y buteno.

- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el monómero del grupo B) se selecciona a partir del grupo constituido por eteno y/o acetato de vinilo.

- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el grupo R se selecciona a partir del grupo que contiene a) CH_2CN y/o b) $CH(CH_3)C(=O)OCH_3$ y/o c) $C(CH_3)_2CN$.

- 7.- Copolímero caracterizado por que se produce mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.

- 8.- Mezcla de caucho reticulable con azufre, caracterizada por que contiene al menos un copolímero según la reivindicación 7.

- 9.- Empleo de una mezcla de caucho reticulable con azufre según la reivindicación 8 para la producción de un neumático para vehículo.

- 10.- Empleo de una mezcla de caucho reticulable con azufre según la reivindicación 8 para la producción de un cinturón, una correa o una manguera.

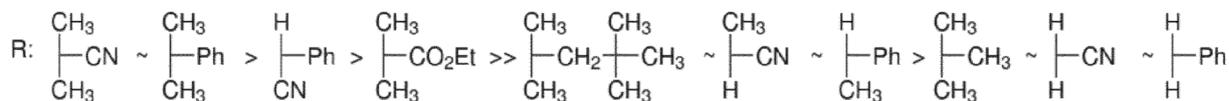


Fig. 1: grupos R típicos de agentes RAFT, clasificados según reactividad/aptitud para la polimerización de estireno

Fuente: G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *The Strem Chemiker* **2011**, 25 (1), 2-10.

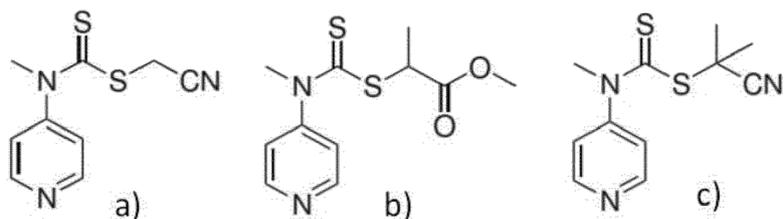


Fig. 2: agentes RAFT conmutables preferentes con R = a) CH₂CN; b) CH(CH₃)C(=O)OCH₃, o bien c) C(CH₃)₂CN, respectivamente en la forma desprotonada del grupo Z

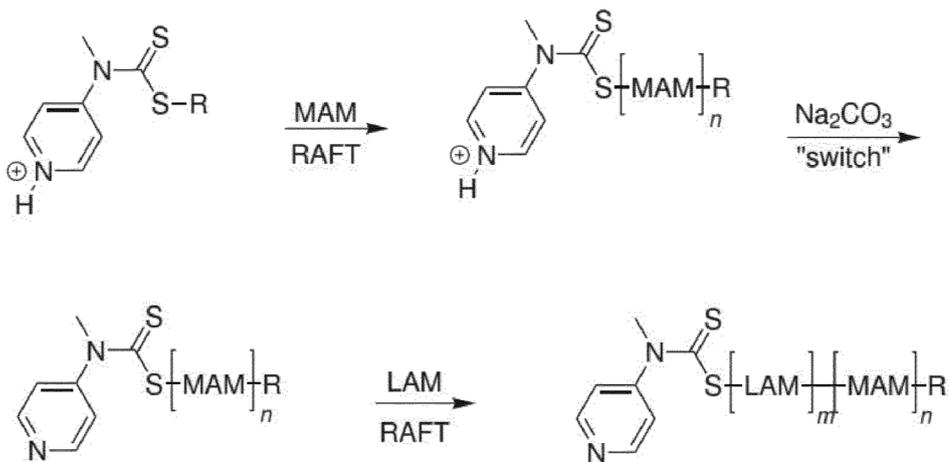


Fig. 3: representación esquemática de la síntesis de un poliMAM-*bloque*-poliLAM. La conmutación (inglés: "switch") del agente RAFT se efectúa con carbonato sódico.