

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 749**

51 Int. Cl.:

C08G 77/14	(2006.01)	C08K 3/00	(2008.01)
C07F 7/08	(2006.01)	C08C 19/30	(2006.01)
C08C 19/44	(2006.01)	C08C 19/36	(2006.01)
C08F 2/38	(2006.01)	C08F 236/06	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)	C08F 236/10	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)		
C08L 13/00	(2006.01)		
B60C 1/00	(2006.01)		
C08F 36/04	(2006.01)		
C08C 19/25	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2014 PCT/EP2014/057426**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173707**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2014 E 14717740 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2989145**

54 Título: **Polímeros que presentan un flujo en frío reducido con buen comportamiento de procesamiento**

30 Prioridad:

24.04.2013 EP 13165215

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEINHAUSER, NORBERT y
GROSS, THOMAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 758 749 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros que presentan un flujo en frío reducido con buen comportamiento de procesamiento

- 5 La invención se refiere a polímeros funcionalizados con grupos terminales, que presentan un flujo en frío reducido, con buen comportamiento de procesamiento, a su producción y a su uso.

10 En superficies de rodadura de neumáticos se persigue como propiedades importantes una buena adhesión sobre una superficie seca y mojada, una resistencia a la rodadura reducida así como una alta resistencia a la abrasión. A este respecto, es muy difícil mejorar la resistencia al deslizamiento de un neumático, sin empeorar al mismo tiempo la resistencia a la rodadura y la resistencia a la abrasión. Una resistencia a la rodadura baja es importante para un bajo consumo de combustible, y una alta resistencia a la abrasión es el factor decisivo para un alto rendimiento de rodadura del neumático.

15 La resistencia al deslizamiento en mojado y la resistencia a la rodadura de una superficie de rodadura de neumático dependen en su mayor parte de las propiedades dinámicas-mecánicas de los cauchos, que se usan en la producción de la mezcla. Para reducir la resistencia a la rodadura se utilizan para la superficie de rodadura de neumático cauchos con una alta resiliencia a temperaturas mayores (de 60°C a 100°C). Por otro lado, para mejorar la resistencia al deslizamiento en mojado resultan ventajosos cauchos con un alto factor de amortiguamiento a bajas
20 temperaturas (de 0 a 23°C) o baja resiliencia en el intervalo de 0°C a 23°C. Para cumplir es complejo perfil de requisitos se utilizan mezclas de diferentes cauchos en la superficie de rodadura. Habitualmente se usan mezclas de uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente alta, tal como caucho de estireno-butadieno, y uno o varios cauchos con temperatura de transición vítrea relativamente baja, tal como polibutadieno con un alto contenido en 1,4-cis o un caucho de estireno-butadieno con un bajo contenido en estireno y un contenido
25 reducido de vinilo o un polibutadieno producido en disolución con un contenido en 1,4-cis medio y un bajo contenido de vinilo.

30 Los cauchos en disolución polimerizados aniómicamente que contienen dobles enlaces, tales como polibutadieno en disolución y cauchos de estireno-butadieno en disolución, presentan, con respecto a los cauchos en emulsión correspondientes, ventajas en la producción de superficies de rodadura con menos resistencia a la rodadura de neumáticos. Las ventajas se encuentra entre otros en la capacidad de control del contenido en vinilo y de la temperatura de transición vítrea asociada con ello y de la ramificación de las moléculas. De esto resultan en la aplicación práctica ventajas especiales en la relación de la resistencia al deslizamiento en mojado y la resistencia a la rodadura del neumático. Aportaciones esenciales a la disipación de energía y por consiguiente a la resistencia a la
35 rodadura en superficies de rodadura de neumáticos resultan de extremo de cadenas poliméricas libres y de la construcción y degradación reversibles de la red de carga, que configura la carga (en la mayoría de los casos ácido silícico y/o negro de carbón) utilizada en la mezcla de superficie de rodadura de neumático.

40 La incorporación de grupos funcionales a los finales de cadena polimérica y/o a los inicios de cadena polimérica posibilita una unión física o química de estos finales o inicios de cadena a la superficie de carga. De este modo se limita su movilidad y por consiguiente se reduce la disipación de energía en el caso de una sollicitación dinámica de la superficie de rodadura de neumático. Al mismo tiempo, estos grupos funcionales pueden mejorar la dispersión de la carga en la superficie de rodadura de neumático, lo que puede conducir a un debilitamiento de la red de carga y con ello a una disminución adicional de la resistencia a la rodadura.
45

Con este fin se han desarrollado numerosos métodos para la modificación de grupos terminales. Por ejemplo, en el documento JP S62 10137 se describen polisiloxanos funcionalizados en los grupos terminales con grupos terminales que contienen carboxilo. El documento DE 42 40 274 A1 describe polisiloxanos funcionalizados en los grupos terminales con grupos terminales que contienen componentes fluoroalifáticos y carboxilo. El documento US 4033731 describe polimerizados de silalactona, que se producen mediante la reticulación de polimerizados de silalactona lineales según procedimientos habituales. El documento US 2005/009979 A1 describe procedimientos para modificar un extremo activo de un polímero de dieno conjugado que contiene un extremo activo con un compuesto de alcoxisilano, que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo compuesto por (a) un grupo epoxi, (b) un grupo isocianato y (c) un grupo carboxilo. Por lo demás, por ejemplo, en el documento EP0180141A1 se describe el uso de 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona o N-metilcaprolactama como reactivos de funcionalización. También se conoce el uso de óxido de etileno y N-vinilpirrolidona por el documento EP0864606A1. Una serie de posibles reactivos de funcionalización adicionales se exponen en el documento US4417029. Métodos para la incorporación de grupos funcionales a los inicios de cadena polimérica por medio de iniciadores de polimerización aniónicos funcionales se describen, por ejemplo, en los documentos EP0513217A1 y EP0675140A1 (iniciadores con grupo hidroxilo protegido), el documento US20080308204A1 (iniciadores que contienen tioéter) así como en los documentos US5792820, EP0590490A1 y EP0594107A1 (amidas alcalinas de aminas secundarias como iniciadores de polimerización).
60

El grupo carboxi como ligando bidentado, muy polar, puede interaccionar especialmente bien con la superficie de la carga de sílice en la mezcla de caucho. Se conocen métodos para la incorporación de grupos carboxi a lo largo de la cadena polimérica de cauchos de dieno producidos en disolución y se describen, por ejemplo, en los documentos DE2653144A1, EP1000971A1, EP1050545A1, WO2009034001A1. Estos métodos tienen varias desventajas, tal como, por ejemplo, que se necesitan tiempos de reacción largos, que tiene lugar una conversión solo incompleta de los reactivos de funcionalización y que se produce una variación de las cadenas poliméricas debido a reacciones secundarias, tal como ramificación. Además, estos métodos no posibilitan la funcionalización especialmente eficaz de los finales de cadena polimérica.

5
10
15
20

La incorporación de grupos carboxi a los extremos de cadena de cauchos de dieno se describe igualmente, tal como, por ejemplo, en el documento US3242129 mediante la reacción de los finales de cadena polimérica aniónicos con CO₂. Este método tiene la desventaja de que la disolución de polímero tiene que ponerse en contacto con CO₂ gaseoso, lo que resulta difícil debido a la alta viscosidad y el mal mezclado debido a ello. Adicionalmente, se producen reacciones de acoplamiento difíciles de controlar mediante la reacción de más de un final de cadena polimérica en el átomo de carbono del CO₂. Este acoplamiento puede evitarse mediante la reacción secuencial de los finales de cadena polimérica carbaniónicos en primer lugar con óxido de etileno u óxido de propileno y la reacción posterior de los finales de cadena polimérica ahora alcoxicos con un anhídrido cíclico (documento US4465809). Sin embargo, también en este caso existe la desventaja de que tiene que introducirse óxido de etileno u óxido de propileno gaseoso y además muy tóxico en la disolución de caucho altamente viscosa. Además, mediante la reacción de los extremos de cadena alcoxicos con el anhídrido cíclico se forman enlaces éster susceptibles de hidrólisis, que pueden escindirarse durante el procesamiento y durante la utilización posterior.

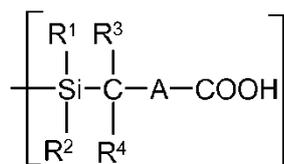
En particular, los silanos y ciclosiloxanos con en total al menos dos sustituyentes de halógeno y/o alcoxi y/o ariloxi en silicio son muy adecuados para la funcionalización de grupos terminales de cauchos de dieno, dado que uno de dichos sustituyentes en el átomo de Si puede cambiarse fácilmente en una reacción de sustitución rápida por un final de cadena polimérica de dieno aniónico y el o los demás sustituyentes de los mencionados anteriormente en Si están disponibles como grupo funcional, que, dado el caso tras una hidrólisis, pueden interaccionar con la carga de la mezcla de superficie de rodadura de neumático. Ejemplos de tales silanos se encuentran en los documentos US3244664, US4185042, EP0778311A1 y US20050203251A1.

Estos silanos presentan por regla general grupos funcionales, que están unidos directamente al átomo de Si o están unidos a través de un espaciador con Si y que pueden interaccionar con la superficie de la carga de sílice en la mezcla de caucho. En el caso de estos grupos funcionales se trata por regla general de grupos alcoxi o halógenos directamente en Si, así como de sustituyentes amino terciarios, que están unidos a través de un espaciador con Si. Las desventajas de estos silanos son la posible reacción de varios finales de cadena polimérica aniónicos por molécula de silano, la separación de componentes perturbadores y el acoplamiento configurando enlaces Si-O-Si durante el procesamiento y el almacenamiento. No se describe la incorporación de grupos carboxi por medio de estos silanos.

El documento WO2012/065908A1 describe 1-oxa-2-silacicloalcanos como reactivos de funcionalización para la incorporación de grupos terminales hidroxilo a polímeros de dieno. Estos 1-oxa-2-silacicloalcanos no presentan las desventajas de los silanos descritos en el párrafo anterior, tal como la reacción de varios finales de cadena polimérica aniónicos por molécula de silano, la separación de componentes perturbadores y el acoplamiento configurando enlaces Si-O-Si durante el procesamiento y el almacenamiento. Sin embargo, estos reactivos de funcionalización tampoco posibilitan la incorporación de grupos carboxi a los finales de cadena polimérica.

Por tanto, existía el objetivo de proporcionar polímeros carboxiterminados, que no presenten las desventajas del estado de la técnica y en particular posibiliten aprovechar la buena reactividad de silanos con finales de cadena polimérica aniónicos.

Para alcanzar este objetivo se proponen polímeros funcionalizados con grupos terminales, que en el final de cadena polimérica presentan un grupo carboxi que contiene silano de fórmula (I)



(I),

55
en la que

R¹, R² son iguales o diferentes y representan un H, restos alquilo, alcoxi, cicloalquilo, cicloalcoxi, arilo, ariloxi, alcarilo, alcariloxi, aralquilo o aralcoxi, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferiblemente O, N, S, o Si,

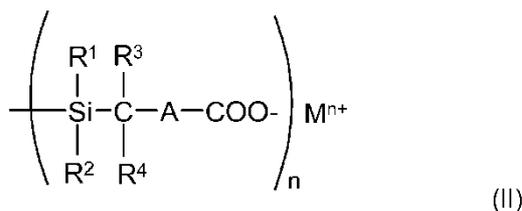
5 R³, R⁴ son iguales o diferentes y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferiblemente O, N, S o Si,

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

10 tratándose en el caso de los polímeros de polímeros de dieno.

Preferiblemente, los polímeros de dieno funcionalizados con grupos terminales según la invención pueden encontrarse como carboxilatos con grupos terminales de fórmula (II):

15



en la que

20 R¹, R² son iguales o diferentes y representan un H, restos alquilo, alcoxi, cicloalquilo, cicloalcoxi, arilo, ariloxi, alcarilo, alcariloxi, aralquilo o aralcoxi, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferiblemente O, N, S o Si,

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

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

30 n es un número entero de desde 1 hasta 4,

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

35 Los polímeros para la producción de los polímeros funcionalizados con grupos terminales según la invención son polímeros de dieno y copolímeros de dieno que pueden obtenerse mediante la copolimerización de dienos con monómeros vinilaromáticos.

40 Como dienos se prefieren 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y/o 1,3-hexadieno. De manera especialmente preferible se utilizan 1,3-butadieno y/o isopreno.

Como comonómeros vinilaromáticos pueden usarse, por ejemplo, estireno, o-, m- y/o p-metilestireno, p-*terc*-butilestireno, α-metilestireno, vinilnaftalina, divinilbenceno, trivinilbenceno y/o divinilnaftalina. De manera especialmente preferible se utiliza estireno.

45

La producción de estos polímeros tiene lugar preferiblemente mediante polimerización en disolución aniónica o mediante polimerización por medio de catalizadores de coordinación. Por catalizadores de coordinación deben entenderse en este contexto catalizadores de Ziegler-Natta o sistemas de catalizadores monometálicos. Catalizadores de coordinación preferidos son aquellos a base de Ni, Co, Ti, Zr, Nd, V, Cr, Mo, W o Fe. Iniciadores para la polimerización en disolución aniónica son aquellos a base de metal alcalino o alcalinotérreo, tales como, por ejemplo, compuestos de metil-litio, etil-litio, isopropil-litio, *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio, pentil-litio, *n*-hexil-litio, ciclohexil-litio, octil-litio, decil-litio, 2-(6-litio-*n*-hexoxi)tetrahidropirano, 3-(*terc*-butildimetilsiloxi)-1-propil-litio, fenil-litio, 4-butilfenil-litio, 1-naftil-litio, p-toluil-litio así como alil-litio, derivados de N-alilaminas terciarias, tales como [1-(dimetilamino)-2-propenil]litio, [1-[bis(fenilmetil)amino]-2-propenil]litio, [1-(difenilamino)-2-propenil]litio, [1-(1-pirrolidinil)-2-propenil]litio, amidas de litio de aminas secundarias tales como pirrolidida de litio, piperidida de litio, hexametilenimida de litio, 1-metilimidazolidida de litio, 1-metilpiperazida de litio, morfolidida de litio, dicitlohexilamida de litio, dibencilamida de litio, difenilamida de litio. Estos compuestos de alil-litio y estas amidas de litio pueden producirse también *in situ* mediante la reacción de un compuesto de organolitio con las respectivas N-alilaminas terciarias o con las respectivas aminas

55

secundarias. Por lo demás, también pueden utilizarse compuestos de organolitio di- y polifuncionales, tales como, por ejemplo, 1,4-dilitiobutano, dilitiopiperazida. Preferiblemente se utilizan *n*-butil-litio y *sec*-butil-litio.

Adicionalmente, pueden usarse los aleatorizadores y agentes de control conocidos para la microestructura del polímero, tal como, por ejemplo, dietil éter, di-*n*-propil éter, diisopropil éter, di-*n*-butil éter, etilenglicoldimetil éter, etilenglicoldietil éter, etilenglicoldi-*n*-butil éter, etilenglicoldi-*tert*-butil éter, dietilenglicoldimetil éter, dietilenglicoldietil éter, dietilenglicoldi-*n*-butil éter, dietilenglicoldi-*tert*-butil éter, 2-(2-etoxietoxi)-2-metilpropano, trietilenglicoldimetil éter, tetrahidrofurano, etiltetrahidrofurfuril éter, hexiltetrahidrofurfuril éter, 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano, dioxano, trimetilamina, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilediamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,2-dipiperidinoetano, 1,2-dipirrolidinoetano, 1,2-dimorfolinoetano así como sales de potasio y de sodio de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos.

Tales polimerizaciones en disolución se conocen y se describen, por ejemplo, en I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, página 113 - 131, en Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, tomo XIV/1, páginas 645 a 673 o en el tomo E 20 (1987), páginas 114 a 134 y páginas 134 a 153 así como en *Comprehensive Polymer Science*, vol. 4, parte II (Pergamon Press Ltd., Oxford 1989), páginas 53-108.

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

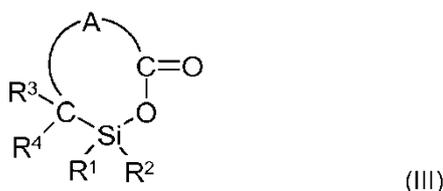
La cantidad de disolvente se encuentra en el procedimiento según la invención habitualmente en el intervalo de desde 100 hasta 1000 g, preferiblemente en el intervalo de desde 200 hasta 700 g, con respecto a 100 g de la cantidad total de monómero utilizado. Sin embargo, también es posible polimerizar los monómeros utilizados en ausencia de disolventes.

La polimerización puede realizarse de tal manera que en primer lugar se dispongan previamente los monómeros y el disolvente y entonces se inicie la polimerización mediante la adición del iniciador o catalizador. También es posible polimerizar en un procedimiento de alimentación por lotes, en el que el reactor de polimerización se llena mediante la adición de monómeros y disolvente, disponiendo previamente el iniciador o catalizador o añadiéndose con los monómeros y el disolvente. Son posibles variaciones, tal como la disposición previa del disolvente en el reactor, la adición del iniciador o catalizador y entonces la adición de los monómeros. Además, la polimerización puede llevarse a cabo en un modo de funcionamiento continuo. Una adición adicional de monómeros y de disolvente durante o al final de la polimerización es posible en todos los casos.

El tiempo de polimerización puede fluctuar en amplios intervalos de desde algunos minutos hasta algunas horas. Habitualmente se realiza la polimerización en el plazo de un periodo de tiempo de desde 10 minutos hasta 8 horas, preferiblemente de 20 minutos a 4 horas. Puede realizarse tanto a presión normal como a presión aumentada (desde 1 hasta 10 bar).

Se estableció sorprendentemente que mediante el uso de una o varias silalactonas como reactivos de funcionalización pueden producirse polímeros carboxiterminados, que no presentan las desventajas del estado de la técnica.

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



en la que

R¹, R² son iguales o diferentes y representan un H, restos alquilo, alcoxi, cicloalquilo, cicloalcoxi, arilo, ariloxi, alcarilo, alcariloxi, aralquilo o aralcoxi, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferiblemente O, N, S o Si,

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

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

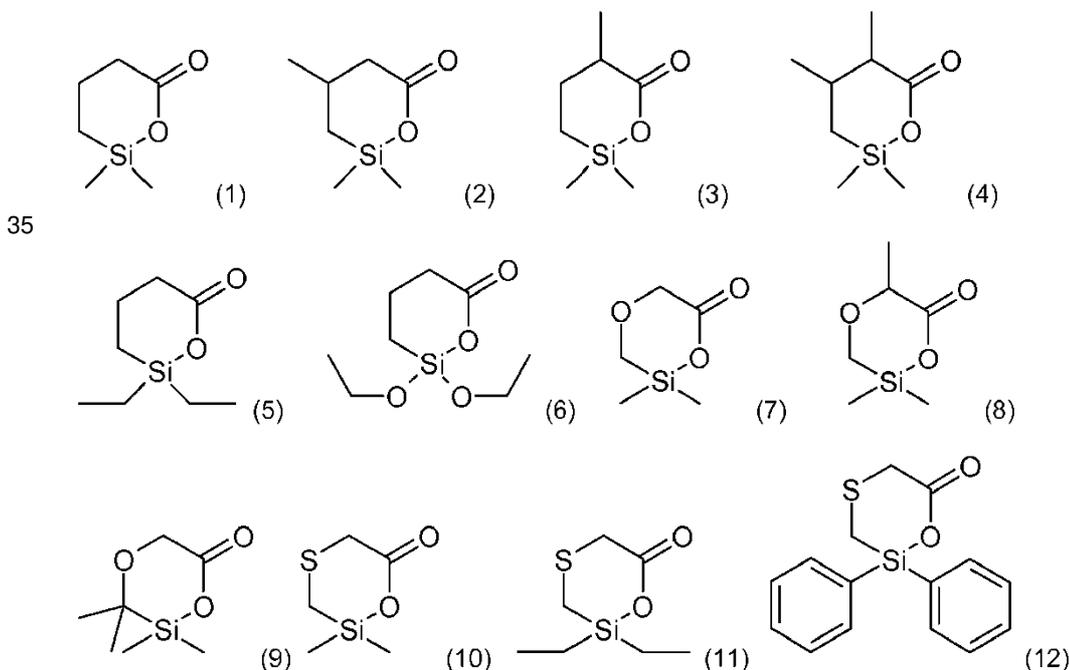
en la que preferiblemente,

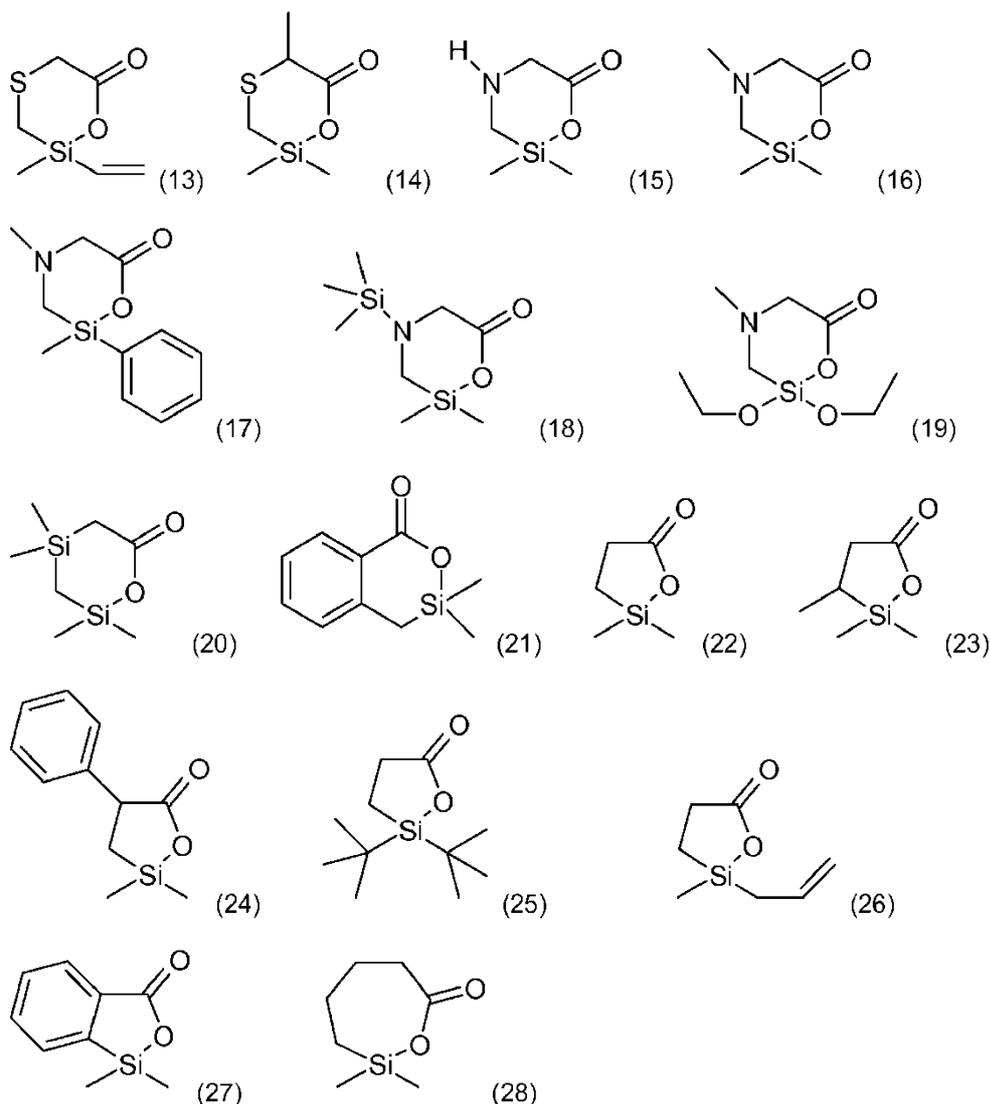
10 R¹, R² son iguales o diferentes y representan un H, restos alquilo (C₁-C₂₄), alcoxi (C₁-C₂₄), cicloalquilo (C₃-C₂₄), cicloalcoxi (C₃-C₂₄), arilo (C₆-C₂₄), ariloxi (C₆-C₂₄), alcarilo (C₆-C₂₄), alcariloxi (C₆-C₂₄), aralquilo (C₆-C₂₄) o aralcoxi (C₆-C₂₄), que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferiblemente O, N, S o Si, y

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

Ejemplos de compuestos de fórmula (III) son:

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





5

10

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

15

Se estableció que los polímeros funcionalizados con grupos terminales según la invención pueden producirse mediante la reacción de finales de cadena polimérica reactivos con silalactonas y dado el caso la protonación posterior del grupo carboxilatoterminal producido a este respecto para dar el grupo carboxiterminal.

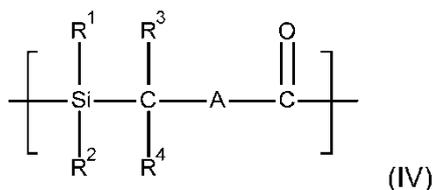
20

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

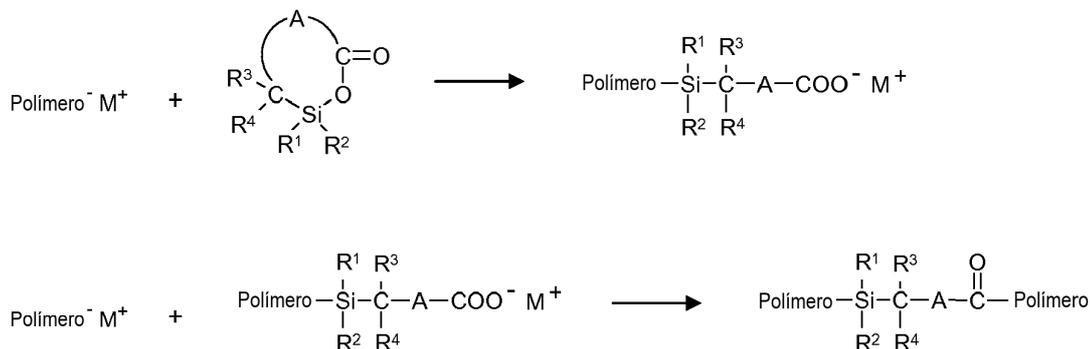
25

En la reacción de polímeros, que presentan finales de cadena polimérica nucleófilos muy reactivos, con silalactonas de fórmula (III) la unión de las cadenas poliméricas puede tener lugar no solo en el átomo de Si del reactivo de funcionalización, sino que puede producirse adicionalmente una unión al átomo de C del carbonilo. Esto conduce a un acoplamiento lineal de las cadenas poliméricas que no presentan ningún grupo terminal funcional según la fórmula (I) o (II). Estos productos de acoplamiento se denominan "dímeros" en el marco de la solicitud. Un ejemplo de un acoplamiento lineal de las cadenas poliméricas se representan en el esquema 1, pudiendo producirse en función de la apertura de anillo de la silalactona también dímeros adicionales. Todos los dímeros producidos tienen en común que presentan uno o varios elementos estructurales, derivados de silalactonas de fórmula (III), preferiblemente un elemento estructural de fórmula (IV).

30



5 En la producción de los polímeros se produce durante la adición del reactivo de funcionalización una mezcla de polímeros, que contiene un polímero funcionalizado con grupos terminales y un dímero, que contiene uno o varios elementos estructurales derivados de silalactonas de fórmula (III). Los polímeros con finales de cadena polimérica nucleófilos muy reactivos son, por ejemplo, homopolímeros de dieno y copolímeros de dieno, que se producen por medio de polimerización aniónica o con catalizadores de coordinación.



Polímero⁻ : Cadena polimérica con extremo de cadena reactivo

M⁺ : Contraión, por ejemplo, Li⁺

Esquema 1

10

El contenido en dímero en la mezcla de polímeros se encuentra habitualmente en el intervalo de desde el 10 hasta el 90% en peso, con respecto al contenido total de polímero. Tales reacciones de acoplamiento pueden desearse en algunos casos, para aumentar la polidispersidad y de esta manera influir en las propiedades reológicas de las mezclas de polímeros, tales como la viscosidad Mooney, el flujo en frío y el comportamiento de procesamiento.

15

Las mezclas de polímeros según la invención presentan preferiblemente pesos molares medios (media numérica, M_n) de desde 10.000 hasta 2.000.000 g/mol, preferiblemente desde 100.000 hasta 1.000.000 g/mol y temperaturas de transición vítrea de desde -110°C hasta +20°C, preferiblemente desde -110°C hasta 0°C, así como viscosidades Mooney [ML 1+4 (100°C)] de desde 10 hasta 200, preferiblemente desde 30 hasta 150 unidades Mooney.

20

Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la producción de los polímeros funcionalizados con grupos terminales según la invención, según el cual se añaden uno o varios compuestos de fórmula (III), como sustancia pura, disolución o suspensión, a polímeros con finales de cadena polimérica reactivos. La adición tiene lugar preferiblemente tras la finalización de la polimerización; sin embargo, también puede tener lugar antes de la reacción de monómero total. La reacción de silalactonas de fórmula (III) con polímeros con finales de cadena polimérica reactivos tiene lugar a las temperaturas usadas habitualmente para la polimerización. Los tiempos de reacción para la reacción de silalactonas de fórmula (III) con los finales de cadena polimérica reactivos puede encontrarse entre algunos minutos y varias horas.

25

30

La cantidad de estos compuestos puede seleccionarse de tal manera que todos los finales de cadena polimérica reactivos reaccionen con silalactonas de fórmula (III), o puede utilizarse una cantidad deficiente de estos compuestos. Las cantidades utilizadas de los compuestos de fórmula (III) pueden cubrir un intervalo amplio. Las cantidades preferidas se encuentran en un intervalo de desde el 0,005 hasta el 2% en peso, de manera especialmente preferible en un intervalo de desde el 0,01 hasta el 1% en peso, con respecto a la cantidad de polímero.

35

Además de las silalactonas de fórmula (III) también pueden utilizarse los reactivos de acoplamiento típicos para la polimerización de dieno aniónica para la reacción con los finales de cadena polimérica reactivos. Ejemplos de tales reactivos de acoplamiento son tetracloruro de silicio, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, tetracloruro de estaño, dicloruro de dibutilestaño, tetraalcoxisilanos, etilenglicoldiglicidil éter, 1,2,4-tris(clorometil)benzeno. Tales reactivos de acoplamiento pueden añadirse antes de las silalactonas de fórmula (III), junto con las mismas o tras las mismas.

Tras haber tenido lugar la adición de silalactonas de fórmula (III) y dado el caso de reactivos de acoplamiento se añaden antes o durante el procesamiento de los polímeros carboxilatoterminados que contienen silano según la invención preferiblemente los agentes antienviejamiento habituales, tales como fenoles impedidos estéricamente, aminas aromáticas, fosfitos, tioéter. Además pueden añadirse los aceites extendedores habituales, usados para cauchos de dieno, tales como aceites DAE (extracto aromático destilado), TDAE (extracto aromático destilado tratado), MES (solvatos de extracción suaves), RAE (extracto aromático residual), TRAE (extracto aromático residual tratado), nafténicos y nafténicos pesados. También es posible la adición de cargas, tales como negro de carbón y ácido silícico, cauchos y adyuvantes de caucho.

La eliminación del disolvente del Proceso de polimerización puede tener lugar según los procedimientos habituales, tales como destilación, separación con vapor de agua o aplicación de vacío, dado el caso a temperatura elevada.

Un objeto de la invención adicional es el uso de los polímeros funcionalizados con grupos terminales según la invención para la producción de composiciones de caucho vulcanizables.

Preferiblemente, estas composiciones de caucho vulcanizables presentan cauchos adicionales, cargas, productos químicos de caucho, adyuvantes de procesamiento y aceites extendedores.

Cauchos adicionales son, por ejemplo, caucho natural así como cauchos sintéticos. Siempre que estén presentes, su cantidad se encuentra habitualmente en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 95% en peso, preferiblemente en el intervalo de desde el 10 hasta el 80% en peso, con respecto a la cantidad de polímero total en la mezcla. La cantidad de cauchos añadidos adicionalmente depende de nuevo del respectivo propósito de uso de las mezclas según la invención. Ejemplos de tales cauchos de síntesis son BR (polibutadieno), copolímeros de ácido acrílico-éster alquílico, IR (poliisopreno), E-SBR (copolimerizados de estireno-butadieno producidos mediante polimerización por emulsión), S-SBR (copolimerizados de estireno-butadieno producidos mediante polimerización en disolución), IIR (copolimerizados de isobutileno-isopreno), NBR (copolímeros de butadieno-acrilonitrilo), HNBR (caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado), EPDM (terpolimerizados de etileno-propileno-dieno) así como mezclas de estos cauchos. Para la producción de neumáticos de vehículos resultan de interés en particular caucho natural, E-SBR así como S-SBR con una temperatura de transición vítrea por encima de -60°C , caucho de polibutadieno con un alto contenido en cis ($> 90\%$), que se produjo con catalizadores a base de Ni, Co, Ti o Nd, así como caucho de polibutadieno con un contenido en vinilo de hasta el 80% así como sus mezclas.

Como cargas se tienen en cuenta para las composiciones de caucho según la invención todas las cargas usadas en la industrial del caucho conocidas. Estas comprenden cargas tanto activas como inactivas.

Pueden mencionarse a modo de ejemplo:

- ácidos silícicos altamente dispersos, producidos, por ejemplo, mediante la precipitación de disoluciones de silicatos o hidrólisis de llama de halogenuros de silicio con superficies específicas de 5-1.000, preferiblemente 20-400 m^2/g (superficie BET) y con tamaños de partícula primaria de 10-400 nm. Los ácidos silícicos pueden encontrarse dado el caso también como óxidos mixtos con otros óxidos de metal, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti;
- silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicato alcalinotérreo tal como silicato de magnesio o silicato de calcio, con superficies BET de 20-400 m^2/g y diámetros de partícula primaria de 10-400 nm;
- silicatos naturales, tales como caolín, montmorillonita y otros ácidos silícicos que aparecen de manera natural;
- fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esteras, cuerdas) o microesferas de vidrio;
- óxidos de metal, tales como óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio;
- carbonatos de metal, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de cinc;
- hidróxidos de metal, tales como, por ejemplo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio;
- sulfatos de metal, tales como sulfato de calcio, sulfato de bario;

- negros de carbón: Los negros de carbón que deben usarse a este respecto son negros de carbón producidos según el procedimiento de negro de hollín, de canal, de horno, de negro de gas, térmico, de negro de acetileno o de arco eléctrico y presentan superficies BET de 9 - 200 m²/g, por ejemplo, negros de carbón SAF, ISAF-LS, ISAF-HM, ISAF-LM, ISAF-HS, CF, SCF, HAF-LS, HAF, HAF-HS, FF-HS, SPF, XCF, FEF-LS, FEF, FEF-HS, GPF-HS, GPF, APF, SRF-LS, SRF-LM, SRF-HS, SRF-HM y MT, o negros de carbón según la norma ASTM N 110, N219, N220, N231, N 234, N 242, N 294, N 326, N 327, N 330, N 332, N 339, N 347, N351, N 356, N 358, N 375, N 472, N 539, N 550, N 568, N 650, N 660, N754, N 762, N 765, N 774, N787 y N 990.
- geles de caucho, en particular aquellos a base de BR, E-SBR y/o policloropreno con tamaños de partícula de desde 5 hasta 1.000 nm.

Preferiblemente se utilizan como cargas ácidos silícicos altamente dispersos y/o negros de carbón.

Dichas cargas pueden utilizarse solas o en mezcla. En una forma de realización especialmente preferida, las composiciones de caucho contienen como cargas una mezcla de cargas claras, tales como ácidos silícicos altamente dispersos, y negros de carbón, encontrándose la relación de mezclado de cargas claras con respecto a negros de carbón a de 0,01:1 a 50:1, preferiblemente de 0,05:1 a 20:1.

A este respecto, las cargas se utilizan en cantidades en el intervalo de desde 10 hasta 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho. Preferiblemente se utilizan cantidades en un intervalo de desde 20 hasta 200 partes en peso.

En una forma de realización adicional de la invención, las composiciones de caucho contienen además adyuvantes de caucho, que mejoran, por ejemplo, las propiedades de procesamiento de las composiciones de caucho, que sirven para reticular las composiciones de caucho, que mejoran las propiedades físicas de los vulcanizados producidos a partir de las composiciones de caucho según la invención para su propósito de utilización especial, que mejoran la interacción entre caucho y carga o que sirven para la unión del caucho a la carga.

Los adyuvantes de caucho son, por ejemplo, agentes de reticulación, tales como, por ejemplo, azufre o compuestos que proporcionan azufre, así como aceleradores de la reacción, agentes antienviejamiento, estabilizadores térmicos, agentes fotoprotectores, agentes protectores frente al ozono, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes de pegajosidad, agentes expansores, colorantes, pigmentos, ceras, agentes extendedores, ácidos orgánicos, silanos, retardadores, óxidos de metal, aceites extendedores, tales como, por ejemplo, aceites DAE (extracto aromático destilado), TDAE (extracto aromático destilado tratado), MES (solvatos de extracción suaves), RAE (extracto aromático residual), TRAE (extracto aromático residual tratado), nafténicos y nafténicos pesados así como activadores.

La cantidad total de adyuvantes de caucho se encuentra en el intervalo de desde 1 hasta 300 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de caucho total. Preferiblemente se utilizan cantidades en el intervalo de desde 5 hasta 150 partes en peso de adyuvantes de caucho.

La producción de las composiciones de caucho vulcanizables puede tener lugar en un procedimiento de una sola etapa o en uno de múltiples etapas, prefiriéndose de 2 a 3 etapas de mezclado. Así, por ejemplo, la adición de azufre y acelerador puede tener lugar en una etapa de mezclado independiente, por ejemplo, sobre un rodillo, prefiriéndose temperaturas en el intervalo de desde 30 hasta 90°C. Preferiblemente, la adición de azufre y acelerador tiene lugar en la última etapa de mezclado.

Unidades adecuadas para la producción de las composiciones de caucho vulcanizables son, por ejemplo, rodillos, amasadores, mezcladoras internas o extrusoras de mezclado.

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

Los polímeros según la invención o sus mezclas de caucho combinan un flujo en frío bajo, buenas propiedades dinámicas y buen comportamiento de procesamiento.

Un objeto adicional de la invención es el uso de las composiciones de caucho vulcanizables según la invención para la producción de vulcanizados de caucho, en particular para la producción de neumáticos, en particular superficies de rodadura de neumáticos, que presentan una resistencia a la rodadura especialmente reducida con una resistencia al deslizamiento en mojado y una resistencia a la abrasión altas.

Las composiciones de caucho vulcanizables según la invención también son adecuadas para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo, para la producción de cubiertas de cable, tubos flexibles, correas de transmisión,

cintas transportadoras, revestimientos de rodillo, suelas de zapato, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguamiento.

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

5

Ejemplos

Ejemplo 1a: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno no funcionalizado (ejemplo comparativo)

10 Se llenó un reactor de 20 l inertizado con 8,5 kg de hexano, 1185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 8,6 mmol de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano así como 11,3 mmol de butil-litio y se calentó el contenido hasta 60°C. Se polimerizó con agitación 25 minutos a 60°C. A continuación se añadieron 11,3 mmol de alcohol cetílico para detener los finales de cadena polimérica aniónicos, se evacuó la disolución de caucho, se estabilizó mediante la adición de 3 g de Irganox® 1520 (2,4-bis(octiltiometil)-6-metilfenol) y se eliminó el disolvente mediante separación con vapor de agua.
15 Se secaron a vacío las migajas de caucho a 65°C.

Ejemplo 1b: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno carboxiterminado mediante la reacción con silalactona (según la invención)

20 Se procedió como en el ejemplo 1a. Sin embargo, en lugar del alcohol cetílico se añadió una cantidad equimolar al butil-litio de 2,2-dimetil-1-oxa-4-tia-2-silaciclohexan-6-ona (como disolución en tolueno) y se calentó el contenido del reactor a continuación durante 20 minutos más hasta 60°C.

Ejemplo 1c: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno carboxiterminado con grupo amino terciario en el inicio de cadena mediante la reacción con silalactona (según la invención)

25

Se procedió como en el ejemplo 1b. Sin embargo, antes de la adición del butil-litio se añadió una cantidad equimolar al butil-litio de pirrolidina.

Ejemplo 1d: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno hidroxiterminado mediante la reacción con caprolactona (ejemplo comparativo)

30

Se procedió como en el ejemplo 1b. Sin embargo, en lugar de la silalactona se añadió una cantidad equimolar al butil-litio de ϵ -caprolactona.

35

Ejemplo 1e: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno hidroxiterminado mediante la reacción con 1-oxa-2-silacicloalcano (ejemplo comparativo)

40 Se procedió como en el ejemplo 1b. Sin embargo, en lugar de la silalactona se añadió una cantidad equimolar al butil-litio de 2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexano (como disolución en hexano).

Las propiedades de polímero de los copolímeros de estireno-butadieno de los ejemplos 1a-e se resumen en la tabla 1

Ejemplos 2a-e: Composiciones de caucho

45

Se produjeron composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático, que contienen los copolímeros de estireno-butadieno de los ejemplos 1a-e. Los componentes se enumeran en la tabla 2. Las composiciones de caucho (sin azufre ni acelerador) se produjeron en una amasadora de 1,5 l. Los componentes azufre y acelerador se añadieron a continuación sobre un rodillo a 40°C.

50

Ejemplo 3a-e: Perfiles de extrusión

Para evaluar el comportamiento de procesamiento de las composiciones de caucho de los ejemplos 2a-e se crearon por medio de una extrusora de laboratorio a 120°C perfiles de extrusión (perfiles Garvey) (extrusora Brabender PV 301 (16 mm), diámetro de inyector 14,5 mm, boquilla S08, velocidad de giro de husillo 50 revoluciones por minuto). Estos perfiles Garvey se representan en el anexo, figuras 1/3a-e.

55

Tabla 1 : Propiedades de los copolímeros de estireno-butadieno de los ejemplos 1a-e

SSBR del ej.	Reactivo de funcionalización	Contenido en vinilo ^{a)} [% en peso]	Contenido en estireno ^{a)} [% en peso]	Tg ^{b)} [°C]	Mp1 ^{c)} [Kg/mol]	Mp2 ^{c)} [Kg/mol]	Grado de acoplamiento ^{c)} [%]	ML1+4 ^{d)} [ME]	Flujo en frío ^{e)} [mg/min]
1a (comparación)	-	51,5	20,9	-23	280	-	0	42	21
1b (según la invención)	silalactona	50,8	21,8	-23	298	620	44	84	2
1c (según la invención)	silalactona	50,9	20,4	-24	283	449	38	78	2
1d (comparación)	caprolactona	51,8	22,3	-20	264	560	28	56	8
1e (comparación)	1-oxa-2-silaciclohexano	50,9	21,5	-23	256	-	0	37	25

a) determinación del contenido en vinilo y estireno por medio de FTIR
b) determinación de la temperatura de transición vítrea por medio de DSC
c) determinación de los pesos moleculares pico Mp1 y Mp2 así como del grado de acoplamiento por medio de GPC (calibración PS)
d) determinación de la viscosidad Mooney a 100°C
e) determinación del flujo en frío a 50°C

Tabla 2. Componentes de las composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático (datos en phr: partes en peso por 100 partes en peso de caucho)

	Ejemplo comparativo 2a	Ejemplo según la invención 2b	Ejemplo según la invención 2c	Ejemplo comparativo 2d	Ejemplo comparativo 2e
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 1a	70	0	0	0	0
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 1b	0	70	0	0	0
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 1c	0	0	70	0	0
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 1d	0	0	0	70	0
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 1e	0	0	0	0	70
Poli(butadieno con alto contenido en cis (BUNA™ CB 24 de Lanxess Deutschland GmbH)	30	30	30	30	30
Ácido silícico (Ultrasil® 7000)	90	90	90	90	90
Negro de carbón (Vulcan® J/N 375)	7	7	7	7	7
Aceite de TDAE (Vivatec 500)	36,3	36,3	36,3	36,3	36,3
Adyuvante de procesamiento (Aflux 37)	3	3	3	3	3
Ácido esteárico (Edenor C. 18.98-100)	1	1	1	1	1
Agentes antienviejimiento (Vulkanox® 4020/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2	2
Agentes antienviejimiento (Vulkanox® HS/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2	2
Óxido de cinc (blanco de cinc Rotsiegel)	3	3	3	3	3
Cera (Antilux 654)	2	2	2	2	2
Silano (SI 69® de Evonik)	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Difenilguanidina (Rhenogran DPG-80)	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
Sulfenamida (Vulkacit® NZIEG de Lanxess Deutschland GmbH)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Azufre (azufre finamente dividido 90/95 Chancel)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Sulfonamida (Vulkalent® E/C)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Ejemplos 4a-e: Propiedades de vulcanizado

- 5 Las composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático de los ejemplos 2a-e según la tabla 2 se vulcanizaron 20 minutos a 160°C. Las propiedades de los vulcanizados correspondientes se exponen en la tabla 3 como ejemplos 4a-e. Las propiedades de vulcanizado de la muestra vulcanizada del ejemplo comparativo 4a con el copolímero de estireno-butadieno no funcionalizado están dotadas del índice 100. Todos los valores mayores de 100 en la tabla 3 significan una mejora porcentual correspondiente de la respectiva propiedad de prueba.

10

Tabla 3: Propiedades de vulcanizado

	Ejemplo comparativo 4a	Ejemplo según la invención 4b	Ejemplo según la invención 4c	Ejemplo comparativo 4d	Ejemplo comparativo 4e
Copolimero de estireno-butadieno en el vulcanizado:					
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 1a	X				
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 1b		X			
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 1c			X		
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 1d				X	
Copolimero de estireno-butadieno del ejemplo 1e					X
Propiedades de vulcanizado:					
tan δ a 0°C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	100	116	118	109	115
tan δ a 60°C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	100	113	131	109	117
Máximo de tan δ (barrido de amplitud MTS a 1 Hz, 60°C)	100	115	122	110	117
ΔG^* (G* al 0,5% - G* al 15% del barrido de amplitud MTS) [MPa]	100	134	167	116	189
Resiliencia a 60°C [%]	100	110	109	113	114
Abrasión (norma DIN 53516) [mm ³]	100	121	116	114	113

El valor de flujo en frío de los cauchos es una medida para el comportamiento de fluidez del caucho durante el almacenamiento. Los perfiles Garvey de mezclas de caucho no vulcanizadas sirven para evaluar el comportamiento de procesamiento de mezclas de caucho. En el caso de mezclas de superficie de rodadura de neumático vulcanizadas, la resiliencia a 60°C, el amortiguamiento dinámico $\tan \delta$ a 60°C, el máximo de $\tan \delta$ en el barrido de amplitud así como la diferencia de módulo ΔG^* entre una expansión baja y alta en el barrido de amplitud son indicadores de la resistencia a la rodadura en el neumático. El amortiguamiento dinámico $\tan \delta$ a 0°C es un indicador de la resistencia al deslizamiento en mojado del neumático. La abrasión según la norma DIN es un indicador de la resistencia a la abrasión de la superficie de rodadura de neumático.

Como ilustran las figuras 1/3a-e, todas las composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático 2a-e muestran un buen comportamiento de procesamiento (perfiles Garvey listos 3a-e). Sin embargo, como resulta evidente a partir de la tabla 1, solo los polímeros según la invención de los ejemplos 1b y 1c se caracterizan por valores de flujo en frío muy bajos. A partir de la tabla 3 se desprende que las mezclas de superficie de rodadura de neumático vulcanizadas 4b y 4c, que contienen los polímeros según la invención 1b y 1c, así como la mezcla de superficie de rodadura de neumático vulcanizada 4e, que contiene el polímero comparativo 1e, presentan además valores de prueba especialmente ventajosos para la resistencia a la rodadura, el comportamiento de deslizamiento en mojado y la resistencia a la abrasión.

Ejemplo 5a: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno no funcionalizado (ejemplo comparativo)

Se llenó un reactor de 20 l inertizado con 8,5 kg de hexano, 1185 g de 1,3-butadieno, 315 g de estireno, 8,6 mmol de 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano así como 9,5 mmol de butil-litio y se calentó el contenido hasta 60°C. Se polimerizó con agitación 25 minutos a 60°C. A continuación se añadieron 9,5 mmol de alcohol cetílico para detener los extremos de cadena polimérica aniónicos, se evacuó la disolución de caucho, se estabilizó mediante la adición de 3 g de Irganox® 1520 (2,4-bis(octiltiometil)-6-metilfenol) y se eliminó el disolvente mediante separación con vapor de agua. Se secaron a vacío las migajas de caucho a 65°C.

Ejemplo 5b: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno carboxiterminado mediante la reacción con silalactona (según la invención)

Se procedió como en el ejemplo 1b.

Ejemplo 5c: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno hidroxiterminado mediante la reacción con caprolactona (ejemplo comparativo)

Se procedió como en el ejemplo 1d. Sin embargo se utilizaron 10 mmol de butil-litio y una cantidad equimolar de ϵ -caprolactona.

Ejemplo 5d: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno hidroxiterminado mediante la reacción con 1-oxa-2-silacicloalcano (ejemplo comparativo)

Se procedió como en el ejemplo 1e. Sin embargo se utilizaron 9,5 mmol de butil-litio y una cantidad equimolar de 2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexano.

Ejemplo 5e: Síntesis de copolímero de estireno-butadieno silanolterminado mediante la reacción con hexametildiclotrisiloxano (ejemplo comparativo)

Se procedió como en el ejemplo 5d. Sin embargo, en lugar del 2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexano se utilizó una cantidad equimolar al butil-litio de hexametildiclotrisiloxano.

Las propiedades de polímero de los copolímeros de estireno-butadieno de los ejemplos 5a-e se resumen en la tabla 4.

Ejemplos 6a-e: Composiciones de caucho

Se produjeron composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático, que contienen los copolímeros de estireno-butadieno de los ejemplos 5a-e. Los componentes se enumeran en la tabla 5. Las composiciones de caucho (sin azufre ni acelerador) se produjeron en una amasadora de 1,5 l. Los componentes azufre y acelerador se añadieron a continuación sobre un rodillo a 40°C.

Ejemplo 7a-e: Perfiles de extrusión

ES 2 758 749 T3

Para evaluar el comportamiento de procesamiento de las composiciones de caucho de los ejemplos 6a-e se crearon tal como se describió anteriormente por medio de una extrusora de laboratorio a 120°C perfiles de extrusión (perfiles Garvey). Estos perfiles Garvey se representan en el anexo, figuras l/7a-e.

Tabla 4: Propiedades de los copolímeros de estireno-butadieno de los ejemplos 5a-d

SSBR del ej.	Reactivo de funcionalización	Contenido en vinilo ^{a)} [% en peso]	Contenido en estireno ^{a)} [% en peso]	Tg ^{b)} [°C]	Mp1 ^{c)} [kg/mol]	Mp2 ^{c)} [kg/mol]	Grado de acoplamiento ^{c)} [%]	ML1+4 ^{d)} [ME]	Flujo en frío ^{e)} [mg/min]
5a (comparación)	-	50,1	20,0	-26	397	-	0	78	9
5b (según la invención)	silalactona	50,7	21,2	-22	260	534	61	88	0
5c (comparación)	caprolactona	50,4	21,9	-22	366	791	27	87	2
5d (comparación)	1-oxa-2-silaciclohexano	50,1	20,8	-25	364	-	0	81	6
5e (comparación)	hexametilciclotrisiloxano	51,6	21,7	-21	368	-	0	80	6

a) determinación del contenido en vinilo y estireno por medio de FTIR
b) determinación de la temperatura de transición vítrea por medio de DSC
c) determinación de los pesos moleculares pico Mp1 y Mp2 así como del grado de acoplamiento por medio de GPC (calibración PS)
d) determinación de la viscosidad Mooney a 100°C
e) determinación del flujo en frío a 50°C

Tabla 5: Componentes de las composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático (datos en phr: partes en peso por 100 partes en peso de caucho)

	Ejemplo comparativo 6a	Ejemplo según la invención 6b	Ejemplo comparativo 6c	Ejemplo comparativo 6d	Ejemplo comparativo 6e
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5a	70	0	0	0	0
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5b	0	70	0	0	0
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5c	0	0	70	0	0
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5d	0	0	0	70	0
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5e	0	0	0	0	70
Polibutadieno con alto contenido en cis (BUNA™ CB 24 de Lanxess Deutschland GmbH)	30	30	30	30	30
Ácido silícico (Ultrasil® 7000)	90	90	90	90	90
Negro de carbón (Vulcan® J/N 375)	7	7	7	7	7
Aceite de TDAE (Vivatec 500)	36,3	36,3	36,3	36,3	36,3
Adyuvante de procesamiento (Aflux 37)	3	3	3	3	3
Ácido esteárico (Edenor C 18 98-100)	1	1	1	1	1
Agentes antienviejimiento (Vulkanox® 4020/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2	2
Agentes antienviejimiento (Vulkanox® HS/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2	2	2
Óxido de cinc (blanco de cinc Rotsiegel)	3	3	3	3	3
Cera (Antilux 654)	2	2	2	2	2
Silano (Si 69® de Evonik)	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Difenilguanidina (Rhenogran DPG-80)	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
Sulfenamida (Vulkacit® NZ/EGC de Lanxess Deutschland GmbH)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Azufre (azufre finamente dividido 90/95 Chancel)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Sulfonamida (Vulkalent® E/C)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Ejemplos 8a-d: Propiedades de vulcanizado

5 Las composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático de los ejemplos 6a-e según la tabla 5 se vulcanizaron 20 minutos a 160°C. Las propiedades de los vulcanizados correspondientes se exponen en la tabla 6 como ejemplos 8a-e. Las propiedades de vulcanizado de la muestra vulcanizada del ejemplo comparativo 6a con el copolímero de estireno-butadieno no funcionalizado están dotadas del índice 100. Todos los valores mayores de 100 en la tabla 6 significan una mejora porcentual correspondiente de la respectiva propiedad de prueba.

10

Tabla 6: Propiedades de vulcanizado

	Ejemplo comparativo 8a	Ejemplo según la invención 8b	Ejemplo comparativo 8c	Ejemplo comparativo 8d	Ejemplo comparativo 8e
Copolímero de estireno-butadieno en el vulcanizado:					
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5a	X				
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5b		X			
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5c			X		
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5d				X	
Copolímero de estireno-butadieno del ejemplo 5e					X
Propiedades de vulcanizado:					
tan δ a 0°C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	100	120	109	102	111
tan δ a 60°C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	100	113	115	122	112
Máximo de tan δ (barrido de amplitud MTS a 1 Hz, 60°C)	100	108	100	110	112
ΔG^* (G^* al 0,5% - G^* al 15% del barrido de amplitud MTS) [MPa]	100	125	107	150	136
Resiliencia a 60°C [%]	100	107	110	109	105
Abrasión (norma DIN 53516) [mm ³]	100	117	103	120	110

5 Como resulta evidente a partir de la tabla 4, todos los polímeros de los ejemplos 5a-e se caracterizan por valores de flujo en frío bajos. Como ilustran las figuras 1/7a-e, las composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático 6a, 6b y 6c, que contienen los polímeros de los ejemplos 5a (comparación), 5b (según la invención) y 5c (comparación), muestran un buen comportamiento de procesamiento (perfiles Garvey lisos 7a, 7b, 7c). Las composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático 6d y 6e, que contienen los polímeros comparativos 5d y 5e, presentan por el contrario un peor comportamiento de procesamiento (perfiles Garvey rugosos 7d, 7e). De la tabla 6 se desprende que la mezcla de superficie de rodadura de neumático vulcanizada 8b, que contiene el polímero según la invención 5b, así como las mezclas de superficie de rodadura de neumático vulcanizadas 8d y 8e con los polímeros comparativos 5d y 5e presentan valores de prueba especialmente ventajosos para la resistencia a la rodadura, el comportamiento de deslizamiento en mojado y la resistencia a la abrasión.

15 Los ejemplos dejan claro que solo con los polímeros según la invención pueden combinarse valores de flujo en frío bajos, un buen comportamiento de procesamiento de las composiciones de superficie de rodadura de neumático correspondientes y buenas propiedades de superficie de rodadura de neumático de los vulcanizados correspondientes.

20 Los polímeros según la invención 1b y 1c en la serie de ensayos 1a-e presentan valores de ML claramente mayores con respecto a los polímeros comparativos de esta serie.

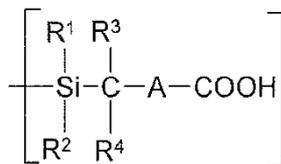
25 También los polímeros comparativos de la serie de ensayos 5a, 5c, 5d y 5e presentan valores de ML altos y por consiguiente valores de flujo en frío bajos. Sin embargo, las mezclas de caucho con estos polímeros comparativos de la serie de ensayos 5a-e muestran peores propiedades dinámicas (5a, 5c) o un mal comportamiento de procesamiento (5d, 5e). Por consiguiente, solo los polímeros según la invención o sus mezclas de caucho combinan un flujo en frío bajo, buenas propiedades dinámicas y un buen comportamiento de procesamiento.

30 Los perfiles de extrusión 3a-e y 7a-e de las composiciones de caucho de superficie de rodadura de neumático 2a-e y 6a-e resultan evidentes a partir de la figura 1.

REIVINDICACIONES

1.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales, caracterizados porque los polímeros presentan en el final de cadena polimérica un grupo carboxi que contiene silano de fórmula (I)

5



(I),

en la que

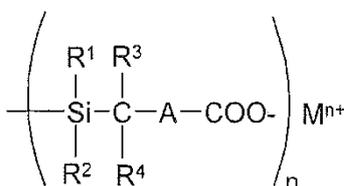
10 R¹, R² son iguales o diferentes y representan un H, restos alquilo, alcoxi, cicloalquilo, cicloalcoxi, arilo, ariloxi, alcarilo, alcariloxi, aralquilo o aralcoxi, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferiblemente O, N, S o Si,

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

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

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

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



(II),

30 en la que

R¹, R² son iguales o diferentes y representan un H, restos alquilo, alcoxi, cicloalquilo, cicloalcoxi, arilo, ariloxi, alcarilo, alcariloxi, aralquilo o aralcoxi, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferiblemente O, N, S o Si,

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

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

n es un número entero de desde 1 hasta 4,

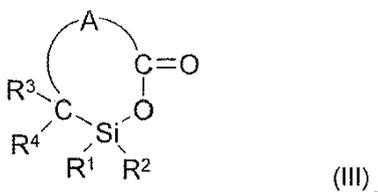
45 M es un metal o semimetal de valencia 1 a 4, preferiblemente Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Sn, Si, Zr, V, Mo o W,

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

50

3.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizados porque el polímero puede obtenerse mediante la reacción de finales de cadena polimérica reactivos con uno o varios reactivos de funcionalización en forma de silalactonas.

5 4.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales según la reivindicación 3, caracterizados porque en el caso de las silalactonas se trata de compuestos de fórmula (III)



10 en la que

R^1, R^2 son iguales o diferentes y representan un H, restos alquilo, alcoxi, cicloalquilo, cicloalcoxi, arilo, ariloxi, alcarilo, alcariloxi, aralquilo o aralcoxi, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferiblemente O, N, S o Si,

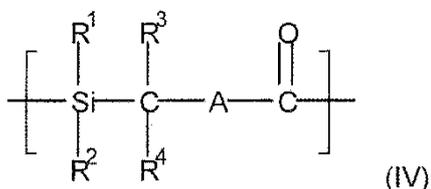
15 R^3, R^4 son iguales o diferentes y representan un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que pueden contener uno o varios heteroátomos, preferiblemente O, N, S o Si,

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

5.- Mezcla de polímeros que contiene

25 a) polímeros funcionalizados con grupos terminales según una de las reivindicaciones 1 a 4 así como

b) dímeros con uno o varios elementos estructurales derivados de silalactonas de fórmula (III), preferiblemente con un elemento estructural de fórmula (IV).



30 6.- Mezclas de polímeros según la reivindicación 5, caracterizadas porque los polímeros presentan pesos molares medios (media numérica, M_n) de desde 10.000 hasta 2.000.000 g/mol, preferiblemente desde 100.000 hasta 1.000.000 g/mol.

35 7.- Mezclas de polímeros según la reivindicación 6, caracterizadas porque los polímeros presentan temperaturas de transición vítrea de desde -110°C hasta $+20^\circ\text{C}$, preferiblemente de -110°C a 0°C .

40 8.- Uso de silalactonas como reactivos de funcionalización para la producción de polímeros funcionalizados con grupos terminales según una de las reivindicaciones 1 a 4.

45 9.- Procedimiento para la producción de polímeros funcionalizados con grupos terminales según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se añaden una o varias silalactonas en cantidades estequiométricas, en exceso o exceso con respecto a los polímeros, en particular tras la finalización de la polimerización, con finales de cadena polimérica reactivos.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la cantidad de reactivos de funcionalización asciende a desde el 0,005 hasta el 2% en peso, preferiblemente desde el 0,01 hasta el 1% en peso, con respecto a la cantidad de polímero.

50 11.- Uso de mezclas de polímeros según una de las reivindicaciones 5 a 7 para la producción de composiciones de caucho vulcanizables.

12.- Composiciones de caucho vulcanizables que contienen

a) mezclas de polímeros según una de las reivindicaciones 5 a 7 así como

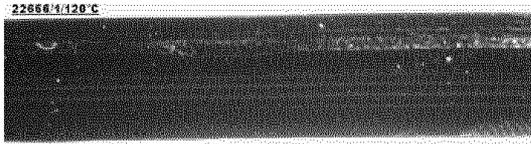
5 b) agentes antienviejimiento, aceites, cargas, cauchos y/o adyuvantes de caucho adicionales.

13.- Uso de las composiciones de caucho vulcanizables según la reivindicación 12 para la producción de cuerpos moldeados, en particular cubiertas de cable, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillo, suelas de zapato, anillos de estanqueidad, elementos de amortiguamiento o neumáticos, en particular superficies de rodadura de neumáticos.

10

14.- Cuerpos moldeados, en particular neumáticos, que pueden obtenerse según la reivindicación 13.

Figura I/3a-e



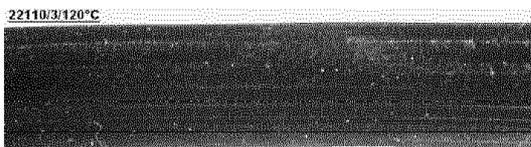
3a



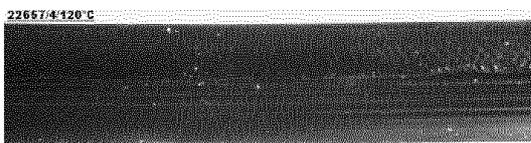
3b



3c

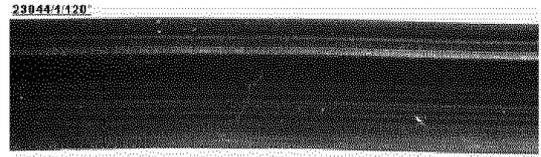


3d

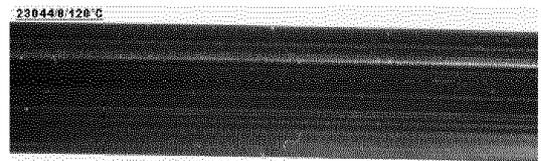


3e

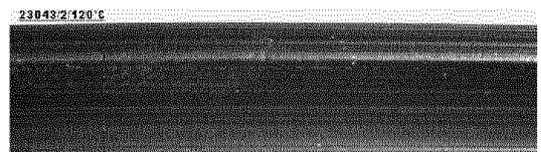
Figura I/7a-e



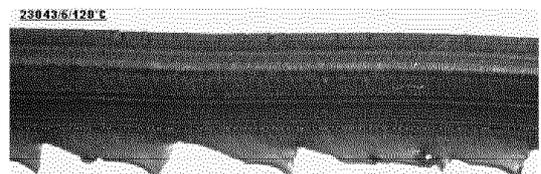
7a



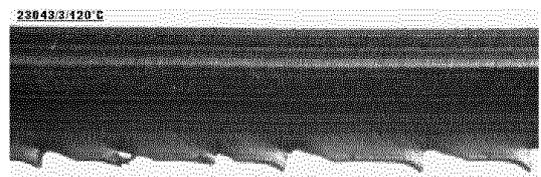
7b



7c



7d



7e