



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 278 816**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01995168 .0**

86 Fecha de presentación : **14.11.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1341843**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2003**

54 Título: **Composiciones de elastómero relleno de mineral.**

30 Prioridad: **15.12.2000 US 736301**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.08.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.08.2007**

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**  
**1 River Road**  
**Schenectady, New York 12345, US**

72 Inventor/es: **Cruse, Richard, W.;**  
**Hannon, Martin, J.;**  
**Joshi, Prashant, G.;**  
**Osterholtz, Fred, D. y**  
**Pickwell, Robert, J.**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 278 816 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).

# ES 2 278 816 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de elastómero relleno de mineral.

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la preparación y procesamiento de elastómeros rellenos de mineral. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones de elastómero que comprenden rellenos inorgánicos, agentes de acoplamiento de mercaptosilano latente, agentes de acoplamiento de mercaptosilano, activadores latentes de mercaptosilano, y polímeros orgánicos que contienen dobles enlaces carbono-carbono.

### **Antecedentes de la invención**

15 En la preparación de composiciones de elastómero relleno de mineral, es conocida la utilización como el agente de acoplamiento de un polisulfuro silano en el que se encuentran unidos dos grupos alcoxisililo, cada uno de ellos en un extremo de una cadena de átomos de azufre. Estos agentes de acoplamiento funcionan de una manera relativamente simple y sencilla al unir químicamente sílice u otros rellenos minerales al polímero cuando se utilizan en aplicaciones del caucho. El acoplamiento se consigue mediante la formación de un enlace químico entre el azufre del silano y el polímero, y mediante la hidrólisis de los grupos alcoxi del silano, seguido de la condensación con grupos hidróxilo del sílice.

20 La patente WO n° 98/53004 da a conocer que se pueden utilizar polisulfuros de silano como parte de un procedimiento de tratamiento mineral y que estos rellenos seguidamente se pueden utilizar para preparar lotes principales de caucho que se convierten, o que posteriormente pueden convertirse, en caucho relleno de mineral.

El documento canadiense n° 2231302 A1 también describe la preparación de elastómeros rellenos de mineral que contienen polisulfuros de silano.

30 La patente US n° 3.957.718 da a conocer mezclas que contienen sílice para la mejora de la adhesión de mezclas vulcanizables de caucho natural y/o sintético a rellenos de refuerzo o bases de tejidos textiles y/o metálicos preparados después de la vulcanización, que sustancialmente consisten en: (A) sílice o silicatos activos producidos sintéticamente que presentan un área superficial específico según el procedimiento BET de aproximadamente 50 m<sup>2</sup>/g a 500 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de partículas primarias de aproximadamente 5 a 100 y por lo menos uno de entre (B) componente de formación de resina fenólica o de aminoplasto, es decir, por una parte, fenoles y/o aminas y, por otra parte, aldehídos o donadores de aldehído, y/o por lo menos (C) un organosilano que puede ser un bisalcoxisililalquilo-oligosulfuro de una fórmula especificada.

40 La patente US n° 4.184.998 da a conocer la unión del caucho u otros plásticos a refuerzos minerales, tales como pigmento de sílice. La unión se obtiene mediante un silano de mercaptoalquilo sin producir olores desagradables procedentes del compuesto de mercapto mediante el acoplamiento reversible preliminar del compuesto de mercapto con un material capaz de realizar la reacción de adición, tal como el diisocianato de tolueno. Sin embargo, la descomposición reversible del producto de unión genera isocianatos tóxicos y supone un riesgo para la salud de las personas.

45 La patente US n° 4.519.430 da a conocer un neumático radial con una banda de rodadura que presenta entre una parte en peso de partículas finas de sílice amorfo hidratado por cada tres partes de relleno de refuerzo de negro de carbono para la banda de rodadura, y aproximadamente tres partes en peso de sílice por cada parte del negro de carbono. La cantidad de sílice presente se encuentra comprendida preferentemente en el intervalo entre aproximadamente 18 partes y aproximadamente 50 partes en peso por cada 100 partes de caucho natural o sintético. Cuando dicha banda de rodadura se combina con un mercaptosilano en el que el grupo mercapto se encuentra reversiblemente bloqueado, se describe que la banda de rodadura ofrece menos resistencia a la rodadura sin pérdida de tracción.

50 La patente US n° 4.820.751 da a conocer una composición de caucho para neumáticos, que se describe que presenta una acumulación de calor mejorada y capacidad de refuerzo a altas temperaturas, que comprende cantidades especificadas de negro de carbono tratamiento superficial particular, sílice y un agente de acoplamiento de silano particular basados en 100 partes en peso del ingrediente de caucho. Sin embargo, la preparación de composiciones con estos silanos no resulta deseable porque el grupo  $\alpha$ - $\beta$ -carbonilo no saturado del tioéster presenta el potencial no deseable de polimerizarse durante el procedimiento de formación de compuesto o durante el almacenamiento.

60 La patente US n° 5.227.425 da a conocer una composición de caucho vulcanizable con azufre obtenida mediante el tratamiento termomecánico de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático preparados mediante la polimerización de la solución en un solvente hidrocarburo que presenta un contenido total del compuesto de vinilo aromático comprendido entre 5% y 50%, y una temperatura de transición cristalina (T<sub>g</sub>) comprendida entre 0°C y 80°C con 30 a 150 partes en peso por cada 100 partes en peso del elastómero de un sílice que presenta un área superficial BET comprendida entre 100 m<sup>2</sup>/g y 250 m<sup>2</sup>/g, un área superficial CTAB comprendida entre 100 m<sup>2</sup>/g y 250 m<sup>2</sup>/g, una absorción de aceite medida en DBP comprendida entre 150 ml/100 g y 250 ml/100 g, y un área proyectada media de los agregados superior a 8.500 nm<sup>2</sup> antes de utilizarlos y comprendida entre 7.000 nm<sup>2</sup> y 8.400 nm<sup>2</sup> después de la mezcla termomecánica, así como los aditivos utilizados convencionalmente, a excepción del sistema

## ES 2 278 816 T3

de vulcanización del azufre, que comprende por lo menos una etapa de calentamiento que alcanza una temperatura comprendida entre 130°C y 180°C por un período de tiempo adecuado comprendido entre 10 segundos y 20 minutos que es función de la temperatura seleccionada para realizar el trabajo mecánico y de la naturaleza y del volumen de los componentes sometidos al trabajo mecánico, seguida de una etapa de acabado que consiste en la incorporación del sistema de vulcanización mediante trabajo mecánico a una temperatura inferior a la temperatura de vulcanización.

La patente US nº 5.650.457 da a conocer mezclas de caucho que contienen por lo menos un caucho, un agente vulcanizante, un relleno, opcionalmente otros aditivos de caucho y por lo menos un aditivo de refuerzo de una fórmula especificada, los cuales se utilizan para la producción de cauchos vulcanizados, a partir de los cuales en particular pueden producirse neumáticos que se describe que presentan baja resistencia a la rodadura en combinación con una buena resistencia al deslizamiento en piso húmedo y una resistencia alta a la abrasión.

La patente US nº 5.679.728 da a conocer una composición de caucho que contiene un componente de caucho reticulable y un negro de carbono que presenta sílice adherido a la superficie del mismo y un negro de carbono tratado superficialmente con sílice, que resulta adecuado para su utilización en la banda de rodadura del neumático, en la que el negro de carbono tratado superficialmente con sílice presenta un área superficial específica según el nitrógeno comprendida en el intervalo entre 20 m<sup>2</sup>/g y 300 m<sup>2</sup>/g, una tasa cuantitativa de adsorción del yodo y una cantidad de adsorción del yodo tras el tratamiento con fluoruro de hidrógeno de por lo menos 0,30 aunque inferior a 1,0, y una tasa de adsorción de yodo tras la extracción de un compuesto de caucho y de la cantidad de absorción del yodo tras el tratamiento con fluoruro de hidrógeno de por lo menos 0,30 aunque de menos de 1,0.

La patente nº US 6.127.468 da a conocer la utilización de mercaptosilanos bloqueados en polímeros rellenos, en los que el átomo de hidrógeno de la funcionalidad mercaptano ha sido sustituida. Los mercaptosilanos bloqueados indicados son únicos en el aspecto de que permiten que transcurra la mezcla de rellenos con polímeros orgánicos con reactividad nula de acoplamiento con el polímero. Las reacciones de acoplamiento de estos compuestos de mercaptosilano bloqueados son desencadenadas posteriormente mediante la adición de un agente desbloqueante adecuado, que preferentemente es monosulfuro de tetrametiluramo.

El documento JP nº 63270751 A2 da a conocer la preparación de composiciones de caucho para la utilización en bandas de rodadura de neumáticos, utilizando agentes de acoplamiento del silano representados por la fórmula general CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(=O)S(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Sin embargo, la preparación de composiciones con estos silanos no resulta deseable porque la insaturación adyacente al grupo carbonilo del tioéster presenta el potencial no deseable de polimerizarse durante el procedimiento de formación de compuesto o durante el almacenamiento.

El documento AU nº A-10082/97 da a conocer la preparación de compuestos de caucho utilizando silanos que presentan la estructura representada por la fórmula R<sup>1</sup><sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>Si-(Alk)<sub>m</sub>(Ar)<sub>p</sub>-S(C=O)-R (Fórmula 1), en la que R<sup>1</sup> es fenilo o alquilo; X es halógeno, alcoxi, cicloalcoxi, aciloxi, u OH; Alk es alquilo; Ar es arilo; R es alquilo, alqueno, o arilo; n presenta un valor comprendido entre 0 y 2; y m y p pueden presentar un valor de 0 ó 1, con la excepción de que ambos no pueden presentar simultáneamente el valor 0. Las composiciones que presentan la estructura de la Fórmula 1 se deben utilizar conjuntamente con siloxanos funcionalizados.

La patente nº US 3.922.436 da a conocer silanos funcionales de ácido carboxílico que se utilizan como agentes de acoplamiento en elastómeros reforzados con fibra de vidrio. Los silanos se forman mediante la reacción de un epoxi, un mercapto o un aminosilano con un ácido carboxílico o un anhídrido.

Otros medios conocidos para la preparación de elastómeros rellenos de mineral utilizan agentes de acoplamiento de silano que contienen azufre, que contienen mercapto (-S-H) o grupo tiocarbonilo (-C=S) en lugar del grupo polisulfuro (-S-), descrito más comúnmente.

Los mercaptosilanos han proporcionado un acoplamiento superior bajo cargas substancialmente reducidas. Sin embargo, su alta reactividad química con polímeros orgánicos conduce a niveles de viscosidad inaceptablemente altos durante el procesamiento a temperaturas elevadas y el curado prematuro (abrasión). Su no deseabilidad resulta agravada por su olor, y quizás peor, por el olor desagradable de sus impurezas. Consecuentemente, el agente polisulfuro de acoplamiento de silano, y ocasionalmente, otros agentes de acoplamiento menos reactivos, se utilizan en la técnica actualmente en práctica y donan azufre durante las mezclas no productivas, lo que causa una reticulación prematura e incrementos de viscosidad. Los polisulfuros no se acoplan tan bien como los mercaptosilanos y requieren cargas muy superiores. Los agentes de acoplamiento menos reactivos, tales como los silanos funcionales de tiocarbonilo, proporcionan propiedades de rendimiento inferiores en comparación con los mercaptosilanos debido a que el grupo organofuncional no ha se ha unido completamente al caucho orgánico durante los procedimientos de mezcla y curado. Por lo tanto, existe una necesidad de composiciones de caucho que no experimenten abrasión prematura durante el procesamiento a temperaturas elevadas y que mantengan el rendimiento de las composiciones de caucho que contienen mercaptosilano.

Todas las referencias citadas en la presente memoria se incorporan íntegramente en la presente memoria como referencia.

**Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a la preparación y al procesamiento de elastómeros rellenos de mineral según las reivindicaciones adjuntas.

5 Particularmente, la presente invención se refiere a una composición de materia que comprende:

- A) por lo menos un caucho vulcanizable con azufre;
- 10 B) por lo menos un agente latente de acoplamiento de mercaptosilano;
- C) por lo menos un activador mercaptosilano latente;
- D) por lo menos un relleno; y, opcionalmente,
- 15 E) por lo menos un mercaptano adicional (en adelante referido como “mercaptano adicional”), tal como se expone en la reivindicación 1 y se define en mayor detalle a continuación.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de caucho que esencialmente consiste en las etapas siguientes:

- A) mezcla termomecánica en una primera pasada de:
  - 25 1) por lo menos un caucho vulcanizable con azufre;
  - 2) por lo menos un agente latente de acoplamiento de mercaptosilano; y
  - 3) por lo menos un relleno; y, opcionalmente,
  - 30 4) por lo menos un mercaptano adicional según las reivindicaciones;
- B) incremento de la temperatura de la mezcla de la primera pasada de 140°C a 200°C a lo largo de un periodo de tiempo de entre 1 minuto y 20 minutos, preferentemente incrementando de 150°C a 180°C a lo largo de un periodo de entre 2 minutos y 10 minutos;
- 35 formando de esta manera una primera mezcla no productiva;
- C) mezcla termomecánica de la primera mezcla no productiva en una segunda pasada, opcionalmente en presencia de por lo menos un agente de curado, a una temperatura de 25°C a 100°C durante un período de tiempo de entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 30 minutos;
- 40 formando de esta manera una segunda mezcla productiva;
- D) adición de por lo menos un activador de mercaptosilano latente en la etapa A), en la etapa C), o en ambas etapas, A) y C);
- 45 E) conformación de la segunda mezcla; y después
- F) curado (reticulación) de la segunda mezcla a una temperatura comprendida entre 130°C y 200°C durante un período de tiempo de 5 minutos a 60 minutos.
- 50

Preferentemente, en el procedimiento descrito anteriormente, se añade por lo menos un activador mercaptosilano latente en la etapa A). Opcionalmente, el relleno en la etapa A) puede tratarse previamente con por lo menos una parte del agente de acoplamiento de mercaptosilano latente o.

55 Según todavía otro aspecto, la presente invención se refiere a un neumático que comprende una composición curada de materia que comprende:

- A) por lo menos un caucho vulcanizable con azufre;
- 60 B) por lo menos un agente latente de acoplamiento de mercaptosilano;
- C) por lo menos un activador mercaptosilano latente;
- 65 D) por lo menos un relleno; y, opcionalmente,
- E) por lo menos un mercaptano adicional según las reivindicaciones.

## ES 2 278 816 T3

Según todavía otro aspecto, la presente invención se refiere a una banda de rodadura de neumático que comprende una composición curada de materia que comprende:

- 5 A) por lo menos un caucho vulcanizable con azufre;
- B) por lo menos un agente latente de acoplamiento de mercaptosilano;
- C) por lo menos un activador mercaptosilano latente;
- 10 D) por lo menos un relleno; y, opcionalmente,
- E) por lo menos un mercaptano adicional según las reivindicaciones.

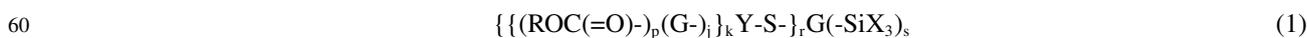
15 En los aspectos de la presente invención anteriormente descritos, en los que se halle presente un mercaptano adicional, éste es preferentemente un mercaptosilano.

### Descripción de la forma o formas de realización preferidas

20 La presente invención proporciona mejoras en la preparación de composiciones de elastómero que contienen rellenos de mineral y agentes de acoplamiento de silano. Estas mejoras resultan posibles mediante la selección de un agente de acoplamiento que amplía el rigor con el que se puede procesar el caucho sin provocar los efectos perjudiciales que acompañarían al caucho procesado utilizando los agentes de acoplamiento de silano conocidos hasta este momento. Las mejoras también se consiguen mediante la modificación adecuada de los procedimientos de composición del caucho y mediante la adición de promotores, en adelante denominados activadores latentes de mercaptosilano, 25 que son compuestos químicos que actúan conjuntamente con los agentes latentes de mercaptosilano utilizados en las composiciones de elastómero de la presente invención. Entre estas mejoras se incluyen el incremento de la eficiencia y la eliminación de una etapa de mezclado en la preparación del compuesto de caucho. Mientras que con la tecnología existente se típicamente se requieren dos ciclos de mezclado, comúnmente llamados mezclas no productivas, en un mezclador interno, y un tercer ciclo de mezclado en un mezclador interno o en un molino de rodillos, para Adición de los componentes curativos, la presente invención permite la eliminación de uno de los ciclos de mezclado. Solamente se requiere un ciclo de mezclado no productivo en un mezclador interno junto con un segundo ciclo de mezclado productivo en un mezclador interno o en un molino de rodillos. Además de un cambio en el procedimiento de mezclado, y para la adaptación a de dicho cambio, la presente invención incluye la utilización de condiciones de mezclado más rigurosas, tales como temperaturas más altas, niveles de carga en el mezclador más altos, y la utilización de activadores a temperaturas altas antes de la etapa final de mezclado. 35

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones de elastómero que comprenden varios tipos específicos de ingredientes, comprendiendo en primer lugar polímeros orgánicos que contienen dobles enlaces carbono-carbono y rellenos. Los rellenos son rellenos minerales o combinaciones de rellenos minerales y de negro de carbono. Entre los ingredientes también se incluyen los precursores silano, que presentan el potencial de formar mercaptosilanos durante el procedimiento de preparación de compuestos de caucho, pero que no resulta necesario que funcionen mediante la formación de mercaptosilanos. Las moléculas de estos precursores silano, denominados en la presente memoria mercaptosilanos latentes, presentan un grupo bloqueante en lugar de un átomo de hidrógeno. Los mercaptosilanos latentes presentan el potencial de desbloquearse mediante la sustitución de los grupos bloqueantes por un átomo de hidrógeno durante la formación del caucho y durante los procedimientos de curado para dar a lugar a un mercaptosilano más reactivo, definido en la presente memoria como un silano cuya estructura molecular contiene por lo menos un grupo mercapto (-SH) unido a un carbono y por lo menos un átomo de silicio unido a un carbono. Además, entre los ingredientes de las composiciones de elastómero de la presente invención se pueden incluir uno o más mercaptanos adicionales, preferentemente mercaptosilanos. Entre estos ingredientes también se incluyen los activadores de mercaptosilano latente, definidos en la presente memoria como composiciones que funcionan y/o concebidos para funcionar de modo que inicien, aceleren y/o intensifiquen la actividad de los mercaptosilanos latentes en la aplicación descrita en la presente memoria. Los activadores de mercaptosilano latente y los agentes de acoplamiento de mercaptosilano latente funcionan conjuntamente para permitir el procesamiento acelerado del elastómero, con menos etapas, y en condiciones más rigurosas que las utilizadas hasta este momento. Entre los 55 ingredientes también se pueden incluir otros componentes conocidos para los expertos en la materia.

Los mercaptosilanos latentes de la presente invención comprenden por lo menos un compuesto que presenta la estructura general representada en las fórmulas 1 y 2.



65 R es una fracción que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, que en cada aparición se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por hidrógeno; alquilo lineal, cíclico o ramificado que puede contener o no insaturaciones; grupos alquenilo; grupos arilo; grupos arenilo; y grupos aralquilo. Preferentemente, R es hidrógeno, arilo, o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

## ES 2 278 816 T3

Cada aparición de G es, de manera independiente, un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno, denominada p, de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-, aza- y/o cianosustituido, G<sub>1</sub>, con 1 a 18 átomos de carbono. G<sub>1</sub> incluye:

- 5           1) hidrocarburos alifáticos ramificados, de cadena simple, cíclicos y/o policíclicos, y opcionalmente contiene:
- a. funcionalidad éter a través de átomos de oxígeno cada uno de los cuales se encuentra unido a dos átomos de carbono separados, o
- 10           b. funcionalidad de aminas terciarias a través de átomos de nitrógeno, cada uno de los cuales se encuentra unido a tres átomos de carbono separados, y/o
- c. grupos ciano (CN);
- 15           2) hidrocarburos aromáticos; y
- 3) arenos derivados mediante la sustitución de los hidrocarburos aromáticos anteriormente indicados con grupos alquilo lineal o ramificado, acenilo, alquinilo, arilo, y/o aralquilo;
- 20           a condición de que si G es univalente (es decir, si p=0), entonces G puede ser un átomo de hidrógeno.

Cada aparición de X es una fracción seleccionada de manera independiente de entre el grupo constituido por RO-, RC(=O)O-, R<sub>2</sub>C=NO-, R<sub>2</sub>NO-, R<sub>2</sub>N-, -R, y -(OSiR<sub>2</sub>)<sub>t</sub>(OSiR<sub>3</sub>)<sub>s</sub>;

25           en los que cada R y cada G es tal como se ha descrito anteriormente y por lo menos un X no es -R.

Y es una especie polivalente (Q)<sub>z</sub>A(=E).

30           Cada aparición de Q se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por oxígeno, azufre y (-NR-).

Cada aparición de A se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por carbono, azufre, fósforo y sulfonilo.

35           Cada aparición de E se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por oxígeno, azufre y NR.

Las siguientes variables representan números enteros, la aparición de cada una de las cuales es independiente:

40           a es de 0 a 7;

          b es de 1 a 3;

          c es de 1 a 6, preferentemente 1 a 4;

45           j es de 0 a 1, pero es 0 solamente si p es 1;

          k es de 1 a 2;

50           p es de 0 a 5;

          q es de 0 a 6;

          r es de 1 a 3;

55           s es de 1 a 3;

          t es de 0 a 5; y

60           z es de 0 a 2;

          a condición de que:

65           (1) si j es 0, entonces p es 1;

          (2) si A es carbono, azufre, o sulfonil, entonces:

          (i) por lo menos uno de entre a y c es igual a 1;



## ES 2 278 816 T3

Esta cantidad de carbono en el marcaptosilano bloqueado facilita la dispersión del relleno inorgánico en los polímeros orgánicos, mejorando de esta manera el equilibrio de las propiedades en el caucho relleno curado.

5 Son ejemplos específicos de X, metoxi, etoxi, isobutoxi, propoxi, isopropoxi, acetoxioximato, cetilo y fenilo. Son preferentes metoxi, acetoxi y etoxi. Por lo menos un X debe ser reactivo (es decir, hidrolizable).

10 Preferentemente, p es 0 a 2; X es RO- o RC(=O)O-; R es hidrógeno, cetilo, etilo, isopropilo o isobutilo; G es un fenilo sustituido o sustituida alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal. Más preferentemente, p es cero, X es etoxi, y G es un derivado alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>.

15 Los mercaptosilanos latentes de la presente invención también pretenden incluir los hidrolizados parciales de los compuestos con la estructura general representada en las Fórmulas 1 y 2, en el aspecto de que estos hidrolizados parciales serán un producto lateral de la mayoría de los procedimientos de fabricación de los mercaptosilanos latentes o de que pueden producirse durante su almacenamiento, especialmente en condiciones húmedas.

20 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término “alquilo” incluye grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos; el término “alquenilo” incluye grupos alquenilo lineales, ramificados y cíclicos que contienen uno o mas dobles enlaces carbono-carbono, y el término “alquinilo” comprende grupos alquinilo lineales, ramificados y cíclicos que contienen uno o mas triples enlaces carbono-carbono y, opcionalmente, uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Entre los alquilos específicos se incluyen metilo, etilo, propilo e isobutilo. Entre los ejemplos específicos de alquenos se incluyen vinilpropenilo, alilo, metalilo, etilidenilo, norbornano, etilidenil-norbornilo, etilidenil-norborneno y etiliden-norbornenilo. Entre los ejemplos específicos de alquinos se incluyen acetilenilo, propargilo y metilacetilenilo. Tal como se utiliza en la presente memoria, “arilo” comprende cualquier hidrocarburo aromático al que se le haya eliminado un átomo de hidrógeno; “aralquilo” comprende cualquier grupo alquilo en el que uno o más átomos de hidrógeno han sido sustituidos por sustitutos del arilo; y el “arenilo” comprende cualquier grupo arilo en los que uno o más átomos de hidrógeno han sido sustituidos por sustituyentes alquilo. Entre los ejemplos específicos de arilos se incluyen fenilo y naftalenilo. Entre los ejemplos específicos de aralquilos se incluyen bencilo y fenetilo. Entre los ejemplos específicos de arenilo se incluyen totilo y xililo. Tal como se utiliza en la presente memoria, las expresiones “alquilo cíclico”, “alquenilo cíclico” y “alquinilo cíclico” también comprenden estructuras bicíclicas, estructuras tricíclicas y estructuras cíclicas superiores, así como las estructuras anteriormente indicadas adicionalmente sustituidas con grupos alquilo, grupos alquenilo y/o grupos alquinilo. Entre los ejemplos representativos se incluyen norbornilo, norborne-nilo, etilnorbornilo, etilnorbornenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, ciclohexilciclohexilo, y ciclododecatrienilo.

25 Entre los ejemplos representativos de los mercaptosilanos latentes que resultan útiles en la presente invención se incluyen 2-trietoxisilil-1-etiltioacetato; 2-trimetoxisilil-1-etiltioacetato; 2-(metildimetoxisilil)-1-etiltioacetato; 3-trime-toxisilil-1-propiltioacetato; trietoxisililmetiltioacetato; trimetoxisililmetiltioacetato; triisopropoxisililmetiltioacetato; metildietoxisililmetiltioacetato; metildimetoxisililmetiltioacetato; metildiisopropoxisililmetiltioacetato; dimetiletoxi-sililmetiltioacetato; dimetilmtoxisililmetiltioacetato; dimetilisopropoxisililmetiltioacetato; 2-triisopropoxisilil-1-etil-tioacetato; 2-(metildietoxisilil)-1-etiltioacetato; 2-(metildii-sopropoxisilil)-1-etiltioacetato; 2-(dimetiletoxisilil)-1-etil-tioacetato; 2-(dimetilmtoxisilil)-1-etiltioacetato; 2-(dimetilisopropoxisilil)-1-etiltioacetato; 3-trietoxisilil-1-propil-tioacetato; 3-triisopropoxisilil-1-propiltioacetato; 3-metildietoxisilil-1-propiltioacetato; 3-metildime-toxisilil-1-pro-piltioacetato; 3-metildiisopropoxisilil-1-propiltioacetato; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilciclohexano; 1-(2-trieto-xisilil-1-etil)-3-tioacetilciclohexano; 2-trietoxisilil-5-tioacetilnorborneno; 2-trietoxisilil-4-tioacetilnorborneno; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-5-tioacetilnorborneno; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilnorborneno; 1-(1-oxo-2-tia-5-trietoxisilil-penil)ácido benzoico; 6-trietoxisilil-1-hexiltioacetato; 1-trietoxisilil-5-hexiltioacetato; 8-trietoxisilil-1-octiltioaceta-to; 1-trietoxisilil-7-octiltioacetato; 6-trietoxisilil-1-hexiltioacetato; 1-trietoxisilil-5-octiltioacetato; 8-trimetoxisilil-1-octiltioacetato; 1-trimetoxisilil-7-octiltioacetato; 10-trietoxisilil-1-deciltioacetato; 1-trietoxisilil-9-deciltioacetato; 1-trietoxisilil-2-butiltioacetato; 1-trietoxisilil-3-butiltioacetato; 1-trietoxisilil-3-metil-2-butiltioacetato; 1-trietoxisilil-3-metil-3-butiltioacetato; 1-trimetoxisilil-1-propiltioacetato; 3-trietoxisilil-1-propiltiopalmítico; 3-trietoxisilil-1-propil-tioacetato; 3-trietoxisilil-1-propiltiobenzoato; 3-trietoxisilil-1-propiltio-2-etilhexanoato; 3-metildiacetoxisilil-1-pro-piltioacetato; 3-triacetoxisilil-1-propiltioacetato; 2-metildiacetoxisilil-1-etiltioacetato; 2-triacetoxisilil-1-etiltioaceta-to; 1-metildiacetoxisilil-1-etiltioacetato; 1-triacetoxisilil-1-etil tioacetato; tris-(3-trietoxisilil-1-propil)tritifosfato; bis-(3-trietoxisilil-1-propil)metilditiofosfonato; bis-(3-trietoxisilil-1-propil)etiltditiofosfonato; 3-trietoxisilil-1-propildime-tiltiosfinato; 3-trietoxisilil-1-propildietiltiofosfinato; tris-(3-trietoxisilil-1-propil)tetratitiofosfato; bis-(3-trietoxisilil-1-propil)metiltritiofosfonato; bis-(3-trietoxisilil-1-propil)etiltritiofosfonato; 3-trietoxisilil-1-propildimetilditiofosfina-to; 3-trietoxisilil-1-propildietilditiofosfinato; tris-(3-metildimetoxisilil-1-propil)tritifosfato; bis-(3-metildimetoxisi-lil-1-propil)metilditiofosfonato; bis-(3-metildimetoxisilil-1-propil)etiltditiofosfonato; 3-metildimetoxisilil-1-propil-dimetiltiofosfinato; 3-metildimetoxisilil-1-propildietiltiofosfinato; 3-trietoxisilil-1-propilmtiltiosulfato; el 3-trietoxi-silil-1-propilmelanotiosulfonato; el 3-trietoxisilil-1-propiletanotiosulfonato; 3-trietoxisilil-1-propilbenzenotiosulfona-to; 3-trietoxisilil-1-propiltoluenotiosulfonato; 3-trietoxisilil-1-propilnaftalenotiosulfonato; 3-trietoxisilil-1-propilxile-notiosulfonato; trietoxisililmetilmtiltiosulfato; trietoxisililmetilmelanotiosulfonato; trietoxisililmetiletanotiosulfona-to; trietoxisililmetilbenzenotiosulfonato; trietoxisililmetiltoluenotiosulfonato; trietoxisililmetilnaftalenotiosulfonato; y trietoxisililmetilxilenotiosulfonato.

65 En la práctica de la presente invención se utiliza un mercaptano adicional que presenta la estructura general repre-sentada por la Fórmula 4:



## ES 2 278 816 T3

en la que G, X, r y t son tal como se han definido anteriormente. Cuando t es 1 a 5, los compuestos son mercaptosilanos, que resultan preferentes.

Entre los ejemplos representativos de mercaptanos adicionales que resultan útiles se incluyen aquellos en los que G y X son iguales a aquellos incluidos en la descripción anterior de los mercaptosilanos latentes. De esta manera, entre los ejemplos representativos de G se incluyen  $-(CH_2)_n-$ , en la que n es 1 a 12; dietilenciclohexano; 1,2,4-trietilenciclohexano y dietilenciclohexano. G es preferentemente  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_2-$  o  $-(CH_2)_3-$ ; más preferentemente,  $-(CH_2)_3-$ .

Son ejemplos específicos de X en los mercaptanos adicionales que resultan útiles en la presente invención, metoxi, etoxi, isobutoxi, propoxi, isopropoxi, acetocioximato, metilo y fenilo. Son preferentes metoxi, acetoxi y etoxi. Por lo menos un X debe de ser reactivo (es decir, hidrolizable). En una realización muy preferente, se encuentran presentes tres grupos etoxi.

Entre los ejemplos representativos de los mercaptanos adicionales que resultan útiles en la presente invención, en el caso de que sean los mercaptosilanos preferentes, se incluyen 3-mercapto-1-propiltriethoxisilano, 2-mercapto-1-etiltriethoxisilano, mercaptometiltriethoxisilano, 8-mercapto-1-octiltriethoxisilano, 10-mercapto-1-deciltriethoxisilano, 1-mercapto-1-etiltriethoxisilano, 3-mercapto-1-propilmetildietoxisilano, 3-mercapto-1-propildimetilettoxosilano, 3-mercapto-1-propiltrimetoxisilano, 2-mercapto-1-etiltrimetoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, 8-mercapto-1-octiltrimetoxisilano, 10-mercapto-1-deciltrimetoxisilano, 1-mercapto-1-etiltrimetoxisilano, 3-mercapto-1-propilmetildimetoxisilano, 3-mercapto-1-propildimetilmetoxisilano, 3-mercapto-1-propiltripropoxisilano, el 3-mercapto-1-propiltriisopropoxisilano y 3-mercapto-1-propiltributoxisilano.

Pueden utilizarse mezclas de diversos mercaptanos y/o mercaptosilanos latentes adicionales, por ejemplo, en los casos en que los procedimientos sintéticos resulten en una distribución de diversos silanos o en los casos en que las mezclas de los mercaptanos y/o de los mercaptosilanos latentes se utilicen por sus diversas funcionalidades bloqueantes y salientes. Además, debe entenderse que los hidrolizados parciales de estos mercaptanos y/o mercaptosilanos latentes adicionales (es decir, mercaptosiloxanos y/o mercaptosilanos latentes) también pueden encontrarse abarcados por los mercaptanos y mercaptosilanos latentes adicionales de la presente invención, en el aspecto de que estos hidrolizados parciales serán un producto lateral de la mayoría de los procedimientos de fabricación de estos mercaptanos y mercaptosilanos latentes, o pueden producirse durante su almacenamiento, especialmente en condiciones húmedas.

En el caso de que se utilice un mercaptano adicional en la práctica de la presente invención, las mezclas pueden contener entre aproximadamente 50% y aproximadamente 99,9% en peso de por lo menos un mercaptosilano latente y entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 50% de mercaptano adicional, preferentemente entre aproximadamente 80% y 99% en peso de mercaptosilano latente y entre aproximadamente 1% y 20% en peso de mercaptano adicional, y más preferentemente, entre aproximadamente 90% y aproximadamente 98% de mercaptosilano latente y entre aproximadamente 2% y aproximadamente el 10% de mercaptano adicional.

El mercaptosilano latente, si es líquido, puede cargarse en un portador, tal como un polímero poroso, un negro de carbono o un relleno mineral, de modo que se encuentre en forma de sólido, para utilizarlo en el caucho. En un modo preferente, el portador sería parte del relleno a utilizar en el caucho.

Los activadores de mercaptosilano latente de la presente invención comprenden por lo menos un compuesto que presenta la estructura general representada por las Fórmulas 5, 6 y 7.



en las que:

cada Z se selecciona independientemente del grupo que comprende un átomo de oxígeno y NR, en el que R es tal como se ha definido anteriormente;

cada R es tal como se ha definido anteriormente;

cada U es independientemente un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno dada por  $2q+2$ , de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-, aza- y/o ciano-sustituido,  $U_1$ , que presente 1 a 30 átomos de carbono.  $U_1$  incluye hidrocarburos alifáticos ramificados, de cadena lineal, cíclicos y/o policíclicos, opcionalmente conteniendo funcionalidad éter a través de átomos de oxígeno, cada uno de los cuales se encuentra unido a dos átomos de carbono separados; funcionalidad de amina terciaria a través de átomos de nitrógeno, cada uno de los cuales se encuentra unido a tres átomos de carbono y/o grupos ciano (CN) separados; hidrocarburos aromáticos; y arenos derivados mediante sustitución de los hidrocarburos aromáticos anteriormente indicados con grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y/o aralquilo de cadena ramificada o lineal;

## ES 2 278 816 T3

5 cada L es independientemente un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno dada por c, de amonio y de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-, aza- y/o ciano-sustituido, L<sub>1</sub>, que presenta 1 a 30 átomos de carbono. L<sub>1</sub> incluye hidrocarburos alifáticos ramificados, de cadena simple, cíclicos y/o policíclicos, y opcionalmente contiene funcionalidad éter a través de átomos de oxígeno, cada uno de los cuales se encuentra unido a dos átomos de carbono separados; funcionalidad de amina terciaria a través de átomos de nitrógeno, cada uno de los cuales se encuentra unido a tres átomos de carbono y/o a grupos ciano (CN) separados; hidrocarburos aromáticos; y arenos derivados mediante la sustitución de los hidrocarburos aromáticos anteriormente indicados por grupos alquilo, alqueno, alquino, arilo y/o aralquilo ramificado o de cadena lineal;

10 m es un número entero entre 0 y 500; g es 0 ó 1; d es 0 a 2, a condición de que d no sea 2 si Z es oxígeno; y c y q se definen tal como anteriormente.

15 Entre los ejemplos representativos de R en los activadores de mercaptosilano latente (estructuras proporcionadas por las Fórmulas 5, 6 y 7) se incluyen fenilo, tal como, por ejemplo, en cualquiera de los isómeros de difenilguanidina (Fórmula 6); bencilo, ciclohexilo; metilo; etilo; propilo; isopropilo; butilo; sec-butilo; terc-butilo y neopentilo.

20 Entre los ejemplos representativos de U en las mismas estructuras se incluyen carbono, tal como, por ejemplo, en cualquiera de los isómeros de difenilguanidina (Fórmula 6); -CH<sub>2</sub>-, tal como, por ejemplo, en glicerol (Fórmula 7); -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; tal como, por ejemplo, en etilenoaminas cíclicas (Fórmula 5) o lineales (Fórmula 6), tal como en polietileno o en mezclas de polietilén-polipropilenglicol (Fórmula 6), y tal como en etanolamina o en dietanolamina (Fórmula 6); y -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, tal como, por ejemplo, en propileno, o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, tal como, por ejemplo, mezclas de polietilén-polipropilenglicol.

25 Entre los ejemplos representativos de L en estas estructuras (Fórmula 7) se incluyen CH<sub>3</sub>C(-)<sub>3</sub>, tal como, por ejemplo, en trimetiloletano; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(-)<sub>3</sub>; tal como, por ejemplo, en trimetilolpropano; CH(-)<sub>3</sub>; tal como, por ejemplo, en glicerol; y N(-)<sub>3</sub>, tal como, por ejemplo, en trietanolamina.

30 Entre los ejemplos representativos de los activadores de mercaptosilano latente que resultan útiles en la presente invención se incluyen N,N'-difenilguanidina (DPG) y cualquiera de sus isómeros; etanolaminas, etanolamina, dietanolamina, y trietanolamina; etilenoaminas, tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenopentamina, etc.; etilenglicol y polietilenglicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, etc.; propilenglicol y polipropilenglicoles, tales como dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, etc.; cualquiera de las mezclas de etilén-propilenglicol; cualquiera de los glicoles anteriormente indicados terminados en un extremo en un grupo alquilo, tales como 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 1-metoxiisopropanol, 1-etoxiisopropanol, y 1-butoxiisopropanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol, y 2-(2-tetoxietoxi)etanol; glicerol; cualquiera de los trimetilolalcanos, tales como trimetiloletano y trimetilolpropano; pentaeritritol; cualquiera de las anilinas y de las fenilendiaminas; fenol; catocotol; ditidroquinona; resorcinol; cualquiera de los aminofenoles; 1,3-diaminopropano; 1,4-diaminobutano; 1,5-diaminopentano; 1,6-diaminohexano; N-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (3,3'-iminobispropilamina); 3-amino-1-propanol; imidazol; benzimidazol; cualquiera de los isómeros del aminobenzimidazol; pirrol; indol; pirazol; triazol y benzotriazol.

45 En una forma de realización preferida de la presente invención, los activadores de mercaptosilano latente que se utilizan, presentan, como mínimo, una volatilidad suficientemente baja para que las pérdidas debidas a la evaporización se minimicen a las temperaturas utilizadas durante el procesamiento del caucho, que puede llegar a ser de aproximadamente 200°C. Los activadores de mercaptosilano latentes que resultan preferentes también resultan capaces de funcionar eficientemente como fuente de protones y como aceptor de un grupo bloqueante, de tal modo que pueden desbloquear y de esta manera activar el mercaptosilano latente mediante la formación *in situ* de un mercaptosilano a partir del mercaptosilano latente.

50 Entre las formas de realización altamente preferentes de la presente invención se incluyen la utilización de activadores de mercaptosilano latente seleccionados de entre el grupo que comprende N,N'-difenilguanidina (DPG); glicerol; N-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (3,3'-iminobispropilamina); dietilentriamina; trietilentetramina; trimetilolpropano; y etilenglicol. Los activadores de mercaptosilano latente más preferentes son: DPG, glicerol, dietilenglicol y trimetilolpropano.

55 Entre los elastómeros que resultan útiles con los agentes de acoplamiento indicados en la presente memoria se incluyen los cauchos vulcanizables con azufre, incluyendo los homopolímeros dieno y los copolímeros conjugados, y los copolímeros de por lo menos un dieno conjugado y por lo menos una composición de vinilo aromático. Los polímeros orgánicos adecuados para la preparación de composiciones de caucho son bien conocidos de la técnica y se describen en diversos libros de texto, entre los que se incluyen: The Vanderbilt Rubber Handbook, Ohm, R.F., R.T. Vanderbilt Company, Inc., 1990, y Manual for the Rubber Industry, Kemperman, T. and Kich, S.Jr., Bayer AG, Leverkusen, 1993.

65 Un ejemplo de un polímero adecuado para la utilización en la presente invención es el caucho estireno-butadieno preparado en solución (sSBR). Este polímero típicamente presenta un contenido de estireno unido de entre 5% y 50%, preferentemente de entre 9% y 36%, y un contenido de vinilo de entre 10% y 60%, y preferentemente de entre 20% y 55%. Entre otros polímeros útiles se incluyen el caucho estireno-butadieno (SBR), el caucho natural (NR), los copolímeros terpolímeros etileno-propileno (EP, EPDM), el caucho acrilonitrilo-butadieno y el polibutadieno (BR).

## ES 2 278 816 T3

La composición de caucho comprende por lo menos un elastómero basado en dieno, o caucho. Entre los dienos conjugados adecuados se encuentran isopreno y 1,3-butadieno, y entre los compuestos de vinilo aromático adecuados se encuentran estireno y alfametilestireno. El polibutadieno se puede caracterizar como existente principalmente (típicamente aproximadamente en un 90% en peso) en la forma de cis-1,4-butadieno.

De esta manera, el caucho es un caucho curable con azufre. Dicho elastómero basado en dieno, o caucho, puede seleccionarse, por ejemplo, por lo menos de entre caucho cis-1,4-polisopreno (natural y/o sintético), caucho copolímero estireno/butadieno preparado mediante polimerización por emulsión, caucho estireno/butadieno preparado mediante polimerización en solución orgánica, caucho 3,4-polisopreno, caucho isopreno/butadieno, caucho terpolímero estireno/isopreno/butadieno, cis-1,4-polibutadieno, caucho vinil-polibutadieno de grado medio (entre 30% y 50% de vinilo), caucho vinil-polibutadieno de grado alto (entre 50% y 70% de vinilo), copolímeros de estireno/isopreno, caucho terpolímero estireno/butadieno/acrilonitrilo preparado mediante polimerización por emulsión y caucho copolímero de butadieno/acrilonitrilo.

Para algunas aplicaciones, se puede utilizar un estireno/butadieno derivado mediante polimerización por emulsión (E-SBR) con un contenido de estireno relativamente convencional de aproximadamente entre 20% y 28% de estireno unido, o un E-SBR con un contenido de estireno unido entre intermedio y relativamente alto, de aproximadamente 30% a 45%.

Los cauchos terpolímero estireno/butadieno/acrilonitrilo preparados mediante polimerización por emulsión que contienen en el terpolímero un porcentaje en peso de acrilonitrilo de 2% a 40% también se contemplan como cauchos basados en dieno para la utilización en la presente invención.

También se añade un relleno particulado a las composiciones de elastómero de la presente invención, incluyendo rellenos silíceos, otros rellenos minerales y negro de carbono. Entre los materiales de relleno que resultan útiles en la presente invención se encuentran los óxidos metálicos, tales como sílice (pirogénico y precipitado), dióxido de titanio, aluminosilicato y alúmina, arcillas y talco, negro de carbono con sílice modificado, y negro de carbono.

En ocasiones, también se utilizan partículas de sílice precipitado para dicho fin, particularmente cuando el sílice se usa junto con el silano. En algunos casos, se utiliza una combinación de sílice y negro de carbono para los rellenos de refuerzo para varios productos de caucho, incluyendo las bandas de rodadura de los neumáticos. La alúmina se puede utilizar tanto sola como en combinación con sílice. En la presente memoria, el término alúmina, se puede describir como óxido de aluminio, o  $Al_2O_3$ . Los rellenos pueden encontrarse hidratados o encontrarse en forma anhidra. La utilización de la alúmina en cauchos se describe, por ejemplo, en las patentes US n° 5.116.886 y EP n° 631 982.

El mercaptosilano o mercaptosilanos latentes se pueden mezclar previamente o hacerse reaccionar previamente con las partículas del relleno, o se pueden Adición de a la mezcla del caucho durante el procesamiento del caucho y del relleno, o durante las etapas de mezclado. Si los mercaptosilanos latentes y el relleno se añaden de forma separada a la mezcla del caucho durante la mezcla del caucho y del relleno, o durante la etapa de procesamiento, se considera que el mercaptosilano o mercaptosilanos latentes se combinan entonces de una manera *in situ* con el relleno.

La composición de caucho vulcanizado debería contener una cantidad suficiente de relleno para proporcionar un módulo razonablemente alto y una alta resistencia al desgarro. El peso combinado del relleno puede ser de tan sólo 5 a 100 phr, aunque más preferentemente es de 25 a 85 phr.

Preferentemente, se utiliza por lo menos un sílice precipitado como relleno. El sílice puede caracterizarse por presentar un área superficial BET, medido utilizando gas nitrógeno, comprendido preferentemente en el intervalo de 40 m<sup>2</sup>/g a 600 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente en el intervalo de 50 m<sup>2</sup>/g a 300 m<sup>2</sup>/g. El procedimiento BET de medición del área superficial se describe en Journal of the American Chemical Society 60:304 (1930). El sílice típicamente presenta un valor de absorción del dibutilftalato (DBP) comprendido en el intervalo de 100 ml/100 gramos a 350 ml/100 gramos, más comúnmente, entre 150 ml/g y 300 ml/g. Además, resulta previsible que el sílice, así como la alúmina y el aluminosilicato, indicados anteriormente, presenten un área superficial CTAB comprendida en el intervalo de 100 m<sup>2</sup>/g a 220 m<sup>2</sup>/g. El área superficial CTAB es el área superficial exterior evaluado con bromuro de cetiltrimetilamonio a un pH de 9. El procedimiento se describe en la norma ASTM D 3849.

El área superficial media específica de porosidad del mercurio para el sílice debe encontrarse comprendida en el intervalo entre aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g y aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g. El área superficial de porosidad del mercurio es el área superficial específica determinada mediante porosimetría de mercurio. En este procedimiento, el mercurio penetra en los poros de la muestra tras un tratamiento térmico para eliminar los volátiles. Las condiciones de medición adecuadas se pueden describir de la manera siguiente: utilización de una muestra de 100 mg; eliminación de volátiles a lo largo de un período de dos horas a una temperatura de 105°C y presión atmosférica ambiental; intervalo de medición a presión de entre la presión atmosférica ambiental y 2.000 barías. Dicha evaluación se puede llevar a cabo según el procedimiento descrito en Winslow, Shapiro, en el boletín ASTM, página 39 (1959), o según el procedimiento DIN 66133. Para dicha evaluación, se puede utilizar un aparato CARLO-ERBA Porosimeter 2000.

En la presente memoria se considera que una distribución del tamaño de poro adecuada para el sílice, la alúmina y el aluminosilicato, según dicha evaluación de la porosidad con mercurio, permite que el cinco por ciento o menos de sus poros presenten un diámetro inferior a 10 nm, entre 60 por ciento y 90 por ciento de sus poros presenten un diámetro

## ES 2 278 816 T3

de 10 nm a 100 nm, entre 10 por ciento y 30 por ciento de sus poros presenten un diámetro de 100 nm a 1.000 nm, y entre 5 por ciento y 20 por ciento de sus poros presenten un diámetro igual o superior a 1.000 nm.

El sílice típicamente presenta un tamaño medio final de partícula comprendido en el intervalo de, por ejemplo, 10 nm a 50 nm, según se determina con el microscopio electrónico, aunque las partículas de sílice pueden ser incluso de menor tamaño, o posiblemente mayores. Se pueden considerar para su utilización en la presente invención diversos sílices disponibles comercialmente, tales como HI-SIL 210, 243, (Industrias PTG); ZEOSIL 1165MP (Rhodia); ULTRASIL VN2, VN3, y 7000GR (Degussa); y ZEOPOL 8745 y 8715 (Huber).

En las composiciones para las que resulta deseable utilizar rellenos silíceos, tales como sílice, alúmina y/o aluminosilicatos, en combinación con pigmentos de refuerzo del negro de carbono, las composiciones pueden comprender una mezcla de relleno de entre 15 por ciento y 95 por ciento en peso de relleno silíceo, y de entre 5 por ciento y 85 por ciento en peso de negro de carbono, en el que el negro de carbono presenta un valor CTAB comprendido en el intervalo de 80 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g. Más típicamente, resulta deseable utilizar una relación en peso de los rellenos silíceos con respecto al negro de carbono de por lo menos 1/1, y preferentemente de por lo menos 3/1. El relleno silíceo y el negro de carbono pueden encontrarse previamente mezclados o se pueden Adición de forma separada durante la mezcla del caucho vulcanizable.

Durante la preparación de las composiciones de caucho de la presente invención, se mezcla por lo menos uno de los mercaptosilanos latentes con el polímero orgánico antes, durante o después de la composición del relleno con el polímero orgánico. Resulta preferente que los mercaptosilanos latentes se añadan durante la composición del relleno con el polímero orgánico, debido a que estos silanos facilitan y mejoran la dispersión del relleno. La cantidad total del mercaptosilano latente presente en la combinación resultante debe ser de 0,05 partes a 25 partes en peso por cada cien partes en peso de relleno; más preferentemente, debe ser de 1 a 10 partes en peso.

En la práctica, los productos de caucho vulcanizado con azufre se preparan típicamente mediante la mezcla termomecánica del caucho con diversos ingredientes, de manera secuencial, por etapas, seguido del moldeo y del calentamiento del compuesto de caucho para formar un producto (curado) vulcanizado.

En primer lugar, para la mezcla del caucho con los diversos ingredientes, normalmente, excepto el azufre y los aceleradores de vulcanización del azufre (colectivamente, agentes de curado), el caucho o cauchos, y los diversos ingredientes de la composición de caucho típicamente se mezclan en por lo menos una, y muchas veces (en el caso de los neumáticos de baja resistencia a la rodadura rellenos de sílice) dos o más etapas preparatorias de mezcla termomecánica en mezcladores adecuados. Dicha mezcla preparatoria se denomina mezcla no productiva o etapas o estadios de mezcla no productiva. Dicha mezcla preparatoria normalmente se realiza a temperaturas de 140°C a 200°C, normalmente de 150°C a 180°C, en el mezclador.

Después de dichas etapas preparatorias de mezclado, en una etapa final de mezclado, a veces denominada etapa de mezclado productivo, los agentes de curado, y posiblemente uno o más ingredientes adicionales, se mezclan con el compuesto o con la composición de caucho, a temperaturas más bajas, típicamente de 50°C a 100°C, para prevenir o retrasar el curado prematuro del caucho curable con azufre, a veces denominado abrasión. Típicamente, se permite que la mezcla de caucho, también denominada compuesto o composición de caucho, se enfríe, por ejemplo, a una temperatura aproximada de 50°C o inferior, a veces después de una mezcla en molino, o durante la misma, intermedia entre las diversas etapas de mezcla del procedimiento. Cuando se desea moldear y curar el caucho, éste se forma en una forma adecuada y se eleva a una temperatura de por lo menos 130°C, y hasta 200°C, lo que producirá la vulcanización del caucho con los grupos mercapto en el mercaptosilano y con las otras fuentes de azufre en la mezcla del caucho.

La mezcla termomecánica se refiere al fenómeno en el que, debido a las fuerzas de cizalla y fricción asociada que se producen como resultado de la mezcla del compuesto de caucho, o a alguna mezcla del propio compuesto de caucho y los ingredientes de la composición de caucho, en un mezclador de alta cizalladura, la temperatura se incrementa de forma autógena, es decir, "se calienta".

En diversas etapas de los procedimientos de mezcla y curado se pueden producir diversas reacciones químicas.

La primera reacción es una reacción relativamente rápida y en la presente memoria se considera que se produce entre el relleno y el grupo -SiX<sub>3</sub> del mercaptosilano latente. Dicha reacción se puede producir a una temperatura relativamente baja, tal como, por ejemplo, aproximadamente 120°C. La segunda reacción, en la presente memoria, se considera que es una reacción que se produce entre la parte del mercaptosilano latente que contiene azufre y el caucho vulcanizable con azufre a una temperatura más elevada, por ejemplo, superior a 140°C.

Se puede utilizar otra fuente de azufre, por ejemplo, en forma de azufre elemental, tal como S<sub>8</sub>. En la presente memoria se considera que es un donador de azufre un compuesto que contiene azufre liberador de azufre libre, o elemental, a una temperatura comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 140°C y aproximadamente 190°C. Dichos donadores de azufre comprenden polisulfuros aceleradores de vulcanización y polisulfuros de organosilanos con por lo menos tres átomos conectores de azufre en el puente de polisulfuro. La cantidad de fuente de azufre libre añadido a la mezcla se puede controlar o manipular selectivamente de manera relativamente independiente de la adición del mercaptosilano latente. De esta manera, por ejemplo, la adición independiente de una fuente de azufre se

## ES 2 278 816 T3

puede manipular a través de la cantidad añadida de la misma y mediante la secuencia de adición respecto a la adición de otros ingredientes a la mezcla de caucho.

Por lo tanto, una composición de caucho deseable puede comprender:

- 5 (1) aproximadamente 100 partes en peso de por lo menos un caucho vulcanizable con azufre seleccionado de entre el grupo que comprende homopolímeros y copolímeros dieno conjugados y copolímeros de por lo menos un dieno conjugado y por lo menos un compuesto de vinilo aromático,
- 10 (2) aproximadamente de 5 partes a 100 partes en peso, preferentemente aproximadamente de 25 partes a 80 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho, de por lo menos un relleno de partículas,
- (3) hasta aproximadamente 5 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho, de un agente de curado,
- 15 (4) de 0,5 partes a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho, de un activador de mercaptosilano latente,
- (5) hasta aproximadamente 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho, de un mercaptano adicional,
- 20 (6) de 0,05 partes a 25 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho, de por lo menos un mercaptosilano latente, todos tal como se describen en la presente memoria.

El relleno se compone preferentemente de un 15 por ciento a un 100 por ciento en peso de relleno silíceo, tal como sílice, y de 0 a 85 por ciento en peso de negro de carbono, basado en el peso total del relleno.

La composición del caucho se prepara preferentemente mezclando primero:

- 30 (1) caucho, relleno, activador de mercaptosilano latente, y mercaptosilano latente, o (alternativa 1), caucho, relleno previamente tratado con la totalidad o con una parte del mercaptosilano latente, cualquier mercaptosilano latente restante, activador de mercaptosilano latente, y
- (2) cualquier otro ingrediente opcional necesario para proporcionar un compuesto útil en una etapa de mezcla termomecánica; y

35 a continuación, elevación de la temperatura hasta un valor comprendido entre 140°C y 200°C a lo largo de un período de aproximadamente 1 minuto a 20 minutos, preferentemente hasta un valor comprendido entre 150°C y 180°C a lo largo de un período de 10 minutos a 20 minutos.

40 Alternativamente, la composición de caucho puede prepararse añadiendo el activador de mercaptosilano latente a la mezcla productiva, en lugar de hacerlo durante la mezcla no productiva.

En el caso de que se utilice un agente de curado, éste se añade en otra etapa de mezclado productivo termomecánico a una temperatura comprendida entre 25°C y 110°C, más preferentemente entre 50°C y 110°C, y se mezcla durante 45 1 minuto a 30 minutos. Después de darle forma, la temperatura se eleva nuevamente hasta una temperatura de entre 130°C y 200°C y el curado se realiza a lo largo de 5 a 60 minutos.

El procedimiento también puede comprender las etapas adicionales de preparación de un conjunto de neumático o caucho vulcanizable con azufre y una banda de rodadura que se compone de la composición de caucho preparado según la presente invención, y la vulcanización del conjunto a una temperatura comprendida entre aproximadamente 130°C y aproximadamente 200°C.

Entre los ingredientes opcionales que se pueden Adición de a las composiciones de caucho de la presente invención se incluyen adyuvantes de curado, es decir, compuestos de azufre, entre los que se incluyen activadores, retardantes 55 y aceleradores, aditivos de procesamiento, tales como aceites, plastificadores, resinas pegajosas, sílices, otros rellenos, pigmentos, ácidos grasos, óxido de zinc, ceras, antioxidantes y antiozonantes, agentes peptizantes, materiales de refuerzo, tales como, por ejemplo, el negro de carbono. Cualquiera de dichos aditivos se selecciona según la utilización prevista y el material vulcanizable con azufre seleccionado para el uso, selecciones que son conocidas para los expertos en la materia, así como las cantidades requeridas de dichos aditivos.

60 La vulcanización se puede llevar a cabo en presencia de agentes vulcanizantes con azufre adicionales. Entre los ejemplos de agentes vulcanizantes con azufre se encuentran, por ejemplo, el azufre elemental (azufre libre) o los agentes vulcanizantes donadores de azufre, por ejemplo, aminodisulfuro, sulfuro polimérico o los aditivos de olefina de azufre que convencionalmente se añaden en la etapa final, productiva, del mezclado de la composición de caucho. 65 Los agentes vulcanizantes con azufre (los cuales son comunes en la técnica) se utilizan, o se añaden en la etapa de mezclado productivo, en una cantidad comprendida en el intervalo de 0,4 phr a 3 phr, o incluso, en algunos casos, hasta 8 phr, resultan preferente un intervalo de 1,5 phr a 2,5 phr.

Opcionalmente, en la presente invención se pueden utilizar aceleradores de vulcanización. Se aprecia que pueden ser, por ejemplo, del tipo de, por ejemplo, mercaptobenzotiazol, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de benzotiazol, difenilguanidina, ditiocarbamato de cinc, alquilofenoldisulfuro, butilxantato de cinc, N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-oxidietilenobenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difenil-tiourea, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, cinc-2-mercaptoptoluimidazol, ditiobis (N-metilpiperazina), ditiobis(N-beta-hidroxiethylpiperazina) y ditiobis(dibenzilamina).

Además, se pueden utilizar donadores de azufre, por ejemplo, tiuram y derivados de morfolina. Entre los ejemplos de dichos donadores se incluyen disulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de tetrametiltiuram, benzotiazil-2,N-ditiomorfolida, tioplastos, hexasulfuro de dipentametilentiuram, y disulfuro de caprolactamo.

Los aceleradores se utilizan para controlar el tiempo y/o la temperatura requerida para la vulcanización y para mejorar las propiedades del vulcanizado. En una realización, se puede utilizar un sistema de un acelerador único, es decir, un acelerador primario. Convencionalmente y preferentemente, se utiliza por lo menos un acelerador en una cantidad total comprendida en el intervalo de 0,5 a 4 phr, preferentemente de 0,8 a 1,5 phr. Se pueden utilizar combinaciones de un acelerador primario y un acelerador secundario, utilizándose el acelerador secundario en cantidades menores (de 0,05 a 3 phr) para activar y mejorar las propiedades del vulcanizado. Entre los tipos de aceleradores adecuados se incluyen las aminas, los disulfuros, las guanidinas, las tioureas, los tiazoles, los tiurams, las sulfenamidas, los ditiocarbamatos y los xantatos. Preferentemente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se utiliza un segundo acelerador, el acelerador secundario preferentemente es una guanidina, un ditiocarbamato o un compuesto de tiuram. Se pueden utilizar aceleradores de acción retardada. También se pueden utilizar retardantes de vulcanización.

Las resinas fijadoras, si es que se utilizan, se utilizan típicamente en un nivel de 0,5 phr a 10 phr, normalmente de 1 a 5 phr. Las cantidades típicas de los adyuvantes del procesamiento se encuentran comprendidas en el intervalo de 1 a 50 phr. Entre dichos adyuvantes del procesamiento se incluyen, por ejemplo, los aceites de procesamiento aromáticos, nafténicos y/o parafínicos. Las cantidades típicas de los antioxidantes se encuentran comprendidas en el intervalo de 1 a 5 phr. Los antioxidantes representativos comprenden la difenil-p-fenilendiamina y otros, tales como, por ejemplo, aquellos antioxidantes dados a conocer en el manual Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344 a 346. Las cantidades típicas de los antiozonantes se encuentran comprendidas en el intervalo de 1 a 5 phr. Las cantidades típicas de los ácidos grasos (que pueden comprender el ácido esteárico), si es que se utilizan, se encuentran comprendidas en el intervalo de 0,5 a 3 phr. Las cantidades típicas del óxido de cinc se encuentran comprendidas en el intervalo de 2 a 5 phr. Las cantidades típicas de las ceras se encuentran comprendidas en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 phr. Peptizantes típicos podrían ser, por ejemplo, pentaclorotiofenol y disulfuro de dibenzamidodifenilo.

La composición de caucho de la presente invención se puede utilizar con diversos fines. Por ejemplo, se puede utilizar para diversos compuestos de neumático. Dichos neumáticos se pueden fabricar, conformar, moldear y curar mediante diversos procedimientos que son conocidos y fácilmente resultarán evidentes para los expertos en la materia.

En la práctica de la presente invención, la utilización de los activadores de mercaptosilano latente y/o de los mercaptosilanos conduce a mejoras en la utilización de los mercaptosilanos latentes como agentes de acoplamiento para elastómeros rellenos de mineral. La combinación de: (1) la utilización de temperaturas de mezcla superiores a las utilizadas típicamente en la técnica, (2) la introducción de activadores, tales como la N,N'-difenilguanidina (DPG), durante la etapa de mezcla no productiva, (3) la utilización de los mercaptosilanos latentes como agentes de acoplamiento, y (4) opcionalmente, la utilización de cantidades más reducidas de los mercaptanos, preferentemente mercaptosilanos, permite la eliminación de una etapa completa de procesamiento en el procesamiento de los elastómeros rellenos de mineral. La eliminación de una etapa de procesamiento resulta muy ventajosa en el aspecto de que conduce a reducciones sustanciales de costes en la composición de los elastómeros rellenos de mineral. La utilización de los mercaptosilanos latentes conduce a reducciones significantes del nivel de viscosidad del compuesto en comparación con los niveles de viscosidad que se obtienen mediante la tecnología actual. También permite la utilización de factores superiores de relleno del mezclador, lo que resulta en incrementos sustanciales en el rendimiento de la producción con la capacidad existente. Los ajustes de la manera en que se añade el relleno durante el mezclado resultan en una mejor dispersión del relleno, una mejor histéresis del compuesto, y mejores propiedades de refuerzo.

En los ejemplos siguiente se ilustran diversas características y diversos aspectos de la presente invención. Aunque estos ejemplos se presentan para mostrar al experto en la materia cómo operar dentro del alcance de la invención, no pretenden en modo alguno ser limitativos del alcance de la misma.

## Ejemplos

Por lo menos existen dos procedimientos básicos de mezcla descritos comúnmente para la composición del caucho relleno de sílice utilizado en los neumáticos. La tecnología actual utiliza la denominada "mezcla en 2 pasadas" para la etapa de mezcla "no productiva" en un mezclador interno de grandes dimensiones, tales como los mezcladores internos Banbury® F80 (80 litros), F370 (370 litros), y F620 (620 litros):

Típicamente, la primera pasada en un mezclador Banbury F80:

1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.

## ES 2 278 816 T3

2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todos el silano, RDM durante 30 segundos.
3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todos el aceite, RDM durante 30 segundos.
- 5 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, incrementar las RPM a 71, RDM a 160°C.
- 10 6. Vaciar, Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Típicamente, en la segunda pasada:

- 15 1. Adición del compuesto de la primera pasada. RDM durante 30 segundos a 41 RPM.
2. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
3. Remover. RPM a 71, RDM a 160°C.
- 20 4. Mantener a una temperatura entre 155°C y 160°C durante 8 minutos ajustando las RPM según resulte necesario.
5. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

25 Mediante la utilización de los silanos de la presente invención, este procedimiento se puede reducir a una “mezcla de una pasada” en un mezclador interno Banbury F80 de la manera siguiente:

- 30 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.
2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todos el silano, RDM durante 30 segundos.
3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todos el aceite, RDM durante 30 segundos.
- 35 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
- 40 7. Remover. RPM a 71, RDM a 170°C.
8. Mantener a una temperatura entre 165°C y 175°C durante 8 minutos ajustando las RPM según resulte necesario.
- 45 9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

50 Ambos procedimientos producen lo que se denomina compuestos no productivos. Ambos procedimientos requieren una pasada adicional para producir un compuesto final (productivo). La pasada adicional, habitualmente se realiza en un mezclador interno a escala comercial, aunque se puede realizar en un molino de rodillos para evitar problemas de contaminación cruzada.

Pasada adicional (mezcla productiva):

- 55 1. Ribetear el compuesto desde el final del molino de rodillos de la primera o segunda pasada, temperaturas de los rodillos comprendida entre 50°C y 60°C.
2. Adición del azufre y de los aceleradores.
- 60 3. Mezcla mediante el corte seis veces en cada lado, doblando los lados hacia el centro del molino. Permitir que se produzca un prensado entre cortes, típicamente un tiempo de 15 a 30 segundos de mezcla entre cortes.
4. Sacar las láminas del molino y enfriarlas hasta la temperatura ambiente.

65

## ES 2 278 816 T3

A continuación, se llevan a cabo ensayos de procesabilidad, y se preparan muestras de ensayo. Son procedimientos adecuados los siguientes:

5	Viscosidad de Mooney y abrasión	ASTM D1646
	Reómetro de discooscilante	ASTM D2084
	Curado de placas de ensayo	ASTM D3182
	Propiedades de tensión-deformación	ASTM D412
	Abrasión	DIN 53 516
10	Acumulación de calor	ASTM D623

Las formulaciones, los procedimientos de mezcla, y los ejemplos que se describen a continuación, resultan todos aplicables a experimentos en un mezclador F80 (80 litros) Farrel de tipo "Banbury".

15

FORMULACIÓN BÁSICA				
PARTES	INGREDIENTE	NOMBRE DE PRODUCTO	PROVEEDOR	
75	Solución SBR	SOLFLEX 1216	Goodyear	
25	Polibutadieno	BUDENE 1207	Goodyear	
80	Sílice	ZEOSIL 1165MP	Rhodia	
32,5	Aceite de procesamiento	SUNDEX 8125	Sun Oil	
25	2,5	Óxido de cinc	KADOX 720C	Zinc Corp.
	1,0	Ácido esteárico	F-300	Harwick
	2,0	Antioxidante 6PPD	FLEXZONE 7P	Uniroyal Chemical
	1,5	Microcera	SUNPROOF IMPROVED	Uniroyal Chemical
30	3,0	Negro de carbono	N-330	Engineered Carbons
	1,4	Azufre	Rubbermarkers 104	Harwick
	1,7	CBS	DELAC-5	Uniroyal Chemical
	2,0	DPG	DPG	Uniroyal Chemical
35	Variable	Silano	Diversos	OSi Specialties

40 *Silanos utilizados*

Denominación	Nombre químico
45 Silquest® A-1289	tetrasulfuro de bis(3-trietoxisilil-1-propilo)
Silquest A-1589	disulfuro de bis(3-trietoxisilil-1-propilp)
Silquest A-1891	3-mercaptopropiltriétoxisilano
Silano A	3-octanoiltio-1-propiltriétoxisilano
Silano B	3-acetiltio-1-propiltriétoxisilano
50 Silano C	3-mercapto-1-propiltrimetoxisilano

*Procedimientos de mezcla utilizados*

55 Todos se mezclaron en un mezclador interno F80 Banbury dotado de rotores ST, fabricados por Farrel Corporation.

Para los compuestos 1A y 1B, 7,0 phr A-1289 (2 pasadas), 67% de factor de relleno.

1a pasada    Temperaturas de laterales y rotores fijada en 13°C, temperatura de la puerta a 27°C.

- 60
1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.
  2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
  3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el aceite, RDM durante 30 segundos.
  - 65 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.

## ES 2 278 816 T3

5. Remover, incrementar la velocidad a 71 RPM, RDM a 166°C.
6. Vaciar, Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

5

2a pasada Temperaturas de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

1. Adición del compuesto de la 1a pasada. RDM durante 30 segundos a 41 RPM.
- 10 2. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
3. Remover. RPM a 71, RDM a 160°C.
4. Mantener a 160°C durante 8 minutos mediante el ajuste de las RPM a 26.
- 15 5. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para los compuestos 2A y 2B, 6,2 phr A-1589 (2 pasadas), 67% de factor de relleno.

20

2ª pasada Temperaturas de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C

1. Adición del compuesto de la 1a pasada. RDM durante 30 segundos a 41 RPM.
- 25 2. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
3. Remover. RPM a 72 RPM, RDM a 165°C.
4. Mantener a 165°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 26.
- 30 5. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para los compuestos 3A y 3B, 9,7 phr Silano A (2 pasadas), 67% de factor de relleno.

35

1. Adición del compuesto de la 1a pasada. RDM durante 30 segundos a 41 RPM.
2. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
- 40 3. Remover. RPM a 71. RDM a 170°C.
4. Mantener a 170°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 30.
- 45 5. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para el compuesto 4AB, 9,7 phr Silano A (1 pasada), 67% de factor de relleno.

50

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.
2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
- 55 3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el aceite, RDM durante 30 segundos.
4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 60 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71. RDM a 175°C.
- 65 8. Mantener a 175°C durante 8 minutos mediante el ajuste de las RPM a 32.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

## ES 2 278 816 T3

Para el compuesto 5AB, 9,7 phr de silano A (1a pasada), 67% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 5 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.
2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el silano. RDM durante 30 segundos.
3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el aceite, RDM durante 30 segundos.
- 10 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 15 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71. RDM a 170°C.
- 20 8. Mantener a 170°C durante 8 minutos mediante el ajuste de las RPM a 38.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para el compuesto 6AB, 9,7 phr de silano A (1a pasada), 67% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 25 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 40 RPM.
- 30 2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el aceite, RDM durante 30 segundos.
- 35 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 40 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71 RPM, RDM a 160°C.
- 45 8. Mantener a 160°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 46.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para el compuesto 9AB, 9,7 phr de silano A (1 pasada), 67% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 50 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 40 RPM.
2. Adición de tres cuartos de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
- 55 3. Adición de un cuarto de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 60 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71. RDM a 160°C.
- 65 8. Mantener a 160°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 34.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

## ES 2 278 816 T3

Para el compuesto 10AB, 9,7 phr de silano A (1 pasada), 67% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 5 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 40 RPM.
2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano. RDM durante 30 segundos.
3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
- 10 4. Remover (con escobilla). RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 15 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71. RDM a 160°C.
8. Mantener a 160°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 32.
- 20 9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para el compuesto 11AB, 9,7 phr de silano A (1 pasada), 72% de factor de relleno.

25 Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 40 RPM.
- 30 2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el silano. RDM durante 30 segundos.
3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
- 35 5. Remover, RDM durante 20 segundos.
6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
- 40 7. Remover. RPM a 71. RDM a 160°C.
8. Mantener a 160°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 34.
- 45 9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para el compuesto 12AB, 9,7 phr de silano A (1 pasada), 76% de factor de relleno.

50 Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 40 RPM.
2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
- 55 3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 60 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71 RPM. RDM a 160°C.
- 65 8. Mantener a 160°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 26.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

## ES 2 278 816 T3

Para el compuesto 13AB, 9,7 phr de silano A (1 pasada), 72% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 5 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 40 RPM.
2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite, RDM durante 30 segundos.
- 10 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 15 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71. RDM a 160°C.
- 20 8. Mantener a 160°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 37.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para el compuesto 15AB, 9,41 phr de silano A + 0,16 phr de silano C (1 pasada), 72% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 40 RPM.
- 30 2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
- 35 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
- 40 7. Remover. RPM a 71. RDM a 170°C.
8. Mantener a 170°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 35 RPM.
- 45 9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para el compuesto 16AB, 9,12 phr de silano A + 0,32 phr de silano C (1 pasada), 72% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 50 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 40 RPM.
2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
- 55 3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite, RDM durante 30 segundos.
4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 60 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71 RPM. RDM a 170°C.
- 65 8. Mantener a 170°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 30.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

## ES 2 278 816 T3

Para el compuesto 17AB, 9,7 phr de silano A + 2,0 phr de DPG (1 pasada), 72% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 5 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 31 RPM.
2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano. RDM durante 30 segundos.
3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
- 10 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 15 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71, RDM a 170°C.
- 20 8. Mantener a 170°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 31.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

25 Para el compuesto 20AB, 9,7 phr de silano A + 0,16 phr de silano C + 2,0 phr de DPG (1 pasada), 72% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 30 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.
2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
- 35 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 40 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71. RDM a 170°C.
8. Mantener a 170°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 26.
- 45 9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para el compuesto 21AB, 9,7 phr de silano A + 2,0 phr de DPG (1 pasada), 72% de factor de relleno.

50 Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 31 RPM.
2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano. RDM durante 30 segundos.
- 55 3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
- 60 5. Remover, RDM durante 20 segundos.
6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71, RDM a 180°C.
- 65 8. Mantener a 180°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 31.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

## ES 2 278 816 T3

Para el compuesto 22AB, 7,23 phr de silano A (1 pasada), 72% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 5 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.
2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano. RDM durante 30 segundos.
3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
- 10 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 15 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71. RDM a 160°C.
- 20 8. Mantener a 160°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 31.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar a temperatura ambiente.

Para el compuesto 23AB, 7,23 phr de silano A + 2,0 phr de DPG (1 pasada), 72% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.
- 30 2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano. RDM durante 30 segundos.
3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
- 35 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
- 40 7. Remover. RPM a 71, RDM a 170°C.
8. Mantener a 170°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 19.
- 45 9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Para el compuesto 24AB, 9,7 phr de silano A (1 pasada), presión alta de golpeo, 72% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 50 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.
2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano. RDM durante 30 segundos.
- 55 3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 60 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 71. RDM a 170°C.
- 65 8. Mantener a 170°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 33.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

## ES 2 278 816 T3

Para el compuesto 25AB, 8,05 phr de silano B (1 pasada), 72% de factor de relleno.

Temperatura de laterales, rotores y puerta establecidas a 5°C.

- 5 1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 41 RPM.
2. Adición de nueve décimos de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
3. Adición de un décimo de la cantidad total de sílice, todo el aceite, RDM durante 30 segundos.
- 10 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
- 15 6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono. RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 72, RDM a 160°C.
8. Mantener a 160°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM a 27.
- 20 9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 1.525 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

Segunda pasada para los compuestos de primera pasada, y tercera pasada para los compuestos de 2 pasadas:

- 25 1. Ribetear 600 gramos del compuesto desde el final de la primera o segunda pasadas en un molino de rodillos de 300 mm, temperaturas de los rodillos de 50°C a 60°C.
2. Añadir 3,66 g de azufre, 4,45 g de CBS, 5,23 g de DPG.
- 30 3. Mezclar cortando seis veces en cada lado, doblando los lados hacia el centro del molino. Dejar un tiempo de mezcla entre cortes.
4. Sacar láminas del molino y enfriarlas hasta la temperatura ambiente.
- 35

Los siguientes ejemplos se han derivado del trabajo anteriormente descrito. Los números de los compuestos coinciden con los de los procedimientos de mezcla.

### 40 Ejemplo 1

El presente Ejemplo ilustra las diferencias entre la composición 1B (A-1289, 7,0 phr, dos pasadas a 160°C), la composición 2B (A-1589, 6,2 phr, dos pasadas a 160°C), la composición 3B (silano A, 9,7 phr, dos pasadas a 160°C), y la composición 6AB (silano A, 9,7 phr, una pasada a 160°C). Se aprecia fácilmente que el compuesto alcoxilano A-1289 presenta una histéresis y unas propiedades de refuerzo superiores en comparación con el resto de sistemas. El compuesto alcoxilano silano A (3B, 2 pasadas) presenta características de histéresis muy similares a las del compuesto A-1289, pero resulta menos efectivo en cuanto al refuerzo. El compuesto alcoxilano silano A (6AB, 1 pasada) presenta propiedades de histéresis superiores y propiedades de refuerzo inferiores con respecto al sistema 3B. El alcoxilano A-1589 presenta una histéresis ligeramente superior a la de 6AB, pero su comportamiento de refuerzo es superior tanto al de 3B como al de 6AB, mientras que es inferior al de 1B (sistema A-1289).

55

60

65

ES 2 278 816 T3

	<b>1B A-1289 2 pasadas 160°C</b>	<b>1B A-1589 2 pasadas 160°C</b>	<b>3B Silano A 2 pasadas 160°C</b>	<b>6AB Silano A 1 pasada 160°C</b>
<b>Propiedades en el estado curado</b>				
No-linealidad (0%-10%)				
G' <sub>inicial</sub> (MPa)	3,3	3	3,6	4,5
ΔG'(MPa)	1,65	1,4	2	2,8
G'' <sub>max</sub> (MPa)	0,39	0,38	0,41	0,55
tan δ <sub>max</sub>	0,182	0,19	0,17	0,2
<b>Histéresis en alta tensión</b>				
35% DSA	0,129	0,153	0,131	0,145
<b>Refuerzo</b>				
M10 (MPa)	5,5	5	5,13	5,79
M100 (MPa)	4,03	3,07	3,32	3,51
M300 (MPa)	15,4	10,2	9	9,15
M300/M100	3,82	3,31	2,71	2,6
Tensión de rotura (MPa)	27,5	28,5	22,5	20,11
Alargamiento de rotura (%)	470	610	662	754

Ejemplo 2

El presente ejemplo ilustra los beneficios de procesar el compuesto alcoxisilano silano A a temperaturas de silanización más altas en una única pasada de un mezclador Banbury®. Las comparaciones se han llevado a cabo con respecto al procedimiento de mezcla estándar de 2 pasadas, ejecutando la etapa de silanización (etapa termomecánica) a una temperatura de 160°C (3B). Se observa a partir de la secuencia de variaciones de procedimiento de 6AB a 5AB y a continuación a 4AB que un incremento de la temperatura de silanización confiere excelentes mejoras tanto respecto a las propiedades de la histéresis como respecto a las de refuerzo. El compuesto 4AB muestra unas propiedades de histéresis equivalentes a las de 3B (2 pasadas, compuesto alcoxisilano silano A) y a las del sistema 1B (A-1289, 2 pasadas). Además, muestra propiedades de refuerzo ligeramente superiores.

	<b>3B Silano A 2 pasadas 160°C</b>	<b>5AB Silano A 1 pasada 180°C</b>	<b>5AB Silano A 1 pasada 170°C</b>	<b>4AB Silano A 1 pasada 180°C</b>
<b>Propiedades en el estado curado</b>				
No-linealidad (0%-10%)				
G' <sub>inicial</sub> (MPa)	3,6	4,5	4,1	3,7
ΔG'(MPa)	2	2,8	2,4	2,05
G'' <sub>max</sub> (MPa)	0,41	0,55	0,475	0,43
tan δ <sub>max</sub>	0,17	0,2	0,185	0,18
<b>Histéresis en alta tensión</b>				
35% DSA	0,131	0,145	0,136	0,133
<b>Refuerzo</b>				
M10 (MPa)	5,13	5,78	5,57	5,2
M100 (MPa)	3,32	3,51	3,463	3,4
M300 (MPa)	9	9,15	9,1	9,47
M300/M100	2,71	2,6	2,63	2,79
Tensión de rotura (MPa)	22,5	20,11	25,9	25,5
Alargamiento de rotura (%)	662	754	750	700

## ES 2 278 816 T3

### Ejemplo 3

El presente ejemplo demuestra el efecto de la separación del sílice durante el procedimiento de mezcla. En la composición 6AB, se introduce temprano la mitad del sílice junto con todo el silano; tras cierta incorporación, se levanta el pistón, después de lo cual se añade la mitad restante del sílice a la cámara de mezcla junto con el aceite. En un intento de incrementar la entrada de energía inmediatamente después de la adición del sílice, los experimentos 9AB y 10AB incorporan más sílice en la primera etapa de adición. Para el experimento 9AB, la relación de sílice agregado entre la primera etapa y la segunda etapa de adición de sílice era de 75/25, y para el experimento 10AB, la relación era de 90/10. En consecuencia, cuanto más sílice se añade en la primera etapa, se incrementa la potencia consumida para mezclar el compuesto en esta etapa de manera significativa. Los compuestos 9AB y 10AB presentan propiedades dinámicas similares a las del compuesto 6AB a bajas tensiones; sin embargo, presentan alguna mejora en la histéresis a tensiones altas. Las propiedades de refuerzo de las tres composiciones resultan similares.

	<b>6AB</b> <b>Silano A</b> <b>1 pasada</b> <b>160°C</b> <b>Sílice 50/50</b>	<b>9AB</b> <b>Silano A</b> <b>1 pasada</b> <b>160°C</b> <b>Sílice 75/25</b>	<b>10AB</b> <b>Silano A</b> <b>1 pasada</b> <b>160°C</b> <b>Sílice 90/10</b>
<b>Kwh después de la primera etapa de adición del sílice</b>	0,22	1,02	1,33
<b>Kwh después de la segunda etapa de adición del sílice</b>	1,11	1,06	0,91
<b>Kwh durante la silanización</b>	10	8,59	8,15
<b>No linealidad (0%-10%)</b>			
$G'_{inicial}$ (MPa)	4,5	4,4	4,5
$\Delta G'$ (MPa)	2,8	2,65	2,7
$G''_{max}$ (MPa)	0,55	0,51	0,545
$\tan \delta_{max}$	0,2	0,185	0,19
<b>Histéresis en alta tensión</b>			
35% DSA	0,145	0,14	0,137
<b>Refuerzo</b>			
M10 (MPa)	5,79	5,65	6
M100 (MPa)	3,51	3,58	3,6
M300 (MPa)	9,15	9,2	9,5
M300/M100	2,6	2,57	2,64
Tensión de rotura (MPa)	20,11	27,13	26,2
Alargamiento de rotura (%)	754	776	740

### Ejemplo 4

El objetivo del Ejemplo 4 es encontrar un factor de relleno óptimo para la composición durante la mezcla, de manera que se maximicen los beneficios de histéresis y de refuerzo. Con el factor de control de relleno a un valor de 0,67 (experimento 6AB), tal como en el caso de la mezcla del compuesto alcoxisilano A-1289, los experimentos 11AB y 12AB demuestran cargas superiores, de 0,72 y 0,76. El volumen neto de la cámara es de 70,5 litros. Con ambas cargas superiores, 0,72 y 0,76, las propiedades dinámicas se deterioran ligeramente. El factor de relleno 0,76 se encuentra por encima del valor óptimo debido a que el índice de refuerzo resulta afectado negativamente. La desventaja menor de unas propiedades dinámicas crecientes a tensiones bajas se desvanece al usar una relación de separación de sílice de 90/10. De esta manera, se puede utilizar un factor de relleno de 0,72 como un nuevo factor de relleno óptimo que mantiene una histéresis y unas propiedades de refuerzo superiores.

	<b>6AB</b> <b>Silano A</b> <b>1 pasada</b> <b>160°C</b> <b>FF 0,67</b> <b>Sílice 50/50</b>	<b>11AB</b> <b>Silano A</b> <b>1 pasada</b> <b>160°C</b> <b>FF 0,72</b> <b>Sílice 50/50</b>	<b>12AB</b> <b>Silano A</b> <b>1 pasada</b> <b>160°C</b> <b>FF 0,76</b> <b>Sílice 50/50</b>	<b>13AB</b> <b>Silano A</b> <b>1 pasada</b> <b>150°C</b> <b>FF 0,72</b> <b>Sílice 90/10</b>
<b>Propiedades en el estado curado</b>				
No linealidad (0%-10%)				
$G'_{inicial}$ (MPa)	4,5	5,25	5,2	4,5
$\Delta G'$ (MPa)	2,8	3,35	3,3	2,7
$G''_{max}$ (MPa)	0,55	0,615	0,62	0,53
$\tan \delta_{max}$	0,2	0,2	0,2	0,19
<b>Histéresis en alta tensión</b>				
35% DSA	0,145	0,14	0,141	0,139
<b>Refuerzo</b>				
M10 (MPa)	5,79	5,8	6	6,2
M100 (MPa)	3,51	3,7	3,58	3,7
M300 (MPa)	9,15	9,62	9,1	9,56
M300/M100	2,6	2,59	2,54	2,58
Tensión de rotura (MPa)	20,11	26	25,5	25,8
Alargamiento de rotura (%)	754	740	720	720

## Ejemplo 5

En el Ejemplo 2, se demostró que el experimento 4AB (silano A, 1 pasada, 180°C) presentaba mejoras considerables tanto en la histéresis como en las características de refuerzo en comparación con el procesamiento de estas composiciones a 160°C. A continuación, en los Ejemplos 3 y 4, se demuestra que una relación de separación del sílice de 90/10 y un factor de relleno de 0,72 son las variables de procedimiento óptimas que mantienen o mejoran el comportamiento mecánico de dicha composición de caucho. En el presente Ejemplo, se demuestra que la adición de pequeñas cantidades de mercaptosilano proporciona buenos beneficios a la composición de caucho. En el experimento 15AB, el 3% del peso total de silano A se sustituyó por silano C. De manera similar, en la composición 16AB se sustituyó el 6% del peso total de silano A por el silano C. Las pequeñas cantidades de silano C simplemente se mezclaron con el silano A y después se añadieron a la cámara de mezcla junto con el 90% del sílice (primera etapa de adición del sílice). Se obtienen mejoras considerables cuando el silano A se combina mediante este procedimiento. Los experimentos 15AB y 16AB, muestran ambos mejores propiedades dinámicas en comparación con el experimento 13AB. Además, estos compuestos también resultan en propiedades de refuerzo superiores. Con el 6% de silano C, las propiedades de refuerzo resultan incluso mejores que las de la composición 4AB. Además, tanto la tensión de rotura como el alargamiento de rotura se incrementan.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 278 816 T3

	<b>4AB Silano A 1 pasada 180°C</b>	<b>13AB Silano A 1 pasada 160°C FF 0,72 Sílice 90/10</b>	<b>15AB Silano A 1 pasada, 170°C 3% Silano C FF 0,72 Sílice 90/10</b>	<b>16AB Silano A 1 pasada, 170°C 6% Silano C FF 0,72 Sílice 90/10</b>
<b>Propiedades en el estado curado</b>				
No linealidad (0%-10%)				
$G'_{inicial}$ (MPa)	3,7	4,5	4,1	4,16
$\Delta G'$ (MPa)	2,05	2,7	2,35	2,5
$G''_{max}$ (MPa)	0,43	0,53	0,475	0,47
$\tan \delta_{max}$	0,18	0,19	0,18	0,19
<b>Histéresis en alta tensión</b>				
35% DSA	0,133	0,139	0,131	0,135
<b>Refuerzo</b>				
M10 (MPa)	5,2	5,2	5,41	4,93
M100 (MPa)	3,4	3,7	3,71	3,44
M300 (MPa)	9,47	9,56	10,01	9,85
M300/M100	2,79	2,58	2,69	2,86
Tensión de rotura (MPa)	25,5	25,8	25	27
Alargamiento de rotura (%)	700	720	880	725

Ejemplo 6

El presente ejemplo demuestra la utilización de DPG (difenilguanidina), tempranamente junto con una etapa de adición del 90% del sílice. El experimento 17AB con 2 phr de DPG se lleva a cabo en una etapa de tratamiento térmico de 170°C, mientras que el experimento 21AB con 2 phr de DPG se lleva a cabo a 180°C. Con este procedimiento de mezcla se obtienen mejoras de la histéresis y de las características de refuerzo bastante inesperadas. Las composiciones 17AB y 21AB presentan excelentes tendencias de mejora en ambas direcciones, de histéresis dinámica y de adhesión del polímero al sílice. Otro beneficio excepcional es que el alargamiento de rotura no resulta afectado significativamente, aunque la fuerza requerida para romper el material se incrementa con la adición de DPG.

	<b>4AB Silano A 1 pasada 180°C</b>	<b>13AB Silano A 1 pasada 180°C FF 0,72 Sílice 90/10</b>	<b>17AB Silano A 1 pasada, 170°C 2 phr DPG FF 0,72 Sílice 90/10</b>	<b>21AB Silano A 1 pasada, 180°C 2 phr DPG FF 0,72 Sílice 90/10</b>
<b>Propiedades en el estado curado</b>				
No linealidad (0%-10%)				
$G'_{inicial}$ (MPa)	3,7	4,5	4,15	3,3
$\Delta G'$ (MPa)	2,05	2,7	2,4	1,7
$G''_{max}$ (MPa)	0,43	0,53	0,49	0,4
$\tan \delta_{max}$	0,18	0,19	0,19	0,177
<b>Histéresis en alta tensión</b>				
35% DSA	0,133	0,139	0,131	0,124
<b>Refuerzo</b>				
M10 (MPa)	5,2	6,2	5,55	5,52
M100 (MPa)	3,4	3,7	3,92	3,9
M300 (MPa)	9,47	9,58	11,5	11,6
M300/M100	2,79	2,58	2,93	2,98
Tensión de rotura (MPa)	25,5	25,8	27	27
Alargamiento de rotura (%)	700	720	680	670

## ES 2 278 816 T3

### Ejemplo 7

El presente ejemplo demuestra los cambios en el compuesto alcoxisilano silano A que resultan de una carga reducida de silano. Tal como se ha indicado, el experimento 22AB comprende el 75% de una carga completa de Silano A (9,7 phr) y la etapa de silanización se lleva a cabo a una temperatura de 160°C, mientras que el experimento 23AB prueba el efecto de adición de DPG (2 phr) y de 170°C de temperatura (etapa de silanización) a carga reducida. Los resultados del experimento 22AB indican que la histéresis resulta similar a la del experimento 6AB, lo cual indica que un 75% de carga de silano se puede mantener desde el punto de vista de la histéresis. Por otro lado, las propiedades de refuerzo resultan ligeramente deterioradas con una carga de silano reducida a pesar del incremento del módulo al 300%. La adición de DPG y el incremento de temperatura en la etapa térmica hasta 170°C (experimento 23AB) mejoran el índice de refuerzo, pero a expensas de un ligero deterioro de las características de histéresis.

	<b>6AB</b> <b>Silano A</b> <b>1 pasada</b> <b>160°C</b> <b>FF 0,67</b> <b>Sílice 50/50</b>	<b>17AB</b> <b>Silano A</b> <b>1 pasada</b> <b>170°C</b> <b>2 phr DPG</b> <b>FF 0,72</b> <b>Sílice 90/10</b>	<b>22AB</b> <b>Silano A</b> <b>(75% de carga)</b> <b>160°C</b> <b>FF 0,72</b> <b>Sílice 90/10</b>	<b>23AB</b> <b>Silano A</b> <b>(75% de carga)</b> <b>170°C</b> <b>2 phr DPG</b> <b>FF 0,72</b> <b>Sílice 90/10</b>
<b>Propiedades en el estado curado</b>				
<b>No linealidad (0%-10%)</b>				
$G'_{inicial}$ (MPa)	4,5	4,15	4,4	5
$\Delta G'$ (MPa)	2,8	2,4	2,75	3,2
$G''_{max}$ (MPa)	0,55	0,49	0,52	0,575
$\tan \delta_{max}$	0,2	0,19	0,2	0,2
<b>Histéresis en alta tensión</b>				
35% DSA	0,145	0,131	0,145	0,138
<b>Refuerzo</b>				
M10 (MPa)	5,79	5,55	6,5	6,6
M100 (MPa)	3,51	3,92	3,658	4,04
M300 (MPa)	9,15	11,5	9,5	11,54
M300/M100	2,6	2,83	2,59	2,856
Tensión de rotura (MPa)	20,11	27	25,5	26
Alargamiento de rotura (%)	754	680	710	640

### Ejemplo 8

El presente ejemplo demuestra todas las pruebas de alcoxisilano silano A mejorado que presentan una histéresis aceptable, cercana o igual a la de la composición de caucho basada en el alcoxisilano A-1289, y una tendencia de mejora desde la perspectiva del refuerzo. El segundo control es el alcoxisilano A-1589 (mezcla de dos pasadas). Se comprueba inesperadamente que el experimento 20AB (9,7 phr de silano A + 0,16 phr de silano C + 2 phr de DPG) presenta el mejor conjunto de propiedades mientras se procesa con el compuesto de silano A. La histéresis resulta superior a la de cualquier otro compuesto de silano A y similar a la del compuesto alcoxisilano A-1289 (1B). Al mismo tiempo, también demuestra un acoplamiento superior de caucho-sílice, tal como indica su índice de refuerzo (2,97), que es prácticamente igual al del control secundario (compuesto alcoxisilano A-1589). También muestra una fuerza y un alargamiento excelentes en el punto de rotura.

ES 2 278 816 T3

	1AB A-1289 2 pasadas 160°C	2AB A-1589 2 pasadas 160°C	4AB Silano A 1 pasada 180°C	16AB Silano A 1 pasada 170°C 6% Silano C FF 0,72 Sílice 90/10	21AB Silano A 1 pasada 180°C 2 phr DPG FF 0,72 Sílice 90/10	20AB Silano A 1 pasada 170°C 3% Silano C 2 phr DPG FF 0,72 Sílice 90/10
<b>Propiedades en el estado curado</b>						
No-linealidad (0%-10%)						
G' inicial (MPa)	3,3	3	3,7	4,15	3,3	3,4
ΔG' (MPa)	1,65	1,4	2,06	2,5	1,7	1,5
G'' max (MPa)	0,38	0,38	0,43	0,47	0,4	0,43
tan δ max	0,182	0,19	0,18	0,19	0,177	0,19
<b>Histéresis en alta tensión</b>						
35% DSA	0,129	0,153	0,133	0,135	0,124	0,13
<b>Refuerzo</b>						
M10 (MPa)	5,5	5	5,2	4,93	5,52	5,96
M100 (MPa)	4,03	3,07	3,4	3,44	3,9	4,103
M300 (MPa)	15,4	10,2	8,47	9,89	11,6	12,2
M300/M100	3,82	3,31	2,78	2,80	3,98	2,97
Tensión de rotura (MPa)	27,5	25,6	25,5	27	27	28,5
Alargamiento de rotura (%)	470	610	700	725	570	680

Los siguientes ejemplos se llevaron a cabo en equipos de laboratorio de pequeñas dimensiones, que se describen a continuación.

“B” Banbury® es un mezclador interno de 1,7 litros, fabricado por la corporación Farrel Corp. Presenta rotores tangenciales sigma estándares.

Brabender Plasti-Corder® es un mezclador de 60 cc, fabricado por la empresa Brabender Instruments. Las palas de mezclado son descritas por Brabender como “palas giratorias”

Se utilizó la formulación siguiente. Es la misma que la descrita para los Ejemplos 1 a 8, excepto en que el silano es fijo.

FORMULACIÓN BÁSICA			
PARTES	INGREDIENTE	NOMBRE DE PRODUCTO	PROVEEDOR
75	Solución SBR	SOLFLEX 1216	Goodyear
25	Polibutadieno	BUDENE 1207	Goodyear
80	Sílice	ZEOSIL 1165MP	Rhodia
32,5	Aceite de procesamiento	SUNDEX 8125	Sun Oil
2,5	Óxido de Zinc	KADOX 720C	Zinc Corp.
1,0	Ácido Esteárico	INDUSTRENE R	Witco
2,0	Antioxidante 6PPD	SANTOFLEX 13	Flexys
1,5	Microcera	M4067	Moore & Munger
3,0	Negro de carbono	N-330	Huber
1,4	Azufre	Rubbermarkers 104	Harwick
1,7	CBS	SANTOCURE	Flexys
2,0	DPG	PERKACIT DPG-C	Flexys
9,7	SILANO A	--	OSi Specialties

## ES 2 278 816 T3

### Procedimiento de mezcla

Mezclador B Banbury, agua de refrigeración completa en rotores y puertas, temperatura de 15°C a 20°C.

5 Formulación basada en 389 g de SSBR

1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 116 RPM.
- 10 2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el silano, activadores de mercaptosilano concentrados, si se requieren, y RDM durante 30 segundos.
3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el aceite. RDM durante 30 segundos.
- 15 4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
6. Adición de ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
- 20 7. Remover. RPM a 155 RPM, RDM a 160°C.
8. Mantener a 160°C durante ocho minutos mediante el ajuste de las RPM según resulte necesario.
9. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 300 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

25 *Adición del azufre y del acelerador*

1. Ribetear 600 gramos del compuesto desde la parte de arriba en un molino de rodillos de 300 mm, temperaturas de los rodillos de entre 50°C y 60°C.
- 30 2. Adición de 3,66 g de azufre, 4,45 g de CBS, 5,23 g de DPG, y activadores de mercaptosilano latente tal como se muestra y si resultan necesarios.
- 35 3. Mezcla mediante el corte seis veces en cada lado, doblando los lados hacia el centro del molino. Dejar un tiempo de mezcla entre cortes.
4. Sacar láminas del molino y enfriarlas hasta la temperatura ambiente.

40 Se curaron placas de ensayo de dos mm durante t=90 segundos a 149°C, tal como se determina con un reómetro de disco oscilante.

En los ejemplos siguientes, la preparación y el ensayo de las muestras son iguales a los de los Ejemplos 1 a 8.

45 Ejemplo 9

Se añadieron seis activadores en la etapa de adición de azufre/acelerador utilizando el compuesto indicado anteriormente. En los compuestos en los que se habían añadido tres y nueve partes de activadores líquidos, se eliminó una cantidad de aceite correspondiente del compuesto. Las muestras se curaron de la manera siguiente.

Activador	Módulo del 100%, MPa	Módulo del 300%, MPa	300%/100%
Ninguno	2,00	10,27	5,1
0,5 phr de triaminobispropilamina	1,41	7,58	5,4
0,5 phr de dietileno Triamina	1,55	8,57	5,5
0,5 phr de trietileno Amina	1,59	8,76	5,5
3,0 phr de glicerol	1,79	10,27	5,7
60 9,0 phr de glicerol	1,79	10,20	5,7
9,0 phr de etilenllicol	1,86	10,93	5,9
9,0 phr de trimetilolpropano	1,76	9,96	5,7

65 Todos los activadores incrementaron el índice de refuerzo (módulo del 300%/módulo del 100%).

## ES 2 278 816 T3

### Ejemplo 10

La formulación era la misma que la del Ejemplo 9. Se preparó un compuesto base de la manera siguiente.

Obsérvese que el presente procedimiento no presenta etapa térmica (ocho minutos a 160°C) como el Ejemplo 9.

Mezclador Banbury B, agua de refrigeración completa en rotores y puertas, temperatura de 15 a 20°C.

Formulación basada en 389 g de SSBR.

1. Adición de SSBR y BR, mezcla por golpeo (RDM) durante 30 segundos a 116 RPM.
2. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el silano, RDM durante 30 segundos.
3. Adición de la mitad de la cantidad total de sílice, todo el aceite, RDM durante 30 segundos.
4. Remover (con escobilla), RDM durante 20 segundos.
5. Remover, RDM durante 20 segundos.
6. Añadir ZnO, ácido esteárico, cera, 6PPD, negro de carbono, RDM durante 30 segundos.
7. Remover. RPM a 155. RDM a 160°C.
8. Vaciar. Sacar láminas del molino de rodillos de 300 mm. Enfriar hasta la temperatura ambiente.

La etapa térmica se llevó a cabo seguidamente en un equipo Brabender Plasti-Corder®, tal como se muestra a continuación. Se utilizó un cabezal de 6 rodillos, con una carga de 60 g. A continuación, se añadieron el azufre y los aceleradores, al igual que anteriormente, en un molino de rodillos.

DPG, phr	ninguno	1	3	ninguno	1	3
8 minutos						
a 165°C	X	X	X			
a 175°C				X	X	X
Módulo del 100%, MPa	1,76	1,79	1,79	1,72	1,86	1,86
Módulo del 300%, MPa	9,89	10,69	10,72	9,82	11,65	11,65
300%/100%	5,6	6,0	6,0	5,7	6,3	5,9

DPG mejoró el índice de refuerzo a ambas temperaturas de procesamiento

### Ejemplo 11

El compuesto base se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 10. Se añadieron otros dos activadores potenciales y un mercaptano a porciones de 60 g del compuesto base. Los activadores eran disulfuro de tetrabenziltiuram (Benzyl Tuex®) y dibenzilditiocarbamato de cinc (Arazate®), ambos de la empresa Uniroyal Chemical. El mercaptosilano era 3-mercaptopopriltrimetoxisilano, silano C, de la empresa OSi Specialties. Se llevó a cabo una etapa térmica de ocho minutos a 175°C sobre las muestras utilizando un equipo Brabender Plasti-Corder®, tal como en el Ejemplo 10. Las muestras con activadores y mercaptano que no fueron expuestas a una etapa térmica se utilizaron como controles en los ensayos.

Activador	8 min a 175°C	Módulo del 100%, MPa	Módulo del 300%, MPa	300%/100%
Ninguno	sí	1,69	9,24	5,5
1,0 DPG	sí	1,79	11,10	6,2
1,0 TBTD	sí	2,48	12,86	5,2
1,0 TBTD	no	2,52	14,93	5,9
1,0 ZBDC	sí	2,45	13,48	5,5
1,0 ZBDC	no	2,38	12,72	5,3
0,5 Silano C	sí	1,76	10,48	6,0
1,0 Silano C	sí	1,83	11,65	6,4

## ES 2 278 816 T3

Tanto TBTD como ZBDC incrementaron significativamente el módulo bajo de tensión, indicando que se producía un incremento no deseable de la masa reticulante. El DPG y el mercaptosilano incrementaron ligeramente el módulo bajo de tensión, y significativamente el módulo alto de tensión, indicando que se producía un acoplamiento del relleno-polímero superior gracias al silano. Claramente, el DPG y el mercaptosilano supusieron una mejora.

### Ejemplo 12

El presente ejemplo demuestra la utilidad de los compuestos que contienen grupos hidroxilo como activadores de mercaptosilano latente. Los compuestos utilizados fueron glicerol, dietilenglicol, y trimetilpropano. En teoría, estos compuestos deberían ayudar a eliminar el grupo carboxilato del silano A.

Las etapas térmicas para los compuestos que contienen estos aditivos fueron llevadas a cabo tanto a 160°C como a 170°C. El control era el silano A a 170°C, que se había encontrado que proporcionaba los mejores resultados de los ensayos anteriormente sin aditivos.

Los tres compuestos que contenían grupo hidroxilo mostraron propiedades superiores al silano A sin aditivo al procesarlos a 170°C, aunque las propiedades a 160°C eran inferiores. Con cada uno de los compuestos, se redujo el tiempo de abrasión (aunque todavía era ligeramente mejor que el de Silquest A-1289) sin afectar a la viscosidad. Los tres también mejoraron la acumulación de calor, pero redujeron la resistencia a la abrasión. Se cree que la reducción de la resistencia a la abrasión se debe a un efecto plastificador producido por los aditivos, y probablemente podría mejorarse reduciendo la carga de aceite. Además, tanto los índices de refuerzo como las propiedades dinámicas mejoraron con compuestos que contenían grupos hidroxilo al procesarlos a 170°C. Los resultados de los ensayos se muestran en la tabla siguiente.

Número de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Silano A	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
A-1891									
DPG		2	2						
Trietilentetramina				2	2				
Dietilentriamina						2	2		
3, B'-Iminobis-1-propilamina								2	2
Glicerol									
Dietilenglicol									
Trimetilpropano									
Temperatura etapa térmica (°C)	170	160	170	160	170	160	170	160	170
<b>Viscosidad Mooney a 100°C</b>									
ML1+4	53	55	55	57	57	56	56	58	61
<b>Abrasión Mooney a 135°C</b>									
M <sub>v</sub>	23	25	26	28	29	28	28	30	31
MS1+, t <sub>3</sub> , minutos	8,4	5,9	6,3	4,4	4,5	3,6	3,2	2,6	2,9
MS1+, t <sub>18</sub> , minutos	10,8	8,0	8,6	5,6	5,4	4,7	4,2	3,5	3,8
<b>ODR a 149°C, arco 1°, temporizador 30 minutos</b>									
M <sub>L</sub> , pulgadas-libras	6,5	6,5	6,6	6,8	7,1	6,9	6,8	7,0	2,5
M <sub>H</sub> , pulgadas-libras	5,9	27,3	26,5	24,9	25,1	24,5	23,0	24,0	24,9
t <sub>s1</sub> , minutos	5,1	3,1	4,1	2,8	2,6	2,3	2,0	1,8	1,9
t <sub>90</sub> , minutos	9,3	6,3	7,8	7,0	7,0	8,3	10,8	9,0	9,0

ES 2 278 816 T3

Número de prueba	10	11	12	13	14	15	16	17
Silano A	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	8,73	7,76
A1891							0,97	1,94
DPG								
Trietilentetramina								
Dietilentriammina								
Iminolospropilamina								
Glicerol	2	2						
Dietilenglicol			2	2				
Trimetilpropano					2	2		
Temperatura etapa térmica (°C)	160	170	160	170	160	170	170	170
<b>Viscosidad Mooney a 100°C</b>								
ML1+4	57	56	54	55	54	57	58	62
<b>Abrasión Mooney a 135°C</b>								
M <sub>v</sub>	26	28	25	27	25	28	20	35
MS1+, t <sub>3</sub> , minutos	5,4	4,7	6,6	6,6	6,9	6,8	6,8	4,5
MS1+, t <sub>18</sub> , minutos	7,2	6,2	8,6	8,6	8,7	8,6	8,6	5,9
<b>ODR a 149°C, arco 1°, temporizador 30 minutos</b>								
M <sub>L</sub> , pulgadas-libras	6,8	6,8	6,4	6,6	6,1	6,6	7,2	7,6
M <sub>H</sub> , pulgadas-libras	26,4	26,2	26,4	26,2	26,6	26,3	25,8	25,7
t <sub>s1</sub> , minutos	3,5	3,1	4,1	4,8	4,4	4,4	4,1	3,1
t <sub>90</sub> , minutos	6,8	6,1	7,5	7,6	7,8	7,4	8,0	6,4

Número de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Propiedades físicas, curado 190 a 149°C</b>									
Dureza, Refuerzo A	53	53	53	50	48	50	47	51	50
Alargamiento, %	540	560	500	530	500	540	540	570	530
Módulo 25%, psi	97	105	108	104	104	102	101	106	104
Módulo 100%, psi	231	246	259	230	236	218	213	225	227
Módulo 300%, psi	1392	1401	1634	1403	1518	1218	1304	1232	1408
Tensión, psi	3520	3520	3590	3610	3500	3400	3450	3460	3630
300%/25%	14,4	13,3	15,1	13,5	14,6	11,9	12,9	11,6	13,5
300%/100%	6,0	5,7	6,3	6,1	6,4	5,6	6,1	5,5	6,2
Abrasión DIN, mm <sup>3</sup>	97	115	132	137	128	125	157	134	137
<b>Acumulación de calor a 212°F, compresión 17,5%, 143 psi, carga estática</b>									
Delta T, F°	32	27	27	27	27	30	bin	bin	bin
Conjunto permanente, %	10,0	5,4	6,3	8,4	5,3	6,5	curado	curado	curado
Nota: el curado del bin es a las 10 semanas									
<b>Propiedades dinámicas en el estado curado</b>									
<b>--No linealidad (0%-10%)</b>									
G' inicial (MPa)	1,97	2,18	1,95	1,97	1,65	1,92	1,97	2,45	1,73
ΔG' (MPa)	0,59	0,58	0,49	0,58	0,35	0,64	0,64	0,96	0,37
G'' max (MPa)	0,192	0,191	0,168	0,178	0,143	0,185	0,204	0,137	0,146
tan δ max	0,119	0,18	0,1	0,108	0,096	0,115	0,117	0,271	0,097
<b>--Histéresis en alta tensión</b>									
35% DSA	0,090	0,076	0,072	0,075	0,075	0,086	0,088	0,094	0,075

## ES 2 278 816 T3

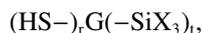
Número de prueba	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>Propiedades físicas, curado 190 a 149°C</b>								
Dureza, Refuerzo A	52	52	52	52	53	52	51	52
Alargamiento, %	530	450	530	460	520	460	450	440
Módulo 25%, psi	115	112	110	112	114	109	103	105
Módulo 100%, psi	257	275	254	277	271	269	255	259
Módulo 300%, psi	1509	1784	1533	1768	1579	1739	1666	1753
Tensión, psi	3500	3290	3630	3430	3380	3390	3110	3260
300%/25%	13,1	15,9	13,9	15,8	13,9	16,0	16,2	16,7
300%/100%	5,9	6,5	6,0	6,4	5,8	6,5	6,5	6,8
<b>Abrasión DIN, mm<sup>3</sup></b>								
<b>Acumulación de Calor @ 212°F, compresión 17,5%, 143 psi, carga estática</b>								
Delta T, F°	28	29	29	27	27	26	29	bin
Conjunto permanente, %	5,2	6,8	6,5	5,3	5,4	5,1	5,4	curado
Nota: el curado del bin es a las 10 semanas								
<b>Propiedades dinámicas en el estado curado</b>								
<b>--No linealidad (0%-10%)</b>								
G' inicial (MPa)	1,93	1,95	2,06	1,68	2,30	1,51	1,62	2,05
ΔG' (MPa)	0,44	0,53	0,62	0,32	0,79	0,23	0,38	0,72
G'' max (MPa)	0,160	0,184	0,193	0,142	0,23	0,126	0,155	0,198
tan δ max	0,096	0,113	0,166	0,095	0,127	0,091	0,111	0,122
<b>--Histéresis en alta tensión</b>								
35% DSA	0,078	0,086	0,083	0,078	0,087	0,080	0,091	0,092

En vista de los numerosos cambios y modificaciones que se pueden llevar a cabo sin apartarse de los principios subyacentes a la invención, debe hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas para comprender el alcance de la protección que proporciona la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de materia que comprende:

- A) por lo menos un caucho vulcanizable con azufre;
- B) por lo menos un agente de acoplamiento de mercaptosilano latente;
- C) por lo menos un activador de mercaptosilano latente;
- D) por lo menos un relleno; y
- E) por lo menos un mercaptano adicional con la estructura siguiente:



en la que:

G es un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno proporcionada por p, de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-aza- y/o cianosustituido, G<sub>1</sub>, que comprende de 1 a 18 átomos, y en el que p es de 0 a 5,

a condición de que si G es univalente, G puede ser un átomo de hidrógeno;

X es una fracción seleccionada de manera independiente de entre el grupo constituido por RO-, RC(=O)O-, R<sub>2</sub>C=NO-, R<sub>2</sub>NO-, R<sub>2</sub>N-, -R, y -(OSiR<sub>2</sub>)<sub>l</sub>(OSiR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;

R es una fracción que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, que en cada aparición se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por hidrógeno; alquilo ramificado, cíclico o lineal que puede contener o no insaturaciones; grupos alqueno; grupos arilo; grupos arenilo; y grupos aralquilo;

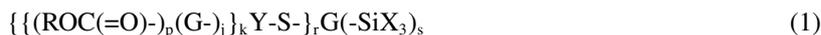
r es de 1 a 3;

t es de 0 a 5.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el caucho de azufre vulcanizable con azufre se selecciona de entre el grupo constituido por:

- A) homopolímeros y copolímeros dieno conjugados;
- B) copolímeros de por lo menos un dieno conjugado y por lo menos un compuesto de vinilo aromático;
- C) caucho natural; y
- D) copolímeros y terpolímeros de etileno-propileno.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que el agente de acoplamiento de mercaptosilano latente se selecciona de entre el grupo constituido por:



y



en los que:

R es una fracción que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, que en cada aparición se selecciona independientemente de entre el grupo constituido por hidrógeno; alquilo ramificado, cíclico o lineal que contiene o no insaturaciones; grupos alqueno; grupos arilo; grupos arenilo; y grupos aralquilo;

cada aparición de G es, de manera independiente, un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno proporcionada por p, de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-, aza- y/o cianosustituido, G<sub>1</sub>, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono.

## ES 2 278 816 T3

a condición de que si G es univalente, G puede ser un átomo de hidrógeno;

cada aparición de X es una fracción seleccionada de manera independiente de entre el grupo constituido por RO-, RC(=O)O-, R<sub>2</sub>C=NO-, R<sub>2</sub>NO- R<sub>2</sub>N-, -R, y -(OSiR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OSiR<sub>3</sub>);

en los que cada R y cada G es tal como se ha descrito anteriormente y por lo menos un X no es -R.

Y es una especie polivalente (Q)<sub>z</sub>A(=E);

cada aparición de Q se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por oxígeno, azufre y (-NR-);

cada aparición de A se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por carbono, azufre, fósforo y sulfonilo;

cada aparición de E se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por oxígeno, azufre y NR;

las siguientes variables representan números enteros, de las cuales cada aparición es una aparición independiente:

a es de 0 a 7;

b es de 1 a 3;

c es de 1 a 6;

j es de 0 a 1, aunque es 0 solamente si p es 1;

k es de 1 a 2;

p es de 0 a 5;

q es de 0 a 6;

r es de 1 a 3;

s es de 1 a 3;

t es de 0 a 5; y

z es de 0 a 2;

a condición de que:

(1) si j es 0, entonces p es 1;

(2) si A es carbono, azufre, o sulfonilo, entonces:

(i) por lo menos una aparición de a y una aparición de c es 1;

(ii) a+b=2; y

(iv) k=1;

(3) si A es fósforo, entonces

(i) a no es superior a 2c; y

(ii) k=2.

4. Composición según la reivindicación 3, en la que Y es -C(=O)-.

5. Composición según la reivindicación 3, en la que cada X es RO-, el silano presenta la estructura de la fórmula (1), r=1 y s=1.

6. Composición según la reivindicación 3, en la que G es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en la que n es 1 a 12.

7. Composición según la reivindicación 1, en la que el agente de acoplamiento de mercaptosilano latente se selecciona de entre el grupo constituido por 2-trietoxisisilil-1-etiltioacetato; 2-trimetoxisisilil-1-etiltioacetato; 2-(metildimetoxisisilil)-1-etiltioacetato; 3-trimetoxisisilil-1-propiltioacetato; trietoxisisililmetiltioacetato; trimetoxisisililmetiltioacetato; triisopropoxisisililmetiltioacetato; metildietoxisisililmetiltioacetato; metildimetoxisisililmetiltioacetato; metildiisopropoxisisililmetiltioacetato; dimetiletioxisisililmetiltioacetato; dimetilmtoxisisililmetiltioacetato; dimetilisopropoxisisililmetiltioacetato; 2-triisopropoxisisilil-1-etiltioacetato; 2-(metildietoxisisilil)-1-etiltioacetato; 2-(metildiisopropoxisisilil)-1-etiltioacetato; 2-(dimetiletioxisisilil)-1-etiltioacetato; 2-(dimetilmtoxisisilil)-1-etiltioacetato; 2-(dimetilisopropoxisisilil)-1-etiltioacetato; 3-trietoxisisilil-1-propiltioacetato; 3-triisopropoxisisilil-1-propiltioacetato; 3-metildietoxisisilil-1-propiltioacetato; 3-metildimetoxisisilil-1-propiltioacetato; 3-metildiisopropoxisisilil-1-propiltioacetato; 1-(2-trietoxisisilil-1-etil)-4-tioacetilciclohexano; 1-(2-trietoxisisilil-1-etil)-3-tioacetilciclohexano; 2-trietoxisisilil-5-tioacetilnorborneno; 2-trietoxisisilil-4-tioacetilnorborneno; 2-(2-trietoxisisilil-1-etil)-5-tioacetilnorborneno; 2-(2-trietoxisisilil-1-etil)-4-tioacetilnorborneno; 1-(1-oxo-2-tia-5-trietoxisisililpenil)ácido benzoico; 6-trietoxisisilil-1-heril tioacetato; 1-trietoxisisilil-5-hexiltioacetato; 8-trietoxisisilil-1-octil tioacetato; 1-trietoxisisilil-7-octiltioacetato; 6-trietoxisisilil-1-hexiltioacetato; 1-trietoxisisilil-5-octiltioacetato; 8-trimetoxisisilil-1-octiltioacetato; 1-trimetoxisisilil-7-octil tioacetato; 10-trietoxisisilil-1-deciltioacetato; 1-trietoxisisilil-9-decil tioacetato; 1-trietoxisisilil-2-butiltioacetato; 1-trietoxisisilil-3-butil tioacetato; 1-trietoxisisilil-3-metil-2-butiltioacetato; 1-trietoxisisilil-3-metil-3-butiltioacetato; 1-trimetoxisisilil-1-propil tiooctoato; 3-trietoxisisilil-1-propil tio palmitato; 3-trietoxisisilil-1-propiltiooctoato; 3-trietoxisisilil-1-propiltiobenzoato; 3-trietoxisisilil-1-propil tio-2-etilhexanoato; 3-metildiacetoxisisilil-1-propiltioacetato; 3-triacetoxisisilil-1-propiltioacetato; 2-metildiacetoxisisilil-1-etiltioacetato; 2-triacetoxisisilil-1-etil tioacetato; 1-metildiacetoxisisilil-1-etiltioacetato; 1-triacetoxisisilil-1-etiltioacetato; tris-(3-trietoxisisilil-1-propil)tritifosfato; bis-(3-trietoxisisilil-1-propil)metilditiofosfonato; bis-(3-trietoxisisilil-1-propil)etilditiofosfonato; 3-trietoxisisilil-1-propildimetiltiofosfinato; 3-trietoxisisilil-1-propildietiltiofosfinato; tris-(3-trietoxisisilil-1-propil) tetratíofosfato; bis-(3-trietoxisisilil-1-propil)metiltritiofosfonato; bis-(3-trietoxisisilil-1-propil)etiltritiofosfonato; 3-trietoxisisilil-1-propildimetilditiofosfinato; 3-trietoxisisilil-1-propildietilditiofosfinato; tris-(3-metildimetoxisisilil-1-propil)tritifosfato; bis-(3-metildimetoxisisilil-1-propil)metildiitiofosfonato; bis-(3-metildimetoxisisilil-1-propil)etilditiofosfonato; 3-metildimetoxisisilil-1-propildimetiltiofosfinato; 3-metildimetoxisisilil-1-propildietiltiofosfinato; 3-trietoxisisilil-1-propilmetiltiosulfato; 3-trietoxisisilil-1-propilmetanotiosulfonato; 3-trietoxisisilil-1-propiletanotiosulfonato; 3-trietoxisisilil-1-propilbenzenotiosulfonato; 3-trietoxisisilil-1-propiltoluenotiosulfonato; 3-trietoxisisilil-1-propilnaftalenotiosulfonato; 3-trietoxisisilil-1-propilxilenotiosulfonato; trietoxisisililmetilmetiltiosulfato; trietoxisisililmetilmetanotiosulfonato; trietoxisisililmetiletanotiosulfonato; trietoxisisililmetilbenzenotiosulfonato; trietoxisisililmetiltoluenotiosulfonato; trietoxisisililmetilnaftalenotiosulfonato; y trietoxisisililmetilxilenotiosulfonato.

8. Composición según la reivindicación 1, en la que el activador de mercaptosilano latente se selecciona de entre el grupo constituido por:

$$\{U(=Z)_q-Z\}_c \quad (5)$$

$$R-Z-\{U(=Z)_q-Z\}_m \quad (6) \text{ y}$$

$$\{R-Z-\{U(=Z)_q-Z\}_g\}_L \quad (7)$$

en los que:

cada Z se selecciona independientemente de entre el grupo constituido por un átomo de oxígeno, NH y NR;

cada M se selecciona independientemente de entre el grupo constituido por un átomo de hidrógeno y R;

cada R se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo lineal, cíclico o ramificado, que puede contener o no insaturaciones, grupos alquenoilo, arilo, arenilo y aralquilo, en los que cada R contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

cada U es independientemente un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno dada por  $2q+2$ , de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-, aza- y/o cianosustituido,  $U_1$ , que presenta de 1 a 30 átomos de carbono;

cada L es independientemente un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno proporcionada por c, de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-, aza- y/o cianosustituido,  $L_1$ , que presenta de 1 a 30 átomos de carbono;

m es un número entero entre 0 y 500;

c es de 1 a 6; y

q es de 0 a 6.

9. Composición según la reivindicación 1, en la que el mercaptano adicional se selecciona de entre el grupo constituido por 3-mercapto-1-propilrietoxisisilano, 2-mercapto-1-etilrietoxisisilano, mercaptometilrietoxisisilano, 8-mercapto-1-octilrietoxisisilano, 10-mercapto-1-decilrietoxisisilano, 1-mercapto-1-etilrietoxisisilano, 3-mercapto-1-propilmetildietoxisisilano, 3-mercapto-1-propildimetiletioxisisilano, 3-mercapto-1-propiltrimetoxisisilano, 2-mercapto-1-etiltrimetoxisi-

## ES 2 278 816 T3

lano, mercaptometiltrimetoxisilano, 8-mercapto-1-octiltrimetoxisilano, 10-mercapto-1-deciltrimetoxisilano, 1-mercapto-1-etiltrimetoxisilano, 3-mercapto-1-propilmetildimetoxisilano, 3-mercapto-1-propildimetilmetoxisilano, 3-mercapto-1-propiltripropoxisilano, 3-mercapto-1-propiltriisopropoxisilano, y 3-mercapto-1-propiltributoxisilano.

5 10. Procedimiento para la preparación de una composición de caucho, que esencialmente comprende las etapas siguientes:

A) mezcla termomecánica en una primera pasada de:

- 10 1) por lo menos un caucho vulcanizable con azufre;
- 2) por lo menos un agente de acoplamiento de mercaptosilano latente; y
- 15 3) por lo menos un relleno; y, opcionalmente,
- 4) por lo menos un mercaptano adicional seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos con la estructura siguiente:



20 B) incremento de la temperatura de la mezcla de la primera pasada de 140°C a 200°C a lo largo de un periodo de tiempo de 1 minuto a 20 minutos;

25 formando de esta manera una primera mezcla no productiva;

C) mezcla termomecánica de la primera mezcla no productiva en una segunda pasada, opcionalmente en presencia de por lo menos un agente de curado, a una temperatura de 25°C a 100°C, durante un período de tiempo de entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 30 minutos; formando de esta manera una

30 segunda mezcla productiva;

D) adición de por lo menos un activador de mercaptosilano latente en la etapa A), en la etapa C), o en ambas etapas A) y C);

35 E) conformado de la segunda mezcla; y a continuación

F) curado de la segunda mezcla a una temperatura comprendida entre aproximadamente 130°C y aproximadamente 200°C durante un período de tiempo de 5 minutos a 60 minutos.

40 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el relleno de la etapa A) se prepara previamente por lo menos con una parte del agente de acoplamiento de mercaptosilano latente.

45 12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el caucho vulcanizable con azufre se selecciona de entre el grupo constituido por:

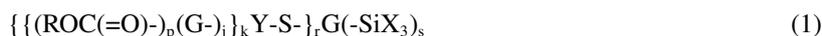
A) homopolímeros y copolímeros dieno conjugados;

B) copolímeros de por lo menos un dieno conjugado y por lo menos un compuesto de vinilo aromático;

50 C) caucho natural; y

D) copolímeros y terpolímeros de etileno-propileno.

55 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el agente de acoplamiento de mercaptosilano latente se selecciona de entre el grupo constituido por:



y



en los que:

65 R es una fracción que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, que en cada aparición se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por hidrógeno; alquilo ramificado, cíclico o lineal que puede contener o no insaturaciones; grupos alquenoilo, arilo, arenilo y aralquilo;

## ES 2 278 816 T3

cada aparición de G es, de manera independiente, un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno dada por p, de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-, aza- y/o cianosustituido,  $G_1$ , que comprende de 1 a 18 átomos de carbono.

5 a condición de que si G sea univalente, G puede ser un átomo de hidrógeno;

cada aparición de X es una fracción seleccionada de manera independiente de entre el grupo constituido por RO-, RC(=O)O-,  $R_2C=NO-$ ,  $R_2NO-$ ,  $R_2N-$ , -R, y  $-(OSiR_2)_t(OSiR_3)$ ;

10 en los que cada R y cada G es tal como se ha descrito anteriormente y por lo menos un X no es -R.

Y es una especie polivalente  $(Q)_zA(=E)$ ;

15 cada aparición de Q se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por oxígeno, azufre y (-NR-);

cada aparición de A se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por carbono, azufre, fósforo y sulfonilo;

20 cada aparición de E se selecciona de manera independiente de entre el grupo constituido por de oxígeno, azufre y NR; y

las siguientes variables representan números enteros, de los cuales cada aparición es una aparición independiente:

25 a es de 0 a 7;

b es de 1 a 3;

c es de 1 a 6;

30 j es de 0 a 1, pero es 0 solamente si p es 1;

k es de 1 a 2;

35 p es de 0 a 5;

q es de 0 a 6;

r es de 1 a 3;

40 s es de 1 a 3;

t es de 0 a 5; y

45 z es de 0 a 2;

a condición de que:

(1) si j es 0, entonces p es 1;

50 (2) si A es carbono, azufre, o sulfonilo, entonces:

(iv) por lo menos una aparición de a y una aparición de c es 1;

55 (v)  $a+b=2$ ; y

(vi)  $k=1$ ;

(3) si A es fósforo, entonces

60 (iii) a no es superior a  $2c$ ; y

(iv)  $k=2$ .

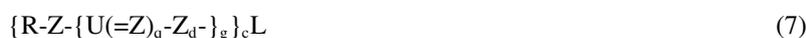
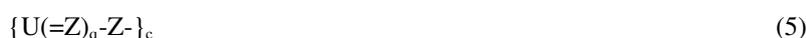
65 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que Y es -C(=O)-.

15. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el agente de acoplamiento de mercaptosilano latente se selecciona de entre el grupo constituido por 2-trietoxisilil-1-etiltioacetato; 2-trimetoxisilil-1-etiltioacetato; 2-

## ES 2 278 816 T3

(metildimetoxisilil)-1-etiltioacetato; 3-trimetoxisilil-1-propiltioacetato; trietoxisililmetiltioacetato; trimetoxisililmetiltioacetato; triisopropoxisililmetiltioacetato; metildietoxisililmetiltioacetato; metildimetoxisililmetiltioacetato; metildiisopropoxisililmetiltioacetato; dimetiletoxosililmetiltioacetato; dimetilmetoxisililmetiltioacetato; dimetilisopropoxisililmetiltioacetato; 2-trisopropoxisilil-1-etiltioacetato; 2-(metildietoxisilil)-1-etiltioacetato; 2-(metildiisopropoxisilil)-1-etiltioacetato; 2-(dimetiletoxosilil)-1-etiltioacetato; 2-(dimetilmetoxisilil)-1-etiltioacetato; 2-(dimetilisopropoxisilil)-1-etiltioacetato; 3-trietoxisilil-1-propiltioacetato; 3-trisopropoxisilil-1-propiltioacetato; 3-metildietoxisilil-1-propiltioacetato; 3-metildimetoxisilil-1-propiltioacetato; 3-metildiisopropoxisilil-1-propiltioacetato; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-3-tioacetilciclohexano; 2-trietoxisilil-5-tioacetilnorborno; 2-trietoxisilil-4-tioacetilnorborno; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-5-tioacetilnorborno; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilnorborno; 1-(1-oxo-2-tia-5-trietoxisililpenil)ácido benzoico; 6-trietoxisilil-1-hexiltioacetato; 1-trietoxisilil-5-hexiltioacetato; 8-trietoxisilil-1-octiltioacetato; 1-trietoxisilil-7-octil tioacetato; 6-trietoxisilil-1-hexiltioacetato; 1-trietoxisilil-5-octiltioacetato; 8-trimetoxisilil-1-octil tioacetato; 1-trimetoxisilil-7-octil tioacetato; 10-trietoxisilil-1-deciltioacetato; 1-trietoxisilil-9-deciltioacetato; 1-trietoxisilil-2-butil tioacetato; 1-trietoxisilil-3-butiltioacetato; 1-trietoxisilil-3-metil-2-butiltioacetato; 1-trietoxisilil-3-metil-3-butil tioacetato; 1-trimetoxisilil-1-propiltiooctoato; 3-trietoxisilil-1-propiltiopalmítico; 3-trietoxisilil-1-propiltiooctoato; 3-trietoxisilil-1-propiltiobenzoato; 3-trietoxisilil-1-propiltio-2-etilhexanoato; 3-metildiacetoxisilil-1-propiltioacetato; 3-triacetoxisilil-1-propiltioacetato; 2-metildiacetoxisilil-1-etiltioacetato; 2-triacetoxisilil-1-etiltioacetato; 1-metildiacetoxisilil-1-etiltioacetato; 1-triacetoxisilil-1-etil tioacetato; tris-(3-trietoxisilil-1-propil)tritifosfato; bis-(3-trietoxisilil-1-propil)metilditiofosfonato; bis-(3-trietoxisilil-1-propil)etiliditiofosfonato; 3-trietoxisilil-1-propildimetiltiofosfinato; 3-trietoxisilil-1-propildietiltiofosfinato; tris-(3-trietoxisilil-1-propil)tetratitiofosfato; bis-(3-trietoxisilil-1-propil)metiltritiofosfonato; bis-(3-trietoxisilil-1-propil)etiltritiofosfonato; 3-trietoxisilil-1-propildimetilditiofosfinato; 3-trietoxisilil-1-propildietilditiofosfinato; tris-(3-metildimetoxisilil-1-propil)tritifosfato; bis-(3-metildimetoxisilil-1-propil)metildiitiofosfonato; bis-(3-metildimetoxisilil-1-propil)etiliditiofosfonato; 3-metildimetoxisilil-1-propildimetiltiofosfinato; 3-metildimetoxisilil-1-propildietiltiofosfinato; 3-trietoxisilil-1-propilmetiltiosulfato; 3-trietoxisilil-1-propilmetanotiosulfonato; 3-trietoxisilil-1-propilmetanotiosulfonato; 3-trietoxisilil-1-propilbenzenotiosulfonato; 3-trietoxisilil-1-propiltoluenotiosulfonato; 3-trietoxisilil-1-propilnaftalenotiosulfonato; 3-trietoxisilil-1-propilxilenotiosulfonato; trietoxisililmetilmetiltiosulfato; trietoxisililmetilmetanotiosulfonato; trietoxisililmetiltanotiosulfonato; trietoxisililmetilbenzenotiosulfonato; trietoxisililmetiltoluenotiosulfonato; trietoxisililmetilnaftalenotiosulfonato; y trietoxisililmetilxilenotiosulfonato.

16. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el activador de mercaptosilano latente se selecciona de entre el grupo constituido por:



en los que:

cada Z se selecciona independientemente de entre el grupo constituido por un átomo de oxígeno, NH y NR;

cada M se selecciona independientemente de entre el grupo constituido por un átomo de hidrógeno y R;

cada R se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alquilo lineal, cíclico o ramificado, que puede contener o no insaturaciones, grupos alqueno, arilo, arenilo y aralquilo, en los que cada R presenta de 1 a 18 átomos de carbono;

cada U es independientemente un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno dada por  $2q+2$ , de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-, aza- y/o ciano-sustituido,  $U_1$ , que presenta de 1 a 30 átomos de carbono;

cada L es independientemente un fragmento, obtenido mediante la sustitución de una cantidad de átomos de hidrógeno dada por c, de cualquier hidrocarburo o de cualquier hidrocarburo oxa-, aza- y/o ciano-sustituido,  $L_1$ , que presenta 1 a 30 átomos de carbono;

m es un número entero comprendido entre 0 y 500;

c es de 1 a 6;

q es de 0 a 6.

17. Neumático, que comprende una composición curada de materia que comprende:

A) por lo menos un caucho vulcanizable con azufre;

B) por lo menos un agente de acoplamiento de mercaptosilano latente;

## ES 2 278 816 T3

C) por lo menos un activador de mercaptosilano latente;

D) por lo menos un relleno; y

5 E) por lo menos un mercaptano adicional de la estructura siguiente:



10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65