

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 204**

51 Int. Cl.:

C08C 19/44 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2011 E 16156292 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3056520**

54 Título: **Polímeros que contienen silano terminados en carbinol**

30 Prioridad:

16.11.2010 EP 10191342

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

24.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

STEINHAUSER, NORBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 780 204 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 contienen silano terminados en carbinol

La invención se refiere a polímeros funcionalizados con grupos terminales, a su producción y empleo.

5 En bandas de rodadura de neumáticos se desean como propiedades importantes una buena adherencia sobre superficie seca y húmeda, así como una elevada resistencia a la abrasión. En este caso es muy difícil mejorar la resistencia al deslizamiento de un neumático sin reducir simultáneamente la resistencia a la rodadura y la estabilidad a la abrasión. Una baja resistencia a la rodadura es significativa para un bajo consumo de combustible, y una estabilidad a la abrasión elevada es el factor decisivo para una elevada vida útil del neumático.

10 La resistencia al deslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura de una banda de rodadura de neumático dependen en gran parte de las propiedades dinámico-mecánicas de los cauchos que se emplean en la producción de la mezcla. Con el fin de reducir la resistencia a la rodadura, para la banda de rodadura de neumático se emplean cauchos con una elevada elasticidad de rebote a temperaturas elevadas (60°C a 100°C). Por otra parte, para la mejora de la resistencia al deslizamiento en húmedo son ventajosos cauchos con un elevado factor de amortiguación a bajas temperaturas (0 a 23°C), o bien baja elasticidad de rebote en el intervalo de 0°C a 23°C. Para cumplir este perfil de requisitos complejo se emplean mezclas de diversos cauchos en la banda de rodadura. Habitualmente se emplean mezclas de uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente elevada, como caucho de estireno-butadieno, y uno o varios cauchos con temperatura de transición vítrea relativamente reducida, como polibutadieno con un contenido en 1,4-cis elevado, o bien un caucho de estireno-butadieno con bajo contenido en estireno y bajo contenido en vinilo, o un polibutadieno producido en disolución con contenido en 1,4-cis medio y contenido en vinilo reducido.

15 Los cauchos en disolución que contienen dobles enlaces polimerizados aniómicamente, como cauchos de polibutadieno en disolución y de estireno-butadieno en disolución, poseen ventajas en la producción de bandas de rodadura pobres en resistencia a la rodadura frente a cauchos en emulsión correspondientes. Las ventajas consisten, entre otras cosas, en la controlabilidad del contenido en vinilo y de la temperatura de transición vítrea vinculada al mismo, y de la ramificación molecular. En la aplicación práctica, de ello resultan ventajas especiales en la relación de resistencia al deslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura del neumático. De los extremos de cadenas poliméricas libres y de la formación y degradación reversible del retículo de cargas resultan contribuciones esenciales a la energía de disipación y, por consiguiente, a la resistencia a la rodadura en bandas de rodadura de neumáticos, que forma la carga empleada en la mezcla de bandas de rodadura de neumático (generalmente ácido silícico y/u hollín).

25 La introducción de grupos funcionales en los inicios de cadenas poliméricas y/o extremos de cadenas poliméricas posibilita un enlace físico o químico de los inicios de cadenas y/o extremos de cadenas en la superficie de la carga. De este modo se limita su movilidad y, por lo tanto, la disipación de energía en el caso de tensión dinámica de la banda de rodadura del neumático. Al mismo tiempo, estos grupos funcionales pueden mejorar la dispersión de la carga en la banda de rodadura del neumático, lo que puede conducir a un debilitamiento del retículo de carga y, por lo tanto, a una reducción posterior de la resistencia a la rodadura.

35 Con este fin se han desarrollado numerosos métodos para la modificación de grupos terminales. A modo de ejemplo, en el documento EP 0 180 141 A1 se describe el empleo de 4,4'-bis(dimetilamino)-benzofenona o N-metilcaprolactama como reactivos de funcionalización. También el empleo de óxido de etileno y N-vinilpirrolidona es conocido por el documento EP 0 864 606 A1. En el documento US 4 417 029 se indica una serie de posibles reactivos de funcionalización adicionales.

45 En especial silanos con al menos dos sustituyentes halógeno y/o alquiloxi y/o ariloxi en el silicio en suma son apropiados convenientemente para la funcionalización en los extremos de cadenas poliméricas de cauchos diénicos, ya que uno de los citados sustituyentes en el átomo de Si se puede sustituir fácilmente por un extremo de cadena de polímero diénico aniónico, y el sustituyente, o bien los sustituyentes adicionales citados anteriormente en Si, se encuentran disponibles como grupo funcional que puede interactuar con la carga de la mezcla de banda de rodadura del neumático. Se encuentran ejemplos de tales silanos en los documentos US 3,244,664, US 4,185,042, EP 0 890 580 A1.

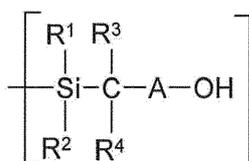
50 No obstante, muchos de los citados reactivos de funcionalización presentan inconvenientes, como por ejemplo mala solubilidad en el disolvente de proceso, toxicidad elevada o volatilidad elevada, lo que puede conducir a la contaminación del disolvente recirculado. Además, muchos de estos reactivos de funcionalización pueden reaccionar con más de un extremo de cadena polimérica aniónica, lo que conduce a reacciones de copulación interferentes y difíciles de controlar con mucha frecuencia. Esto se considera, entre otros, para los citados silanos. Éstos tienen

además el inconveniente adicional de que, en la reacción de estos silanos con el extremo de cadena polimérica aniónico, se disocian componentes como halogenuros o grupos alcoxi, transformándose estos últimos fácilmente en alcoholes. Los halogenuros favorecen la corrosión; los alcoholes pueden conducir a la contaminación del disolvente de proceso. Otro inconveniente en el empleo de silanos como reactivos de funcionalización consiste en que los polímeros terminados en siloxano obtenidos a partir de los mismos, tras la funcionalización, se pueden acoplar a través de los grupos Si-OR en los extremos de cadenas poliméricas (o bien a través de los grupos Si-OH tras hidrólisis de los grupos Si-OR) bajo formación de enlaces Si-O-Si, lo que conduce a un aumento de viscosidad no deseado de los cauchos durante la elaboración y el almacenamiento. Se describieron muchos métodos para la reducción de este aumento de viscosidad en el caso de polímeros terminados en siloxano, como por ejemplo la adición de reactivos estabilizadores a base de ácido y halogenuros de ácido (EP 0 801 078 A1), adición de siloxano (EP 1 198 506 B1), adición de alcoholes de cadena larga (EP 1 237 934 B1) o adición de reactivos para el control del valor de pH (EP 1 726 598).

El documento EP 0 778 311 B1 describe, entre otros, ciclosiloxanos como reactivos de funcionalización para la introducción de grupos Si-OH. Frente a los silanos citados anteriormente, estos ciclosiloxanos tienen la ventaja de que solo puede reaccionar respectivamente un extremo de cadena polimérica aniónico por molécula de ciclosiloxano. Por lo tanto, durante la reacción de funcionalización no tienen lugar acoplamiento mediante adición de más de una cadena polimérica por reactivo de funcionalización. No obstante, los grupos terminales de Si-OH formados tras introducción del reactivo de funcionalización, como se explica anteriormente y se describe también en el documento US 4,618,650, se pueden acoplar bajo formación de enlaces Si-O-Si. Por lo tanto, también existe el problema del aumento de viscosidad no deseado durante la elaboración y el almacenaje. El documento US 5 290 901 describe la producción de polisiloxanos, que presentan un grupo carbinol que contiene silano en el extremo de la cadena. El documento US 7 504 457 describe la producción de polímeros diénicos funcionalizados mediante reacción de polímeros diénicos vivos con heterociclos. El documento WO 2010/043664 describe la producción de polímeros diénicos modificados que contienen grupos hidroxilo terminales.

Por lo tanto, existía la tarea de poner a disposición polímeros funcionalizados con grupos terminales que no presentaran los inconvenientes del estado de la técnica, y posibilitaran en especial utilizar la buena reactividad de silanos con extremos de cadenas poliméricas aniónicos sin tener sus inconvenientes, como por ejemplo reacción de varios extremos de cadenas poliméricas aniónicos por molécula de silano, eliminación de componentes interferentes y acoplamiento bajo formación de enlaces Si-O-Si en la elaboración y el almacenamiento.

Para la solución de esta tarea se proponen polímeros funcionalizados con grupos terminales, que presentan en el extremo de la cadena polimérica un grupo carbinol que contiene silano de la Fórmula (I)



(I)

representando

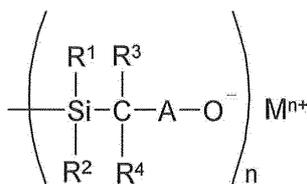
R1, R2 restos alquilo y arilo iguales o diferentes, siendo

R3, R4 iguales o diferentes, y representando un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S, Si, representando

A un resto divalente orgánico, que puede contener, además de C y H, heteroátomos como O, N, S, Si,

tratándose en el caso de los polímeros de polímeros diénicos o copolímeros diénicos obtenibles mediante copolimerización de dienos con monómeros aromáticos vinílicos.

Los polímeros funcionalizados con grupos terminales según la invención se pueden presentar preferentemente como sales metálicas con grupos terminales de la Fórmula (II):



(II)

siendo

- 5 R1, R2 iguales o diferentes y representando restos alquilo y arilo, siendo
 R3, R4 iguales o diferentes y representando un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden
 contener heteroátomos como O, N, S, Si, representando
 A un resto divalente orgánico, que puede contener, además de C y H, heteroátomos como O, N, S, Si, siendo
 n un número entero de 1 a 4, siendo
 10 M un metal o semimetal de valencia 1 a 4, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si, Sn.

Los polímeros para la producción de los polímeros funcionalizados con grupos terminales según la invención son
 polímeros diénicos y copolímeros diénicos obtenibles mediante copolimerización de dienos con monómeros
 aromáticos vinílicos.

- 15 Como dienos son preferentes 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y/o
 1,3-hexadieno. De modo especialmente preferente se emplean 1,3-butadieno y/o isopreno.

Como comonómeros aromáticos vinílicos se pueden emplear, por ejemplo, estireno, o-, m- y/o p-metilestireno, p-*terc*-
 butilestireno, α-metilestireno, vinilnaftalina, divinilbenceno, trivinilbenceno y/o divinilnaftalina. De modo especialmente
 preferente se emplea estireno.

- 20 La producción de estos polímeros se efectúa preferentemente mediante polimerización en disolución aniónica o
 mediante polimerización por medio de catalizadores de coordinación. En este contexto, se debe entender por
 catalizadores de coordinación catalizadores de Ziegler-Natta o sistemas catalizadores monometálicos. Los
 catalizadores de coordinación preferentes son aquellos a base de Ni, Co, Ti, Zr, Nd, V, Cr, Mo, W o Fe. Los iniciadores
 para la polimerización en disolución aniónica son aquellos a base de metal alcalino o alcalinotérreo, como por ejemplo
 25 metililitio, etililitio, isopropililitio, *n*-butililitio, *sec*-butililitio, pentililitio, *n*-hexililitio, ciclohexililitio, octililitio, decililitio, 2-(6-litio-*n*-
 hexoxi)tetrahidropirano, 3-(*terc*-butildimetilsiloxi)-1-propililitio, fenililitio, 4-butilfenililitio, 1-naftililitio, p-toluillitio, amidas de
 litio de amidas secundarias, como piperiduro de litio, piperiduro de litio, hexametenimida de litio, difenilamida de litio.
 Estas amidas de litio se pueden producir también *in situ* mediante reacción de un compuesto de organolitio con aminas
 secundarias. Por lo demás, también se pueden emplear compuestos de organolitio di- y polifuncionales, como por
 ejemplo 1,4-dilitiobutano, piperazida de dililitio. Preferentemente se emplean *n*-butililitio y *sec*-butililitio.

- 30 Adicionalmente se pueden emplear los conocidos randomizadores y agentes de control para la microestructura del
 polímero, como por ejemplo dietiléter, di-*n*-propiléter, diisopropiléter, di-*n*-butiléter, etilenglicoldietiléter,
 etilenglicoldietiléter, etilenglicoldi-*n*-butiléter, etilenglicoldi-*terc*-butiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicoldietiléter,
 dietilenglicoldi-*n*-butiléter, dietilenglicoldi-*terc*-butiléter, 2-(2-etoxietoxi)-2-metil-propano, trietilenglicoldietiléter,
 tetrahidrofurano, etiltetrahidrofurfuriléter, hexiltetrahidrofurfuriléter, 2,2-bis(2-tetrahidrofuril)propano, dioxano,
 35 trimetilamina, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, 1,2-dipiperidinoetano,
 1,2-dipirrolidinoetano, 1,2-dimorfolinoetano, así como sales potásicas y sódicas de alcoholes, fenoles, ácidos
 carboxílicos, ácidos sulfónicos.

- Tales polimerizaciones en disolución son conocidas y se describen, por ejemplo, en I. Franta, *Elastomers and Rubber*
Compounding Materials; Elsevier 1989, páginas 113 - 131, en Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*,
 40 editorial Thieme, 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 diénicos y copolímeros diénicos preferentes tiene lugar preferentemente en un
 disolvente. Como disolvente para la polimerización se emplean preferentemente disolventes inertes apróticos, como
 45 por ejemplo hidrocarburos parafínicos, como butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, decanos isómeros,
 ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano o 1,4-dimetilciclohexano, o hidrocarburos aromáticos,
 como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, dietilbenceno o propilbenceno. Estos disolventes se pueden emplear por
 separado o en combinación. Son preferentes ciclohexano y *n*-hexano. Es igualmente posible la mezcla con disolventes
 polares.

En el procedimiento según la invención, la cantidad de disolvente asciende habitualmente a 100 hasta 1000 g, preferentemente 200 a 700 g, referido a 100 g de la cantidad total de monómero empleado. No obstante, también es posible polimerizar los monómeros empleados en ausencia de disolventes.

5 La polimerización se puede realizar de modo que en primer lugar se dispongan los monómeros y el disolvente, y después se inicie la polimerización mediante adición del iniciador o catalizador. También es posible polimerizar en un procedimiento de alimentación, en el que el reactor de polimerización se carga mediante adición de monómeros y disolvente, disponiéndose el iniciador o catalizador, o añadiéndose este con los monómeros y el disolvente. Son posibles variaciones, como disposición del disolvente en el reactor, adición del iniciador o catalizador, y después adición de los monómeros. La polimerización se puede realizar además en un régimen continuo. En todos los casos es posible la adición posterior de monómeros y disolvente durante o tras la polimerización.

El tiempo de polimerización puede oscilar en amplios intervalos de algunos minutos a algunas horas. La polimerización se realiza habitualmente en un intervalo de tiempo de aproximadamente 10 minutos hasta 8 horas, preferentemente 20 minutos a 4 horas. Ésta se puede realizar tanto a presión normal como también a presión elevada (1 a 10 bar).

15 Sorprendentemente se verificó que, mediante el empleo de uno o varios 1-oxa-2-silacicicloalcanos como reactivos de funcionalización se pueden producir polímeros funcionalizados con grupos terminales que no presentan los inconvenientes del estado de la técnica. A modo de ejemplo, no pueden tener lugar acoplamientos mediante reacciones múltiples en el reactivo de funcionalización, eliminación de componentes interferentes, así como acoplamientos mediante formación de enlaces Si-O-Si en la elaboración y el almacenaje.

En el caso de los 1-oxa-2-silacicicloalcanos se trata de compuestos de la Fórmula general (III)



representando

R1, R2 restos alquilo y arilo iguales o diferentes, siendo

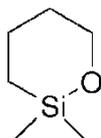
25 R3, R4 iguales o diferentes, y representando un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S, Si, representando

A un resto divalente orgánico, que puede contener, además de C y H, heteroátomos como O, N, S, Si.

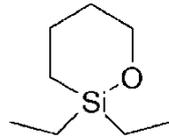
En este caso, el átomo de Si de la Fórmula (III) es monofuncional, debiéndose entender por monofuncional que el átomo de Si presenta tres enlaces Si-C y un enlace Si-O.

Son ejemplos de compuestos de la Fórmula (III):

30 2,2-dimetil-1-oxa-2-silaciciclohexano

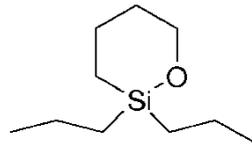


2,2-dietil-1-oxa-2-silaciclohexano

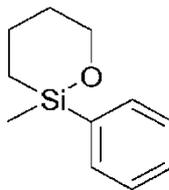


2,2-dipropil-1-oxa-2-silaciclohexano

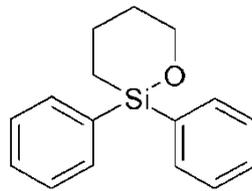
5



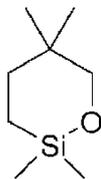
2-metil-2-fenil-1-oxa-2-silaciclohexano



10 2,2-difenil-1-oxa-2-silaciclohexano

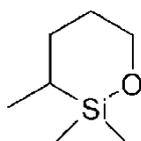


2,2,5,5-tetrametil-1-oxa-2-silaciclohexano

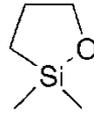


15

2,2,3-trimetil-1-oxa-2-silaciclohexano

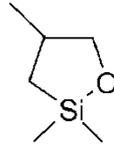


2,2-dimetil-1-oxa-2-silaciclopentano

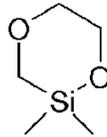


2,2,4-trimetil-1-oxa-2-silaciclopentano

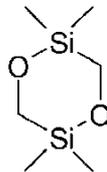
5



2,2-dimetil-1,4-dioxa-2-silaciclohexano

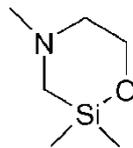


10 2,2,5,5-tetrametil-1,4-dioxa-2,5-disilaciclohexano

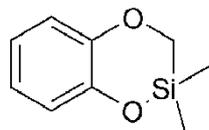


2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexano

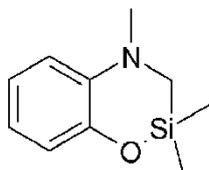
15



Benzo-2,2-dimetil-1,4-dioxa-2-silaciclohexano



Benzo-2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexano



5 Se determinó que los polímeros diénicos funcionalizados con grupos terminales según la invención se pueden producir mediante reacción de extremos reactivos de cadenas poliméricas con 1-oxa-2-silacicloalcanos, y en caso dado protonación subsiguiente de los grupos terminales alcoholato para dar el alcohol.

Por consiguiente, también es objeto de la invención el empleo de 1-oxa-2-silacicloalcanos como reactivos de funcionalización para la producción de los polímeros funcionalizados con grupos terminales según la invención con grupos terminales de la Fórmula (I) o (II).

10 Los polímeros funcionalizados con grupos terminales según la invención presentan preferentemente pesos moleculares medios (media numérica) de 10000 a 2000000 g/mol, preferentemente 100000 a 1000000 g/mol, y temperaturas de transición vítrea de -110°C a +20°C, preferentemente -110°C a 0°C, así viscosidades de Mooney ML 1+4 (100°C) de 10 a 200, preferentemente de 30 a 150 unidades de Mooney.

15 Otro objeto 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 la Fórmula (III), como sustancia pura, disolución o suspensión, a polímeros con extremos reactivos de cadenas poliméricas. La adición se efectúa una vez concluida la polimerización; no obstante, también se puede efectuar ésta antes de conversión de monómeros completa. La reacción de compuestos de la Fórmula (III) con polímeros con extremos reactivos de cadenas poliméricas se efectúa a las temperaturas empleadas habitualmente para la polimerización. Los tiempos de reacción para la
20 reacción de compuestos según la Fórmula (III) con los extremos reactivos de cadenas poliméricas se pueden situar entre algunos minutos a varias horas.

La cantidad de estos compuestos se puede seleccionar de modo que todos los extremos reactivos de cadenas poliméricas reaccionen con compuestos de la Fórmula (III), o se puede emplear un exceso de estos compuestos. La cantidad empleada de compuestos según la Fórmula (III) pueden cubrir un amplio intervalo. Las cantidades preferentes se sitúan entre 0,005 – 2 % en peso, de modo especialmente preferente entre 0,01 - 1 % en peso, referido a la cantidad de polímero.
25

Adicionalmente a los compuestos según la Fórmula (III), para la reacción con los extremos reactivos de cadenas poliméricas se pueden emplear también los reactivos de acoplamiento típicos para la polimerización de dienos aniónica. Son ejemplos de tales reactivos de acoplamiento tetracloruro de silicio, metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, tetracloruro de estaño, dicloruro de dibutilestaño, tetraalcoxisilanos, diglicidiléter de etilenglicol, 1,2,4-tris(clorometil)benceno. Tales reactivos de acoplamiento se pueden añadir previamente a los compuestos de la Fórmula (III), junto con éstos o después de éstos.
30

Una vez efectuada la adición de compuestos de la Fórmula (III), y en caso dado de reactivos de acoplamiento, antes o durante la elaboración de los polímeros que contienen silano terminados en carbinol según la invención se añaden preferentemente los agentes antienviejecimiento habituales, como fenoles con impedimento estérico, aminas aromáticas, fosfitos, tioéteres. Además se pueden añadir los aceites de extensión habituales, empleados para cauchos diénicos, como DAE (Distillate Aromatic Extract), TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract), MES (Mild Extraction Solvates), RAE (Residual Aromatic Extract), TRAE (Treated Residual Aromatic Extract), aceites nafténicos y nafténicos pesados. También es posible la adición de cargas, como hollín y ácido silícico, cauchos y agentes auxiliares de caucho.
35

La eliminación del disolvente a partir del proceso de polimerización se puede efectuar según los procedimientos habituales, como destilación, rectificación con vapor de agua o aplicación de un vacío, en caso dado a temperatura elevada.
40

Otro objeto de la invención es el empleo de los polímeros funcionalizados con grupos terminales según la invención para la producción de composiciones de caucho vulcanizables.

ES 2 780 204 T3

Estas composiciones de caucho vulcanizables presentan preferentemente otros cauchos, cargas, productos químicos de caucho, agentes auxiliares de elaboración y aceites diluyentes.

5 Son cauchos adicionales, a modo de ejemplo, caucho natural, así como cauchos sintéticos. En tanto estén presentes, su cantidad se sitúa habitualmente en el intervalo de 0,5 a 95, preferentemente 10 a 80 % en peso, referido a la cantidad de polímero total en la mezcla. La cantidad de cauchos añadidos adicionalmente se ajusta de nuevo al respectivo fin de empleo de las mezclas según la invención.

En este caso indíquense de manera ejemplar cauchos sintéticos conocidos por la literatura. Éstos comprenden, entre otros

10 BR - polibutadieno

ABR - copolímeros de butadieno/acrilato de C₁-C₄-alquilo

IR - poliisopreno

E-SBR - copolímeros de estireno-butadieno con contenidos en estireno de 1-60, preferentemente 20-50 % en peso, producidos mediante polimerización en emulsión

15 S-SBR - copolímeros de estireno-butadieno con contenidos en estireno de 1-60, preferentemente 15-45 % en peso, producidos mediante polimerización en disolución

IIR - copolímeros de isobutileno-isopreno

20 NBR - copolímeros de butadieno-acrilonitrilo con contenidos en acrilonitrilo de 5-60, preferentemente 10-40 % en peso

HNBR - caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado

EPDM - terpolímeros de etileno-propileno-dieno,

25 así como mezclas de estos cauchos. Para la producción de neumáticos de vehículos son interesantes en especial caucho natural, E-SBR, así como S-SBR con una temperatura de transición vítrea por encima de -60°C, caucho de polibutadieno con contenido cis elevado (> 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 80 %, así como sus mezclas.

Para las composiciones de caucho según la invención entran en consideración como cargas todas las cargas conocidas empleadas en la industria del caucho. Éstas comprenden cargas tanto activas como también inactivas.

Se deben mencionar, a modo de ejemplo:

30 - ácidos silícicos altamente dispersos, producidos, por ejemplo, mediante precipitación de disoluciones de silicatos o hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio con superficies específicas de 5-1000, preferentemente 20-400 m²/g (superficie BET) y con tamaños de partícula primarios de 10-400 nm. Los ácidos silícicos se pueden presentar, en caso dado, también como óxidos mixos con otros metales, como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti;

35 - silicatos sintéticos, como silicato de aluminio, silicato alcalinotérreo, como silicato de magnesio o silicato de calcio, con superficies según BET de 20-400 m²/g y diámetros de partícula primaria de 10-400 nm;

- silicatos naturales, como caolín y otros ácidos silícicos que se presentan naturalmente;

- fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esteras, hebras), o microbolas de vidrio;

- óxidos metálicos, como óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio;

40 - carbonatos metálicos, como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de zinc;

- hidróxidos metálicos, como por ejemplo hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio;

- sulfatos metálicos, como sulfato de calcio, sulfato de bario;

- hollines: los hollines a emplear en este caso son hollines producidos según el procedimiento de hollín a la llama,

45 - canal, horno, hollín gaseoso, térmico, hollín de acetileno o de arco voltaico, y poseen superficies según BET de 9 - 200 m²/g, por ejemplo hollines SAF, ISAF-LS, ISAF-HM, ISAF-LM, ISAF-HS, CF, SCF, HAF-LS, HAF, HAF-HS, FF-HS, SPF, XCF, FEF-LS, FEF, FEF-HS, GPF-HS, GPF, APF, SRF-LS, SRF-LM, SRF-HS, SRF-HM y MT, o bien según la norma ASTM N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 y N990;

- geles de caucho, en especial aquellos a base de BR, E-SBR y/o policloropreno con tamaños de partícula de 5 a 1000 nm.

Como cargas se emplean preferentemente ácidos silícicos altamente dispersos y/u hollines.

- 5 Las citadas cargas se pueden emplear por separado o en mezcla. En una forma de realización especialmente preferente, las composiciones de caucho contienen como cargas una mezcla de cargas claras, como ácidos silícicos altamente dispersos y hollines, situándose la proporción de mezcla de cargas claras respecto a hollines en 0,01 :1 a 50:1, preferentemente 0,05:1 a 20:1.

En este caso, las cargas se emplean en cantidades de 10 a 500 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho. Preferentemente se emplean 20 a 200 partes en peso.

- 10 En otra forma de realización de la invención, las composiciones de caucho contienen aún agentes auxiliares de caucho, que mejoran, a modo de ejemplo, las propiedades de elaboración de las composiciones de caucho, sirven para la reticulación de las composiciones de caucho, mejoran las propiedades físicas de los vulcanizados producidos a partir de las composiciones de caucho según la invención para su fin de empleo especial, mejoran la interacción entre caucho y carga, o sirven para la unión del caucho a la carga.

- 15 Los agentes auxiliares de caucho son, por ejemplo, agentes reticulantes, como por ejemplo azufre o compuestos que proporcionan azufre, así como aceleradores de reacción, agentes antienviejecimiento, estabilizadores térmicos, agentes de protección lumínica, agentes de protección frente a ozono, agentes auxiliares de elaboración, plastificantes, colas, agentes propulsores, colorantes, pigmentos, ceras, agentes de extensión, ácidos orgánicos, silanos, retardadores, óxidos metálicos, aceites de extensión, como por ejemplo DAE (Distillate Aromatic Extract),
20 TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract), MES (Mild Extraction Solvates), RAE (Residual Aromatic Extract), TRAE (Treated Residual Aromatic Extract), aceites nafténicos y nafténicos pesados, así como activadores.

La cantidad total de agentes auxiliares de caucho se sitúa en el intervalo de 1 a 300 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho total. Preferentemente se emplean 5 a 150 partes en peso de agentes auxiliares de caucho.

- 25 La producción de las composiciones de caucho vulcanizables se puede efectuar en un procedimiento de una etapa o de varias etapas, siendo preferentes 2 a 3 etapas de mezclado. De este modo se puede efectuar, por ejemplo, la adición de azufre y acelerador en una etapa de mezcla separada, por ejemplo en un cilindro, siendo preferentes temperaturas en el intervalo 30°C a 90°C. La adición de azufre y acelerador se efectúa preferentemente en la última etapa de mezclado.

- 30 Son agregados apropiados para la producción de las composiciones de caucho vulcanizables, a modo de ejemplo, cilindros, amasadoras, mezcladoras internas o extrusoras de mezclado.

Por consiguiente, son otro objeto de la invención composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros funcionalizados con grupos terminales con grupos terminales de la Fórmula (I) o (II).

- 35 Otro objeto de la invención es el empleo de las composiciones de caucho vulcanizables según la invención para la producción de vulcanizados de caucho, en especial para la producción de neumáticos, en especial bandas de rodadura de neumáticos, que presentan una resistencia a la rodadura especialmente reducida con elevada resistencia al deslizamiento en húmedo y estabilidad a la abrasión.

Las composiciones de caucho vulcanizables según la invención son también apropiadas para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción de revestimientos de cables, mangueras, correas de transmisión, bandas transportadoras, revestimientos de cilindros, suelas de zapatos, anillos de obturación y elementos de amortiguación.

- 40 Los siguientes ejemplos sirven para la explicación de la invención, sin tener efecto limitante.

Ejemplos

Ejemplo 1a: síntesis de copolímero de estireno-butadieno (ejemplo comparativo)

- 45 Se cargó un reactor de 20 l inertizado con 8,5 kg de hexano, 1125 g de 1,3-butadieno, 375 g de estireno, 28 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahydrofurfuril)propano, así como 10 mmoles de butilitio, y se calentó el contenido a 70°C. Se polimerizó bajo agitación 1 hora a 70°C. A continuación se descargó la disolución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3

g de Irganox® 1520 (2,4-bis(octiltiometil)-6-metilfenol) y se eliminó el disolvente mediante rectificación con vapor de agua. Se secaron las migas de caucho a 65°C en vacío.

5 Contenido en vinilo (mediante espectroscopía IR): 51,5 % en peso; contenido en estireno (mediante espectroscopía IR): 24,7 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -16°C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 242 kg/mol; M_w/M_n : 1,30; viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C): 71 ME

Ejemplo 1b: síntesis de copolímero de estireno-butadieno que contiene silano terminado en carbinol (según la invención)

10 Se cargó un reactor de 20 l inertizado con 8,5 kg de hexano, 1125 g de 1,3-butadieno, 375 g de estireno, 28 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofurfuril)propano, así como 10 mmoles de butillitio, y se calentó el contenido a 70°C. Se polimerizó bajo agitación 1 hora a 70°C. A continuación se añadieron 11 mmoles (1,43 g) de 2,2-dimetil-1-oxa-2-silaciclohexano y se calentó el contenido del reactor otros 20 minutos a 70°C. A continuación se descargó la disolución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3 g de Irganox® 1520 y se eliminó el disolvente mediante rectificación con vapor de agua. Se secaron las migas de caucho a 65°C en vacío.

15 Contenido en vinilo (mediante espectroscopía IR): 51,2 % en peso; contenido en estireno (mediante espectroscopía IR): 24,8 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -15°C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 261 kg/mol; M_w/M_n : 1,17; viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C): 73 ME

Ejemplo 1c: síntesis de copolímero de estireno-butadieno que contiene silano terminado en carbinol (según la invención)

20 Se cargó un reactor de 20 l inertizado con 8,5 kg de hexano, 1125 g de 1,3-butadieno, 375 g de estireno, 28 mmoles de 2,2-bis(2-tetrahidrofurfuril)propano, así como 10,5 mmoles de butillitio, y se calentó el contenido a 70°C. Se polimerizó bajo agitación 1 h a 70°C. Después se añadieron 11,6 mmoles (1,69 g) de 2,2,4-trimetil-1-oxa-4-aza-2-silaciclohexano y se calentó el contenido del reactor otros 20 min a 70°C. A continuación se descargó la disolución de caucho, se estabilizó mediante adición de 3 g de Irganox® 1520 y se eliminó el disolvente mediante rectificación con vapor de agua. Se secaron las migas de caucho a 65°C en vacío.

25 Contenido en vinilo (mediante espectroscopía IR): 51,3 % en peso; contenido en estireno (mediante espectroscopía IR): 25,4 % en peso, temperatura de transición vítrea (DSC): -17°C; peso molecular promedio en número M_n (GPC, patrón de PS): 233 kg/mol; M_w/M_n : 1,18; viscosidad de Mooney (ML1+4 a 100°C): 69 ME

Ejemplos 2a-c: composiciones de caucho

30 Se produjeron composiciones de caucho para bandas de rodadura de neumáticos que contenían el copolímero de estireno-butadieno del Ejemplo 1a como ejemplo comparativo (composición de caucho 2a), así como los copolímeros de estireno-butadieno que contienen silano terminados en carbinol del Ejemplo 1b y 1c según la invención (composiciones de caucho 2b y 2c). Los componentes se enumeran en la Tabla 1. Las composiciones de caucho (sin azufre ni acelerador) se produjeron en una amasadora de 1,5 l. A continuación se añadieron los componentes azufre y acelerador en un cilindro a 40°C.

Tabla 1: componentes de las composiciones de caucho de banda de rodadura de neumáticos (datos en phr: partes en peso por 100 partes en peso de caucho)

	Ejemplo comparativo 2a	Ejemplo 2b según la invención	Ejemplo 2c según la invención
Copolímero de estireno-butadieno del Ejemplo 1a	70	0	0
Copolímero de estireno-butadieno que contiene silano terminado en carbinol del Ejemplo 1b	0	70	0
Copolímero de estireno-butadieno que contiene silano terminado en carbinol del Ejemplo 1c	0	0	70
Polibutadieno con alto contenido cis (BUNA™ CB 24 de Lanxess Deutschland)	30	30	30
Ácido silícico (Ultrasil® 7000)	90	90	90
Hollín (Vulcan® J/N 375)	7	7	7
Aceite TDAE (Vivatec 500)	36,3	36,3	36,3
Agente auxiliar de elaboración (Aflux 37)	3	3	3
Ácido esteárico (Edenor C 18 98-100)	1	1	1
Agente antienviejecimiento (Vulkanox® 4020/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2
Agente antienviejecimiento (Vulkanox® HS/LG de Lanxess Deutschland GmbH)	2	2	2
Óxido de zinc (Zinkweiß Rotsiegel)	2	2	2
Cera (Antilux 654)	2	2	2
Silano (Si 69® von Evonik)	7,2	7,2	7,2
Difenilguanidina (Vulkacit® D/C de Lanxess Deutschland GmbH)	2,2	2,2	2,2
Sulfenamida (Vulkacit® NZ/EGC de Lanxess Deutschland GmbH)	1,6	1,6	1,6
Azufre (azufre moltrurado 90/95 Chancel)	1,6	1,6	1,6
Sulfonamida (Vulkaent® E/C)	0,2	0,2	0,2

Ejemplos 3 a-c: propiedades de vulcanizado

Se vulcanizaron 20 minutos a 160°C las composiciones de caucho de banda de rodadura de neumáticos de los Ejemplos 2a-c según la Tabla 1. Las propiedades de los correspondientes vulcanizados se indican en la Tabla 2 como Ejemplos 3a-c.

Tabla 2: propiedades de vulcanizado

	Ejemplo comparativo 3a	Ejemplo 3b según la invención	Ejemplo 3c según la invención
Copolímero de estireno-butadieno en el vulcanizado:			
Copolímero de estireno-butadieno del Ejemplo 1a	X		
Copolímero de estireno-butadieno que contiene silano terminado en carbinol del Ejemplo 1b		X	
Copolímero de estireno-butadieno que contiene silano terminado en carbinol del Ejemplo 1c			X
Propiedades de vulcanizado:			
Elasticidad de rebote a 23°C [%]	28	29,5	30
Elasticidad de rebote a 60°C [%]	50,5	55,5	55,5
Máximo de tan δ (curva de amplitud MTS a 1 Hz, 60°C)	0,193	0,177	0,178
tan δ a 0°C (amortiguación dinámica a 10Hz)	0,291	0,324	0,326
tan δ a 60°C (amortiguación dinámica a 10 Hz)	0,120	0,108	0,113
Alargamiento de rotura (cuerpo de ensayo S2) [%]	428	428	428
Tensión de rotura (cuerpo de ensayo S2) [MPa]	18,3	19,5	19,3
Abrasión (DIN 53516) [mm ³]	95	90	84

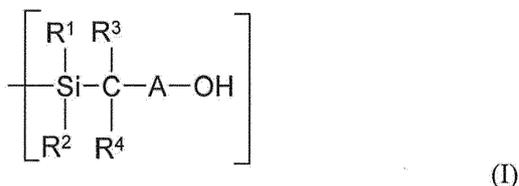
5 Para aplicaciones en neumáticos se requiere una resistencia a la rodadura reducida, que se da si en el vulcanizado se miden un valor elevado para la elasticidad de rebote a 60°C, así como un valor de $\tan\delta$ reducido en la amortiguación dinámica a temperatura elevada (60°C) y un máximo de δ reducido en la curva de amplitud. Como se desprende de la tabla 2, los vulcanizados de los Ejemplos 3b y 3c según la invención se distinguen por una elasticidad de rebote elevada a 60°C, un valor de $\tan\delta$ reducido en la amortiguación dinámica a 60°C, así como un máximo de $\tan\delta$ reducido en la curva de amplitud.

10 Para aplicaciones en neumáticos se requiere además una resistencia al deslizamiento en húmedo elevada, que se da si el vulcanizado presenta un valor de $\tan\delta$ elevado en la amortiguación dinámica a baja temperatura (0°C). Como se desprende de la Tabla 2, los vulcanizados de los Ejemplos 3b y 3c según la invención se distinguen por un valor de $\tan\delta$ elevado en la amortiguación dinámica a 0°C.

Por lo demás, para aplicaciones en neumáticos es necesaria una resistencia a la abrasión elevada. Como se desprende de la Tabla 2, los vulcanizados de los Ejemplos 3b y 3c según la invención se distinguen por una baja abrasión según DIN.

REIVINDICACIONES

1.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales, caracterizados por que los polímeros presentan en el extremo de cadena un grupo carbinol que contiene silano de la Fórmula (I)



5 representando

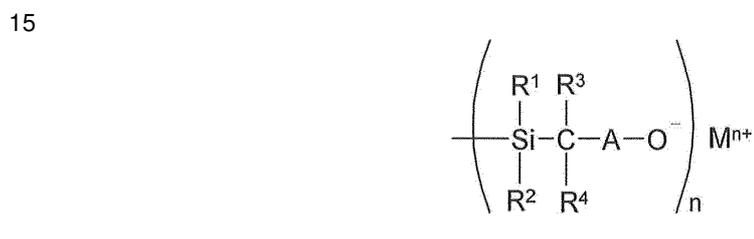
R¹, R² restos alquilo y arilo iguales o diferentes, siendo

R³, R⁴ iguales o diferentes, y representando un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S, Si, representando

10 A un resto divalente orgánico, que puede contener, además de C y H, heteroátomos como O, N, S, Si,

tratándose en el caso de los polímeros de polímeros diénicos o copolímeros diénicos obtenibles mediante copolimerización de dienos con monómeros aromáticos vinílicos.

2.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales, caracterizados por que los grupos terminales de los polímeros se presentan como sales metálicas de la Fórmula (II):



siendo

20 R¹, R² iguales o diferentes y representando restos alquilo y arilo, siendo

R³, R⁴ iguales o diferentes y representando un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos como O, N, S, Si, representando

A un resto divalente orgánico, que puede contener, además de C y H, heteroátomos como O, N, S, Si, siendo

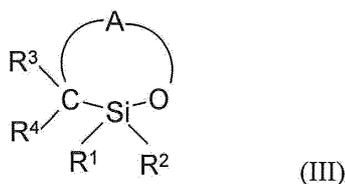
n un número entero de 1 a 4, siendo

M un metal o semimetal de valencia 1 a 4, preferentemente Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Al, Nd, Ti, Si, Sn.

25 3.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales según la reivindicación 1, caracterizados por que el polímero diénico es un polibutadieno, un poliisopreno, un copolímero de butadieno-isopreno, un copolímero de butadieno-estireno, un isopreno-estireno o un terpolímero de butadieno-isopreno.

4.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales según la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que como reactivo de funcionalización se emplean uno o varios 1-oxa-2-silacicloalcanos.

30 5.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales según la reivindicación 4, caracterizados por que, en el caso de los 1-oxa-2-silacicloalcanos, se trata de compuestos de la Fórmula general (III)



representando

R¹, R² restos alquilo y arilo iguales o diferentes, siendo

5 R³, R⁴ iguales o diferentes, y representando un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S, Si, representando

A un resto divalente orgánico, que puede contener, además de C y H, heteroátomos como O, N, S, Si.

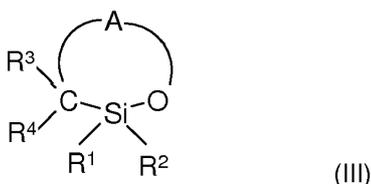
10 6.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales según la reivindicación 5, caracterizados por que los polímeros presentan pesos moleculares medios (media numérica, GPC, patrón de PS) de 10000 a 200000 g/mol, preferentemente 100000 a 1 000 000 g/mol.

7.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales según la reivindicación 6, caracterizados por que los polímeros presentan temperaturas de transición vítrea (DSC) de -110°C a +20°C, preferentemente -110°C a 0°C.

8.- Polímeros funcionalizados con grupos terminales según la reivindicación 7, caracterizados por que los polímeros presentan viscosidades de Mooney [ML 1+4 (100°C)] de 10 a 200, preferentemente 30 a 150 unidades de Mooney.

15 9.- Empleo de 1-oxa-2-silacicicloalcanos como reactivos de funcionalización para la producción de polímeros funcionalizados con grupos terminales según la reivindicación 1 o 2.

20 10.- Procedimiento para la producción de polímeros funcionalizados con grupos terminales, caracterizado por que se añaden uno o varios 1-oxa-2-silacicicloalcanos a polímeros con extremos reactivos de cadenas poliméricas, tratándose, en el caso de los polímeros, de polímeros diénicos o copolímeros diénicos obtenibles mediante copolimerización de dienos con monómeros aromáticos vinílicos, y tratándose, en el caso de los 1-oxa-2-silacicicloalcanos, de compuestos de la Fórmula general (III)



25 representando

R¹, R² restos alquilo y arilo iguales o diferentes, siendo

R³, R⁴ iguales o diferentes, y representando un H, restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, que pueden contener heteroátomos, como O, N, S, Si, representando

A un resto divalente orgánico, que puede contener, además de C y H, heteroátomos como O, N, S, Si.

30 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la adición de los reactivos de funcionalización se efectúa una vez concluida la polimerización.

12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que se emplea un exceso de reactivos de funcionalización.

ES 2 780 204 T3

- 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que se emplean cantidades estequiométricas o un exceso de reactivos de funcionalización.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado por que la cantidad de reactivos de funcionalización se sitúa entre 0,005 – 2 % en peso, preferentemente entre 0,01 – 1 % en peso, referido a la cantidad de polímero con extremos reactivos de cadenas poliméricas.
- 15.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que se emplean reactivos de acoplamiento para la reacción con los extremos reactivos de cadenas poliméricas.
- 16.- Empleo de polímeros funcionalizados con grupos terminales según una de las reivindicaciones citadas anteriormente para la producción de composiciones de caucho vulcanizables.
- 10 17.- Composiciones de caucho vulcanizables que contienen polímeros funcionalizados con grupos terminales con grupos terminales de la Fórmula (I) o (II) según las reivindicaciones 1 o 2.
- 18.- Composiciones de caucho vulcanizables según la reivindicación 17, caracterizadas por que presentan agentes antienviejamiento, aceites, cargas, cauchos y/o agentes auxiliares de caucho.
- 15 19.- Empleo de las composiciones de caucho vulcanizables según la reivindicación 18 para la producción de neumáticos, en especial bandas de rodadura de neumáticos.
- 20.- Empleo de composiciones de caucho vulcanizables según la reivindicación 18 para la producción de cuerpos moldeados, en especial revestimientos de cables, mangueras, correas de transmisión, bandas transportadoras, revestimientos de cilindros, suelas de zapatos, anillos de obturación y elementos de amortiguación.