

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 568**

51 Int. Cl.:
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05112090 .5**
96 Fecha de presentación: **14.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1672017**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2006**

54 Título: **MEZCLAS DE CAUCHOS.**

30 Prioridad:
18.12.2004 DE 102004061014

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.11.2011

73 Titular/es:
Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
Albert, Philipp; Hasse, Andre;
Klockmann, Oliver; Korth, Karsten y
Pieter, Reimund

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 368 568 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas de cauchos

5 El invento se refiere a mezclas de cauchos, a un procedimiento para su producción y a su utilización.

Es sabido que unos compuestos orgánicos de silicio que contienen azufre y son hidrolizables están en situación de reaccionar con materiales de carga que contienen grupos hidroxilo, tales como silicatos, carbonatos, vidrios y óxidos metálicos naturales y sintéticos. Ellos se utilizan en este caso para la modificación de las superficies y para la mediación de la adhesión. Ellos se emplean en la industria elaboradora del caucho como agentes mediadores de adhesión entre el material de carga reforzador y el polímero empleado (Angew. Chem. 98 (1986) 237-253, documentos de patentes alemanas DE 2141159, DE 2212239, documento de solicitud de patente alemana DE 19544469 A1, documentos de patentes de los EE.UU. US 3978103 y US 4048206, y documento de solicitud de patente europea EP 784072 A1). A los representantes más conocidos de esta clase de sustancias pertenecen los polisulfano(alquil-trialcoxi-silanos), tales como por ejemplo el bis[3-trietoxisilil-propil]tetrasulfano o el bis[3-trietoxisilil-propil]disulfano.

Por lo demás, se conoce la utilización de organosilanos funcionalizados con mercapto en mezclas de cauchos (documento US 3350345, documento de patente francesa FR 2.094.859). Asimismo, se conocen la utilización de alquil-silanos para disminuir la viscosidad de mezclas de cauchos (documentos EP 795577 A1 y EP 864605 A2) y la combinación de unos silanos que tienen funciones mercapto con unos alquil-silanos de cadena larga (documento DE 10015309 A1).

Una desventaja de la utilización de los silanos funcionalizados con trialcoxi es la emisión de hidrocarburos volátiles, tratándose en la práctica predominantemente de metanol y etanol.

A partir de los documentos US 6331605 y US 6140393 se conocen unas mezclas de cauchos, que contienen un caucho, un material de carga y un mercaptoalquil-mono/dialquil-di/monoalcoxi-silano. Además, a partir del documento US 02/31040 A se conoce una mezcla de caucho, que contiene un caucho, un material de carga y un mercaptoalquil-mono/dialquil-di/monoalcoxi-silano.

A partir de los documentos DE 1043357 A1 y EP 1244676 B1 se conocen unos polisulfuros de dialquil-monoalcoxi-sililo. Debido al grupo dialquil-monoalcoxi, la emisión de hidrocarburos volátiles es menor que en el caso de los compuestos de trialcoxi.

Una desventaja de los polisulfuros de dialquil-monoalcoxi-sililo consiste en la mala abrasión y la mala resistencia al desgarramiento progresivo.

Una misión del presente invento consiste en poner a disposición unas mezclas de cauchos, en cuya producción aparezca una pequeña emisión de hidrocarburos volátiles y las mezclas de cauchos tengan una resistencia al desgarramiento progresivo mejorada en comparación con la de las mezclas de cauchos con silanos conocidos.

Son objeto del invento unas mezclas de cauchos, que contienen un caucho, materiales de carga, eventualmente otros agentes coadyuvantes para cauchos y por lo menos un organosilano de la fórmula general I,



realizándose que R^1 es metilo o etilo,

R^2 es $-O-(Y-O)_m-X$, siendo Y = un grupo hidrocarbilo con dos enlaces, saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar, de manera preferida CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2CH(CH_3)$ o $CH(CH_3)CH_2$, X un grupo alquilo de C_1 a C_9 , de manera preferida metilo o etilo, y m = 1-40, de manera preferida 2-30, de manera especialmente preferida de 3 hasta 25, de manera muy especialmente preferida de 4 hasta 20, de manera extraordinariamente preferida de 10 hasta 20,

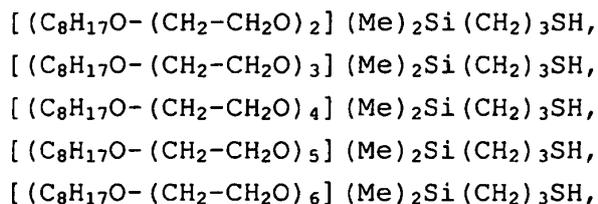
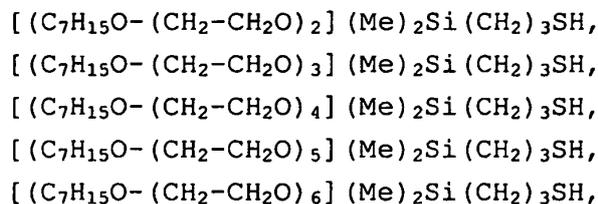
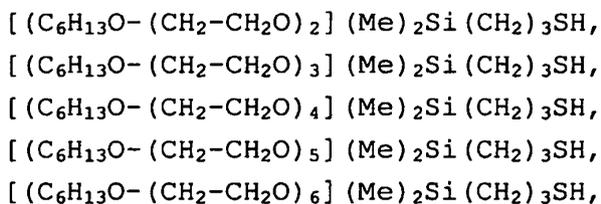
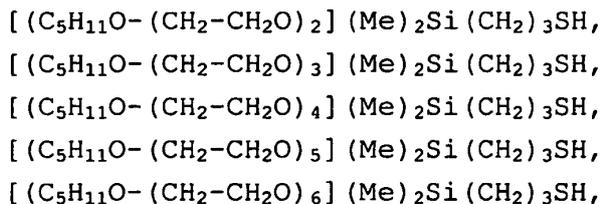
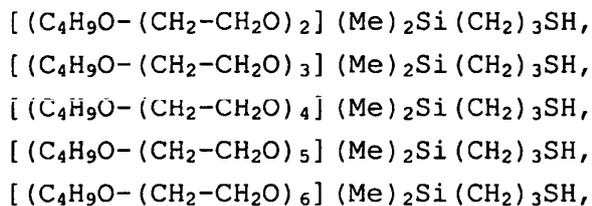
R^3 es metilo, etilo, metoxi, etoxi o R^2 ,

y R^4 es un grupo hidrocarbilo de C_1 - C_{12} con dos enlaces, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, ramificado o sin ramificar, saturado o insaturado.

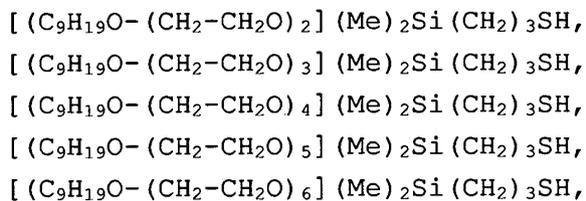
De manera preferida, por lo menos uno de los grupos R^2 o R^3 puede ser un grupo $-O-(Y-O)_m-X$.

R^4 puede ser de manera preferida CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH_2CH_2$, $CH(CH_3)$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH(CH_3)CH_2$, $C(CH_3)CH_2$, $C(CH_3)_2$, $CH(C_2H_5)$, $CH_2CH_2CH(CH_3)$ o $CH_2CH(CH_3)CH_2$.

Los compuestos de la fórmula I pueden ser:



5



$[(C_4H_9O-(CH_2-CH_2O)_2)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_4H_9O-(CH_2-CH_2O)_3)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_4H_9O-(CH_2-CH_2O)_4)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_4H_9O-(CH_2-CH_2O)_5)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_4H_9O-(CH_2-CH_2O)_6)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_5H_{11}O-(CH_2-CH_2O)_2)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_5H_{11}O-(CH_2-CH_2O)_3)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_5H_{11}O-(CH_2-CH_2O)_4)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_5H_{11}O-(CH_2-CH_2O)_5)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_5H_{11}O-(CH_2-CH_2O)_6)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_6H_{13}O-(CH_2-CH_2O)_2)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_6H_{13}O-(CH_2-CH_2O)_3)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_6H_{13}O-(CH_2-CH_2O)_4)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_6H_{13}O-(CH_2-CH_2O)_5)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_6H_{13}O-(CH_2-CH_2O)_6)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_2)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_3)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_4)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_5)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_7H_{15}O-(CH_2-CH_2O)_6)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_2)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_3)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_4)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_5)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_8H_{17}O-(CH_2-CH_2O)_6)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$

$[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_2)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_3)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_4)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_5)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$
 $[(C_9H_{19}O-(CH_2-CH_2O)_6)_2(Me)Si(CH_2)_3SH,$

[(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₄H₉O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₅H₁₁O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₆H₁₃O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,

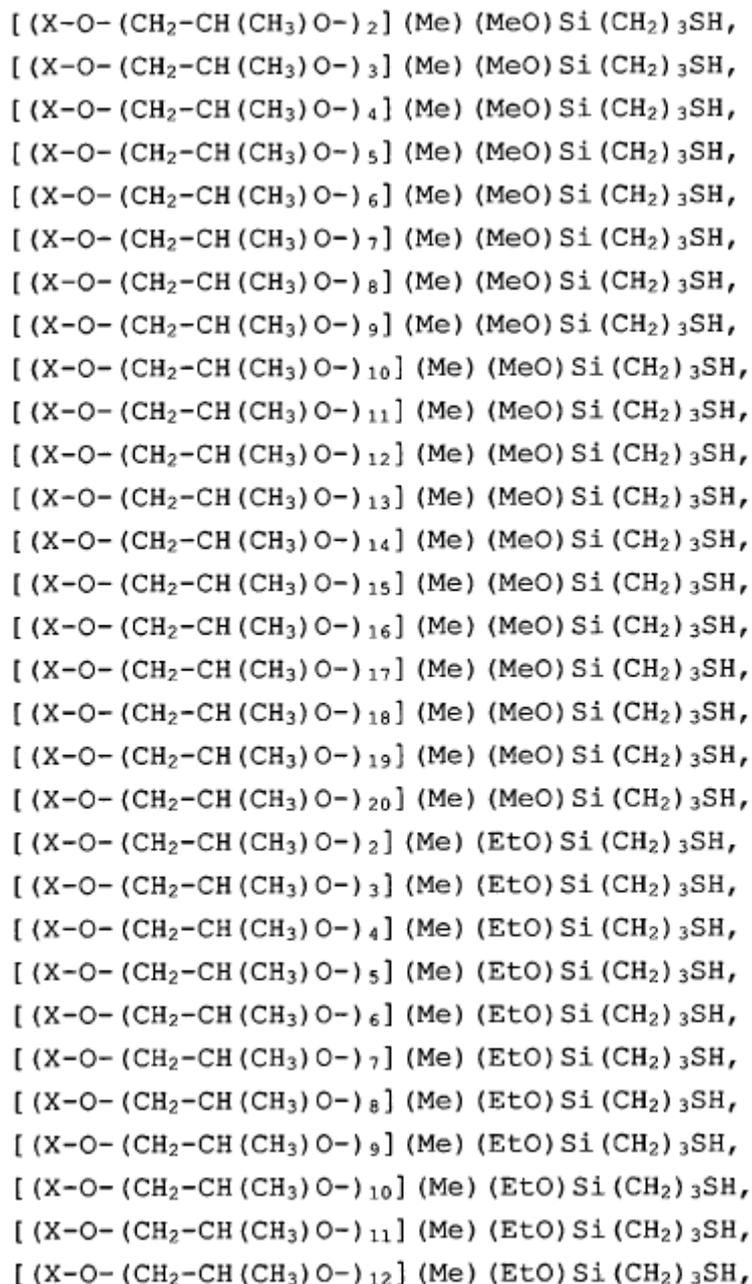
[(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₇H₁₅O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₈H₁₇O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,

[(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₂] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₃] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₄] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₅] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,
 [(C₉H₁₉O- (CH₂-CH₂O)₆] (Me) (MeO) Si (CH₂)₃SH,

con Me = CH₃ y Et = CH₂CH₃.

Los compuestos de la fórmula I con X = C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₈H₁₇ o C₉H₁₉ pueden ser:



[(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₃] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₄] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₅] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₆] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₇] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₈] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₉] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₂₀] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,

[(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₉] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₂₀] (Me) (EtO) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₂]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₃]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₄]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₅]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₆]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₇]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₈]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₉]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₀]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₁]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₂]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₃]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₄]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₅]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₆]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₇]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₈]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₁₉]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₂₀]₂ (Me) Si (CH₂)₃SH,

[(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₂] (Me)₂Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₃] (Me)₂Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₄] (Me)₂Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₅] (Me)₂Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₆] (Me)₂Si (CH₂)₃SH,
 [(X-O- (CH₂-CH (CH₃) O-) ₇] (Me)₂Si (CH₂)₃SH,



El organosilano de la fórmula general I se puede componer de una mezcla de compuestos de organosilanos de la fórmula general I. Las mezclas pueden contener compuestos de organosilanos con los mismos o diferentes índices **m**. Las mezclas de organosilanos pueden contener compuestos con los mismos o diferentes grupos **Y**. Las mezclas pueden contener compuestos de organosilanos con los mismos o diferentes grupos **R¹, R², R³ ó R⁴**.

A partir de los organosilanos de la fórmula general I, mediante adición de agua, se pueden formar productos de condensación, es decir oligo- y polisiloxanos. Los oligo- y polisiloxanos se pueden obtener mediante una oligomerización u oligomerización concomitante de los correspondientes compuestos de alcoxisilanos de la fórmula general I por adición de agua y por una adición de aditivos y un modo de procedimiento que se conocen en este sector por un experto en la especialidad. Los productos de oligomerización o respectivamente de polimerización que han resultado de esta manera, pueden estar contenidos en los compuestos de organosilanos de la fórmula general I.

El organosilano de la fórmula general I puede ser también un producto de oligo- o polimerización del compuesto de organosilano de la fórmula general I. El organosilano de la fórmula general I puede ser una mezcla de productos de oligo- o polimerización del compuesto de organosilano de la fórmula general I y de un compuesto de organosilano no condensado de la fórmula general I.

El organosilano de la fórmula general I se puede añadir al proceso de mezclado tanto en una forma pura como también extendido sobre un soporte orgánico o inorgánico inerte, así como después de haber reaccionado previamente con un soporte orgánico o inorgánico. Unos materiales de soporte preferidos pueden ser ácidos silícicos precipitados o pirógenos, ceras, materiales termoplásticos, silicatos naturales o sintéticos, óxidos naturales o sintéticos, especialmente óxido de aluminio, o negros de carbono. Por lo demás, los organosilanos de la fórmula general I se pueden añadir también al proceso de mezclado después de haber reaccionado previamente con el material de carga, que se debe de emplear.

Como materiales de carga para las mezclas de cauchos conformes al invento se pueden emplear los siguientes materiales de carga:

- 30 - Negros de carbono: Los negros de carbono que se han de utilizar en este contexto se producen según el procedimiento de negro de carbono de llama, de horno, de negro de carbono de gas o térmico, y poseen unas superficies específicas según BET de 20 a 200 m²/g. Los negros de carbono pueden contener eventualmente también heteroátomos, tales como por ejemplo Si.
- 35 - Ácidos silícicos amorfos, preparados por ejemplo mediante precipitación de soluciones de silicatos o mediante hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio con unas superficies específicas de 5 a 1.000 m²/g, de manera preferida de 20 a 400 m²/g (superficie específica según BET) y con unos tamaños de partículas primarias de 10 a 400 nm. Los ácidos silícicos pueden presentarse eventualmente también en forma de óxidos mixtos con otros óxidos de metales, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, y titanio.
- 40 - Silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, silicatos de metales alcalino-térreos, tales como silicato de magnesio o silicato de calcio, con unas superficies específicas según BET de 20 a 400 m²/g y unos diámetros de partículas primarias de 10 a 400 nm.

- Óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales.
- Silicatos naturales tales como caolín y otros ácidos silícicos que se presentan en la naturaleza.
- Fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esterillas, cordones) o microesferas de vidrio.

De manera preferida, se pueden emplear unos ácidos silícicos amorfos, producidos mediante precipitación de soluciones de silicatos, con unas superficies específicas según BET de 20 a 400 m²/g, en unas cantidades de 5 a 150 partes en peso, en cada caso referidas a 100 partes de caucho.

Para la producción de las mezclas de cauchos conformes al invento se pueden emplear, junto a un caucho natural, también cauchos sintéticos. Unos cauchos sintéticos preferidos se describen, por ejemplo, en la cita bibliográfica de W. Hofmann, Kautschuktechnologie (Tecnología del caucho), editorial Genter, Stuttgart 1980. Ellos abarcan entre otros, los de

- polibutadieno (BR)
- poliisopreno (IR),
- copolímeros de estireno y butadieno, por ejemplo, un SBR (caucho de estireno y butadieno) en emulsión (E-SBR) o un SBR en solución (L-SBR), con unos contenidos de estireno de manera preferida de 1 a 60, de manera especialmente preferida de 5 a 50 % en peso (SBR),
- cloropreno (CR),
- copolímeros de isobutileno e isopreno (IIR),
- copolímeros de butadieno y acrilonitrilo con unos contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60, de manera preferida de 10 a 50 % en peso (NBR),
- caucho NBR parcial o totalmente hidrogenado (HNBR),
- copolímeros de etileno, propileno y dieno (EPDM),
- los cauchos antes mencionados, que poseen adicionalmente grupos funcionales, tales como p.ej. grupos carboxi, silanol o epoxi, por ejemplo, NR epoxidado, NBR funcionalizado con carboxi o SBR funcionalizado con silanol (-SiOH) o respectivamente con siloxi (-Si-OR),

así como mezclas de estos cauchos. Para la producción de superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos de coches de turismo se pueden emplear en particular cauchos L-SBR (SBR en solución) polimerizados aniómicamente, con una temperatura de transición vítrea situada por encima de -50 °C, así como sus mezclas con cauchos diénicos.

Las mezclas en bruto y los materiales vulcanizados de cauchos conformes al invento pueden contener otras sustancias coadyuvantes para cauchos, tales como agentes aceleradores de la reacción, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes estabilizadores frente al calor, agentes protectores frente a la luz, agentes protectores frente al ozono, agentes coadyuvantes de elaboración, agentes plastificantes, agentes conferidores de pegajosidad, agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, agentes extendedores, ácidos orgánicos, agentes retardadores, óxidos metálicos o agentes activadores, tales como trietanolamina o hexanotriol.

Otros agentes coadyuvantes para cauchos pueden ser los poli(alquilenglicoles). Los poli(alquilenglicoles) pueden ser poli(etilenglicoles), poli(propilenglicoles) o/y poli(butilenglicoles).

Los poli(alquilenglicoles) pueden tener un peso molecular comprendido entre 50 y 50.000 g/mol, de manera preferida entre 50 y 20.000 g/mol, de manera especialmente preferida entre 200 y 10.000 g/mol, de manera muy especialmente preferida entre 400 y 6.000 g/mol, de manera extraordinariamente preferida entre 500 y 3.000 g/mol.

Los poli(etilenglicoles) pueden ser un poli(etilenglicol) terminado con hidrocarbilo Alk-O-(CH₂-CH₂-O)_y-H o respectivamente Alk-(CH₂-CH₂-O)_y-Alk, siendo y¹ = 2-25, de manera preferida y¹ = 2-15, de manera especialmente preferida y¹ = 3-8 y 10-14, de manera muy especialmente preferida y¹ = 3-6 y 10-13, y Alk igual a un hidrocarburo ramificado o sin ramificar, sin sustituir o sustituido, saturado o insaturado, con 1 hasta 35, de manera preferida 4 hasta 25, de manera especialmente preferida 6 hasta 20, de manera muy especialmente preferida 10 hasta 20, y de manera extraordinariamente preferida 11 hasta 14, átomos de carbono.

Los poli(propilenglicoles) pueden ser un poli(propilenglicol) terminado con hidrocarbilo $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_{y1}-\text{H}$ o respectivamente $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_{y1}-\text{Alk}$, teniendo y^1 y **Alk** los significados antes mencionados.

5 Los poli(butilenglicoles) pueden ser un poli(butilenglicol) terminado con hidrocarbilo $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{y1}-\text{H}$, $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_{y1}-\text{H}$, $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{y1}-\text{Alk}$ o $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_{y1}-\text{Alk}$, teniendo y^1 y **Alk** los significados antes mencionados.

10 Los poli(alquilenlglicoles) pueden ser el neopentil-glicol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, el pentaeritritol $\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_4$ o el trimetilolpropano $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$ eterificado con un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol), un poli(butilenglicol) o con mezclas de éstos, teniendo los números de unidades repetidas de etilenglicol, propilenglicol o/y butilenglicol en los polialcoholes eterificados unos valores entre 2 y 100, de manera preferida entre 2 y 50, de manera especialmente preferida entre 3 y 30, de manera muy especialmente preferida entre 3 y 15.

15 Los agentes coadyuvantes para cauchos se pueden emplear en unas cantidades conocidas, que se orientan entre otras cosas a la finalidad de utilización. Unas cantidades usuales son, por ejemplo, unas proporciones de 0,1 a 50 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 30 % en peso, referidas al caucho. Como agentes reticulantes se pueden emplear azufre o sustancias donantes de azufre. Las mezclas de cauchos conformes al invento pueden contener, además de esto, agentes aceleradores de la vulcanización. Por ejemplo, como apropiados agentes aceleradores de la vulcanización se pueden emplear mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, guanidinas, tiurames, ditiocarbamatos, tioureas y tiocarbonatos. Los agentes aceleradores de la vulcanización y el azufre se pueden emplear en unas proporciones de 0,1 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 5 % en peso, referidas al caucho.

20 Otro objeto adicional del invento es un procedimiento para la producción de la mezcla de caucho conforme al invento, que está caracterizado porque se mezclan el caucho, un material de carga, eventualmente otros agentes coadyuvantes para cauchos y por lo menos un organosilano de la fórmula general I.

25 La vulcanización de las mezclas de cauchos conformes al invento se puede llevar a cabo a unas temperaturas de 100 a 200 °C, de manera preferida de 130 a 180 °C, eventualmente bajo una presión de 10 a 200 bares. La mezcla de los cauchos con el material de carga, eventualmente con agentes auxiliares para cauchos y con el organosilano de la fórmula general I se puede llevar a cabo en unos conocidos equipos mezcladores, tales como rodillos, cilindros, mezcladores internos y extrusoras mezcladoras.

30 Las mezclas de cauchos conformes al invento se pueden utilizar para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción de cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, envolturas para cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos y cilindros, llantas, suelas de calzados, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación y aislamiento.

Las mezclas de cauchos conformes al invento muestran una mejorada resistencia al desgarramiento progresivo.

40 Ejemplos

Ejemplo de comparación 1: 3-mercapto-propil(dimetiletoxisilano) (MPDMES)

45 En un autoclave con una envoltura doble de vidrio y una tapa + griferías de Hastelloy C22 (de Buechi AG) se disponen previamente a la temperatura ambiente 37,5 g de NaSH secado y 600 ml de etanol seco. La suspensión se calienta y se agita durante 20 min a 50°C. A la suspensión se le añade una mezcla de 100 g de 3-cloro-propil(dimetiletoxisilano) y 5 g de 3-cloro-propil(dimetilclorosilano) con una bureta a presión. A la mezcla se le añaden otros 200 ml de etanol y se calienta mediando agitación a 93-96°C. La temperatura se mantiene durante 180 min. La mezcla se enfría a continuación a la temperatura ambiente.

50 La suspensión resultante se filtra y la torta del filtro se lava con tolueno. El material filtrado se libera del disolvente en el evaporador rotatorio. La suspensión obtenida se filtra, la torta del filtro se lava con tolueno y el material filtrado se libera otra vez del tolueno en el evaporador rotatorio.

55 Se obtienen 88,3 g de un producto líquido incoloro.

Ejemplo de comparación 2: $[(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_2\text{S}_{3,66}$

60 En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 2.000 ml se pesan inicialmente 700 ml de etanol con 337 g de Na_2S_4 secado (1,94 moles) y 700 g de 3-cloro-propil(dimetiletoxisilano) (3,88 moles) y se calienta a ebullición mediando agitación. La solución de reacción se hierve durante 270 min bajo reflujo. A la suspensión se le añaden 3 g de 3-cloro-propil(dimetiletoxisilano) y se calienta bajo reflujo durante otros 30 min.

La suspensión se enfría, se filtra y el residuo se lava con etanol. El material filtrado se libera del disolvente en un evaporador rotatorio a 20-400 mbar y 60-90°C y se filtra otra vez. Se aíslan 769,2 g de un líquido de color anaranjado.

5 Analítica:

1. ¹H-RMN

Contenido de 3-cloro-propil(dimetiletoxisilano)	Contenido de [(EtO)Me ₂ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂] ₂ S _x		
	x = 2	x = 3	x = 4
% en moles	% en moles	% en moles	% en moles
2,8	17,1	28,0	25,2

10 La longitud media de cadenas -S_x, basada en los datos de RMN (S₁-S₁₀), es de 3,66.

2. ²⁹Si-RMN

El Ejemplo de comparación 2 contiene 1,6 % en moles de [(EtO)Me₂Si-CH₂-CH₂-CH₂]₂S_x dimerizado.

15 Para el análisis del producto de comparación se utiliza un aparato de RMN DRX 500 de la entidad Bruker de acuerdo con las reglas y prescripciones de manipulación conocidas para un experto en la especialidad. Las frecuencias de medición son de 99,35 MHz para los núcleos de ²⁹Si y de 500,13 MHz para los núcleos de ¹H. Como referencia sirve el tetrametilsilano (TMS).

20 El análisis de los polisulfuros de bis(alcoxisililorganilos) y de los mercaptoorganil(alcoxisilanos) y de sus mezclas se describe, por ejemplo, en las citas bibliográficas de U. Görl, J. Münzenberg, D. Luginsland, A. Müller, Kautschuk Gummi Kunststoffe (Caucho, goma y materiales sintéticos) 1999, 52(9), páginas 588 y siguientes, D. Luginsland Kautschuk Gummi Kunststoffe 2000, 53 (1-2), páginas 10 y siguientes, o de M. W. Backer y colaboradores, Polymer Preprints 2003, 44(1), páginas 245 y siguientes.

25 **Ejemplo 2: Investigaciones técnicas de cauchos vulcanizados**

La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 1. En este caso, la unidad phr significa partes en peso, referidas a 100 partes del caucho en bruto empleado. Los silanos conformes al invento se dosifican con los mismos pesos. El procedimiento general para la producción de las mezclas de cauchos y de sus materiales vulcanizados se describe en la obra: "Rubber Technology Handbook" (Manual de la tecnología de cauchos), de W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

35 Los reactivos de acoplamiento Si 69, un tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), y VP Si 263, un 3-mercapto-propil(trietoxisilano) (MPTES), son productos comerciales de la entidad Degussa AG. El reactivo de acoplamiento VP Si 208, un octilsililtrietoxisilano constituye, como tal alquil-silano, un agente coadyuvante de elaboración y es un producto comercial de Degussa AG.

Tabla 1:

Sustancia	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4
	Referencia [phr]	Referencia [phr]	Referencia [phr]	Referencia [phr]
1ª etapa				
Buna VSL 5025-1	96	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80	80	80
Si 69 (TESPT)	2	-	-	-
VP Si 263 (MPTES)	-	2	-	-
Silano del Ejemplo de comparación 2 (DMESPT)	-	-	2	-
Silano del Ejemplo de comparación 1 (MPDMES)	-	-	-	2
VP Si 208	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1	1	1
2ª etapa				
Etapa discontinua 1				
3ª etapa				
Etapa discontinua 2				
Vulkacit D	2	2	2	2
Vulkacit CZ	1,5	1,5	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2	0,2	0,2
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5

5 En el caso del polímero VSL 5025-1 se trata de un copolímero de SBR polimerizado en solución de la entidad Bayer AG, con un contenido de estireno de 25 % en peso y un contenido de butadieno de 75 % en peso. El copolímero contiene 37,5 phr (por cien de caucho) de un aceite y tiene una viscosidad Mooney (ML 1+4/100°C) de 50.

En el caso del polímero Buna CB 24 se trata de un cis-1,4-polibutadieno (del tipo de neodimio) de la entidad Bayer AG, con un contenido de cis-1,4 de por lo menos 96 % y con una viscosidad Mooney de 44 ± 5.

10 El Ultrasil 7000 GR es un ácido silícico fácilmente dispersable de la entidad Degussa AG y posee una superficie específica según BET de 170 m²/g.

15 Como aceite aromático se utiliza el Naftolen ZD de la entidad Chemetall, en el caso de Vulkanox 4020 se trata de un PPD de la entidad Bayer AG y el Protektor G3108 es una cera protectora contra el ozono de la entidad Paramelt B.V.. El Vulkacit D (DPG) y el Vulkacit CZ (CBS) son productos comerciales de la entidad Bayer AG. El Perkacit TBzTD (tetrasulfuro de tetrabencil-tiuram) es un producto de Flexsys N.V..

Las mezclas de cauchos se producen en un mezclador interno de modo correspondiente a la prescripción de mezcladura presentada en la Tabla 2.

Tabla 2

Etapa 1	
Ajustes	
Equipo mezclador	Werner & Pfeleiderer tipo E
Número de revoluciones	60 min ⁻¹
Presión de la estampa	5,5 bares
Volumen vacío	1,58 l
Grado de llenado	0,56
Temperatura de flujo de paso	70 °C
Proceso de mezclado	
de 0 a 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
de 1 a 2 min	1/2 del ácido silícico, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, silano
de 2 a 4 min	1/2 del ácido silícico, Vulkanox, Protektor
de 4 a 5 min	limpiar
de 5 a 6 min	mezclar
	ventilar
	mezclar y sacar
Temperatura de la tanda discontinua	145-155 °C
Almacenamiento	durante 24 h a la temperatura ambiente

Etapa 2	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	70 min ⁻¹
Temperatura de flujo de paso	80 °C
Grado de llenado	0,54
Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	interrumpir la etapa discontinua 1
de 2 a 5 min	mantener la temperatura de la tanda discontinua a 150 °C por variación del número de revoluciones
5 min	sacar
Temperatura de la tanda discontinua	145-155 °C
Almacenamiento	durante 4 h a la temperatura ambiente

Etapa 3	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	40 min ⁻¹
Grado de llenado	0,52
Temperatura de flujo de paso	50 °C
Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	etapa discontinua 2, agente acelerador, azufre
2 min	sacar y formar una lámina en bruto en un dispositivo laminador mezclador de laboratorio (diámetro 200 mm, longitud 450 mm, temperatura de flujo de paso 50 °C)
	Homogeneizar:
	hacer una incisión 5* a la izquierda, 5* a la derecha y sacar la lámina en bruto
	6* en el caso de una ancha rendija entre rodillos (6 mm) y 3* en el caso de una estrecha rendija entre rodillos (3 mm)
Temperatura de la tanda Discontinua	< 110°C

En la Tabla 3 se recopilan los métodos para el ensayo de los cauchos vulcanizados

Tabla 3

Ensayo físico	Norma/condiciones
Ensayo de tracción en el anillo, 23°C resistencia a la tracción (MPa) valores de tensión (MPa) alargamiento de rotura (%)	DIN 53504, ISO 37
Resistencia al desgarramiento progresivo según Graves	DIN 53 515
Abrasión DIN, fuerza 10 N (mm ³)	DIN 53 516
Rebote de bola (Ball Rebound), 60°C (%)	ASTM D 5308

5 La Tabla 4 muestra los resultados del ensayo técnico de cauchos vulcanizados

Tabla 4

Datos del material vulcanizado	Unidad:	Mezcla 1 (ref.)	Mezcla 2 (ref.)	Mezcla 3 (ref.)	Mezcla 4 (ref.)
Resistencia a la tracción	[MPa]	12,8	15,2	12,2	15,2
Valor de tensión 100 %	[MPa]	1,2	1,2	1,3	1,2
Valor de tensión 300 %	[MPa]	5,8	6,2	6,1	6,7
Valor de tensión 300 % / 100 %	[-]	4,8	5,2	4,7	5,6
Alargamiento de rotura	[%]	480	480	460	460
Resistencia al desgarramiento progresivo	[N/mm]	53	63	45	74
Rebote de bola (60°C)	[%]	65,5	69,5	65,1	69,1
Abrasión DIN	[mm ³]	88	66	82	59

10 El hecho de que los mercaptosilanos poseen un más alto rendimiento de acoplamiento y por consiguiente un refuerzo más alto que un polisulfuro, se conoce a partir del documento DE 10015309 A1. Este hecho es confirmado mediante la comparación de la mezcla 2 con la mezcla 1 mediante el más alto factor de refuerzo (valor de tensión 300 % / 100 %), el más alto valor de rebote de bola y la mejorada (más baja) abrasión DIN.

15 En el documento EP 1043357 A1 se muestra para el disulfuro de trietoxisililpropilo (Ejemplo 1), que mediante la sustitución por grupos metilo de en cada caso dos grupos etoxi por cada átomo de silicio (Ejemplo 2) no se puede consignar ningún empeoramiento de las propiedades técnicas de cauchos vulcanizados, tales como por ejemplo datos estáticos, tales como la resistencia a la tracción y los valores de tensión, y datos dinámicos, tales como el rebote de bola, los módulos dinámicos y tan δ , en comparación con la variante con trietoxi.

20 Al contrario que las observaciones antes mencionadas, en el caso de los polisulfuros del documento EP 1043357, la variante con dimetilo del mercaptosilano (mezcla 4) muestra unos mejoramientos significativos de importantes propiedades. Así, el valor de tensión con un alargamiento de 300 %, el factor de refuerzo (valor de tensión 300 % / 100 %), la resistencia al desgarramiento progresivo y la abrasión DIN son manifiestamente mejores que en el caso de la correspondiente variante con trietoxi (MPTES) (mezcla 2). Estos valores son asimismo manifiestamente
25 mejores que en los casos del TESPT (mezcla 1) y de la correspondiente variante con dimetilo DMESPT (mezcla 3).

Ejemplo 3: HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OMe)[(O-CH(CH₃)-CH₂)₅-O-C₄H₉]

30 En un matraz de fondo redondo se mezclan 86,64 g de HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OMe)₂, 163,29 g de un poli-(propilenglicol)monobutil-éter (CAS 9003-13-8, de la entidad Aldrich, M_w (peso molecular medio ponderado) = 340 g/mol) y 0,23 g de ácido p-tolueno-sulfónico. La mezcla es tratada en el evaporador rotatorio a una temperatura del baño de aceite de 150-155°C y a 100-400 mbar durante 6,5 h. El alcohol volátil, que es puesto en libertad, se separa por destilación. La cantidad pesada y aislada del producto es de 236 g.

Ejemplo 4: HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OMe)[(O-CH(CH₃)-CH₂)₁₆-O-C₄H₉]

35 En un matraz de fondo redondo se mezclan 86,64 g de HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OMe)₂, 480,03 g de un poli-(propilenglicol)monobutil-éter (CAS 9003-13-8, de la entidad Aldrich, M_w = 1.000 g/mol) y 0,23 g de ácido p-tolueno-sulfónico. La mezcla es tratada en el evaporador rotatorio a una temperatura del baño de aceite de 145-
40 155°C y a 100-400 mbar durante 4,5 h. El alcohol volátil, que es puesto en libertad, se separa por destilación. La cantidad pesada y aislada del producto es de 552 g.

Ejemplo 5: HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OMe)[(O-CH₂-CH₂)₄-O-CH₂-CH(Et)-C₄H₉]

5 En un matraz de fondo redondo se mezclan 86,62 g de HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OMe)₂, 147 g de un poli(etilenglicol)mono-(2-etil-hexil)-éter (Aduxol HEX-04, CAS 26468-86-0, de la entidad Schärer & Schlöpfer AG) y 0,5 g de Ti(OBu)₄. La mezcla es tratada en el evaporador rotatorio a una temperatura del baño de aceite de 125-135°C y a 150-300 mbar durante 4,5 h. El alcohol volátil, que es puesto en libertad, se separa por destilación. La cantidad pesada y aislada del producto es de 214 g.

Ejemplo 6: HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OEt)[(O-CH₂-CH₂)₄-O-C₆H₁₃]

10 En un matraz de fondo redondo se mezclan 50 g de HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OEt)₂, 45,7 g del di(etilenglicol)-monohexil-éter (CAS 112-59-4, adquirido a través de Merck/VWR International) y 0,23 g de Ti(OBu)₄. La mezcla es tratada en el evaporador rotatorio a una temperatura del baño de aceite de 130-135°C y a 100-300 mbar durante 6 h. El alcohol volátil, que es puesto en libertad, se separa por destilación. La cantidad del producto aislado es de 80 g.

Ejemplo 7: HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OEt)[(O-CH(CH₃)-CH₂)₁₆-O-C₄H₉]

15 En un matraz de fondo redondo se mezclan 80 g de HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OEt)₂, 384,07 g de un poli-(propilenglicol)-monobutil-éter (CAS 9003-13-8, de la entidad Aldrich, M_w = 1.000 g/mol) y 0,2 g de ácido p-tolueno-sulfónico. La mezcla es tratada en el evaporador rotatorio a una temperatura del baño de aceite de 145-155°C y a 100-300 mbar durante 6 h. El alcohol volátil, que es puesto en libertad, se separa por destilación. La cantidad pesada del producto obtenido es de 448 g.

Ejemplo 8: HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OEt)[(O-CH₂-CH₂)₄-O-CH₂-CH(Et)-C₄H₉]

20 En un matraz de fondo redondo se mezclan 50 g de HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OEt)₂, 73,5 g de un poli-(etilenglicol)mono-(2-etil-hexil)-éter (Aduxol HEX-04, CAS 26468-86-0, de la entidad Schärer & Schlöpfer AG) y 0,3 g de Ti(OBu)₄. La mezcla es tratada en el evaporador rotatorio a una temperatura del baño de aceite de 125-135°C y a 150-300 mbar durante 4,5 h. El alcohol volátil, que es puesto en libertad, se separa por destilación. La cantidad pesada del producto obtenido es de 108 g.

Ejemplo de comparación 3: Preparación de HS-CH₂-CH₂-CH₂-SiMe(OEt)₂

25 En un matraz de fondo redondo se mezclan 50 g de HS-CH₂-CH₂-CH₂-Si(Me)(OEt)₂, 73,5 g de un poli-(etilenglicol)mono-(2-etil-hexil)-éter (Aduxol HEX-04, CAS 26468-86-0, de la entidad Schärer & Schlöpfer AG) y 0,3 g de Ti(OBu)₄. La mezcla es tratada en el evaporador rotatorio a una temperatura del baño de aceite de 125-135°C y a 150-300 mbar durante 4,5 h. El alcohol volátil, que es puesto en libertad, se separa por destilación. La cantidad pesada del producto obtenido es de 108 g.

30

35 El HS-CH₂-CH₂-CH₂-SiMe(OEt)₂ se prepara apoyándose en el documento EP 1.538.152 A1 Ejemplo 4. Como sustancias de partida se emplean Cl-CH₂-CH₂-CH₂-SiMe(OEt)₂, Cl-CH₂-CH₂-CH₂-SiMeCl₂, NaSH (secado) y etanol. La suspensión obtenida se filtra, se libera del disolvente y el silano se purifica por destilación.

Ejemplo 10: Investigaciones técnicas de cauchos vulcanizados

La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 5. Las mezclas se diferencian en el agente de acoplamiento añadido, tal como se indica en la Tabla 6. La prescripción de mezcladura se expone en la Tabla 2.

5

Tabla 5:

Sustancia	Mezclas 5 hasta 13 [phr]
1ª Etapa	
Buna VSL 5025-1	96
Buna CB 24	30
Ultrasil 7000 GR	80
Silanos de la Tabla 6	2
ZnO	3
Ácido esteárico	2
Naftolen ZD	10
Vulkanox 4020	1,5
Protektor G 3108	1
2ª Etapa	
Etapa discontinua 1	
3ª Etapa	
Etapa discontinua 2	
Vulkacit D	2
Vulkacit CZ	1,5
Perkacit TBzTD	0,2
Azufre	1,5

10 Tabla 6:

Mezcla nº	Silano
5 (ref.)	VP Si 263
6 (ref.)	silano del Ejemplo de comparación 1
7 (ref.)	silano del Ejemplo de comparación 3
8	silano del Ejemplo 3
9	silano del Ejemplo 4
10	silano del Ejemplo 5
11	silano del Ejemplo 6
12	silano del Ejemplo 7
13	silano del Ejemplo 8

En la Tabla 7 se recopilan los métodos para el ensayo de cauchos vulcanizados.

Tabla 7:

Ensayo físico	Norma/condiciones
Comportamiento de vulcanización inicial, 130°C tiempo de vulcanización inicial t_5 tiempo de vulcanización inicial t_{35}	DIN 53523/4, ISO 667
Ensayo de desgarramiento progresivo DIE A	ASTM D 624
Ensayo de desgarramiento progresivo DIE B	ASTM D 624

15

La Tabla 8 muestra los resultados del ensayo técnico de cauchos vulcanizados

Tabla 8

Datos del material vulcanizado	Unidad	Mezcla 5 (ref.)	Mezcla 6 (ref.)	Mezcla 7 (ref.)
Tiempo de vulcanización inicial t5	[min]	14,0	10,2	13,0
Tiempo de vulcanización inicial t35	[min]	18,4	13,2	16,8
Resistencia al desgarramiento progresivo A	[N/mm]	30,3	33,6	34,2
Resistencia al desgarramiento progresivo B	[N/mm]	23,6	29	24,6

Datos del material vulcanizado	Unidad	Mezcla 8	Mezcla 9	Mezcla 10
Tiempo de vulcanización inicial t5	[min]	20,5	27,6	21,2
Tiempo de vulcanización inicial t35	[min]	24,1	31,7	24,9
Resistencia al desgarramiento progresivo A	[N/mm]	39,9	47,5	40,0
Resistencia al desgarramiento progresivo B	[N/mm]	33	42,6	34,8

Datos del material vulcanizado	Unidad	Mezcla 11	Mezcla 12	Mezcla 13
Tiempo de vulcanización inicial t5	[min]	19,9	26,1	19,2
Tiempo de vulcanización inicial t35	[min]	24,3	30,1	22,7
Resistencia al desgarramiento progresivo A	[N/mm]	39,5	44,3	47,9
Resistencia al desgarramiento progresivo B	[N/mm]	31,3	41,5	33,5

5 Tal como se puede reconocer con ayuda de los resultados de los materiales vulcanizados, las resistencias al desgarramiento progresivo de las mezclas 8 hasta 13 son manifiestamente mejores que las de las mezclas 5, 6 y 7. Las mezclas con los silanos que tienen un alcohol de cadena larga como sustituyente, muestran un comportamiento de desgarramiento progresivo mejorado frente al de las otras mezclas. Esto es válido tanto frente al mercaptosilano sin sustituir de la mezcla 5 (VP Si 263) como también frente a los mercaptosilanos con un grupo metilo (mezcla 7) y con dos grupos metilo (mezcla 6).

10 Las mezclas 8 hasta 13 muestran además unos datos de Mooney-Scorch mejorados todavía más. Con esto está vinculada una mejorada seguridad de elaboración, p.ej. en el caso de la extrusión de superficies de rodadura para cubiertas de neumáticos o en el caso del moldeo por inyección.

Ejemplo 11: Investigaciones técnicas de cauchos vulcanizados

20 La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 9. Las mezclas se diferencian en el agente de acoplamiento añadido sobre la base de una dosificación equimolar tal como se indica en la Tabla 10. La prescripción de mezcladura se recopila en la Tabla 2.

Tabla 9:

Sustancia	Mezclas 14 hasta 21 [phr]
1ª Etapa	
Buna VSL 5025-1	96
Buna CB 24	30
Ultrasil 7000 GR	80
Silanos de la Tabla 10	equimolares
ZnO	3
Ácido esteárico	2
Naftolen ZD	10
Vulkanox 4020	1,5
Protektor G 3108	1
2ª Etapa	
Etapa discontinua 1	
3ª Etapa	
Etapa discontinua 2	
Vulkacit D	2
Vulkacit CZ	1,5
Perkacit TBzTD	0,2
Azúfre	1,5

Tabla 10:

Mezcla nº	Silano	Phr
14 (ref.)	VP Si 263	2,00
15 (ref.)	Silano del Ejemplo de comparación 3	1,75
16	Silano del Ejemplo 3	4,31
17	Silano del Ejemplo 4	9,68
18	Silano del Ejemplo 5	3,82
19	Silano del Ejemplo 6	2,97
20	Silano del Ejemplo 7	9,80
21	Silano del Ejemplo 8	3,94

5 Los ensayos realizados se recopilan en la Tabla 7. La Tabla 11 muestra los resultados del ensayo técnico de cauchos vulcanizados.

Tabla 11:

Datos del material vulcanizado	Unidad	Mezcla 14 (ref.)	Mezcla 15 (ref.)	Mezcla 16	Mezcla 17
Tiempo de vulcanización inicial t5	[min]	12,2	13,2	16,3	14,6
Tiempo de vulcanización inicial t35	[min]	16,1	17,2	20,9	19,7
Resistencia al desgarramiento progresivo A	[N/mm]	28,3	30,1	32,9	37,6
Resistencia al desgarramiento progresivo B	[N/mm]	24,0	25,2	29,9	31,4

Datos del material vulcanizado	Unidad	Mezcla 18	Mezcla 19	Mezcla 20	Mezcla 21
Tiempo de vulcanización inicial t5	[min]	20,1	15,2	17,0	14,6
Tiempo de vulcanización inicial t35	[min]	25,1	19,6	23,0	19,2
Resistencia al desgarramiento progresivo A	[N/mm]	35,9	33,4	37,4	32,6
Resistencia al desgarramiento progresivo B	[N/mm]	30,1	26,8	31,1	25,8

10 También en el caso de una dosificación equimolar, las mezclas con los silanos de los Ejemplos 3 hasta 8 muestran ventajas tanto en el comportamiento de desgarramiento progresivo como también en el comportamiento de chamuscado (en inglés "scorch") frente a un mercaptosilano sin sustituir y frente a un mercaptosilano con un grupo metilo y dos grupos etoxi.

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de cauchos, que contienen un caucho, materiales de carga, eventualmente otros agentes coadyuvantes para cauchos y por lo menos un organosilano de la fórmula general I,
- 5 $R^1R^2R^3SiR^4-SH$ (I)
- realizándose que R^1 es metilo o etilo,
- 10 R^2 es $-O-(Y-O)_m-X$, siendo Y = un grupo hidrocarbilo con dos enlaces, saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar, X un grupo alquilo de C_1 hasta C_9 , y $m = 1-40$,
- R^3 es metilo, etilo, metoxi, etoxi o R^2 ,
- 15 y R^4 es un grupo hidrocarbilo de C_1-C_{12} con dos enlaces, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, ramificado o sin ramificar, saturado o insaturado.
2. Mezclas de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el organosilano de la fórmula general I contiene los organosilanos oligomerizados o polimerizados de la fórmula general I.
- 20 3. Mezclas de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el agente coadyuvante para cauchos es un poli(alquilenglicol).
4. Procedimiento para la producción de mezclas de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se mezclan el caucho, un material de carga, eventualmente otros agentes coadyuvantes para cauchos y por lo menos un organosilano de la fórmula general I.
- 25 5. Utilización de la mezcla de caucho de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de cuerpos moldeados.
- 30 6. Utilización de la mezcla de caucho de acuerdo con la reivindicación 5 para la producción de cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, envolturas para cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos y cilindros, llantas, suelas de calzados, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación y aislamiento.