(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 370 279**

(51) Int. Cl.:
C08K 5/24 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07869997 .2**
(96) Fecha de presentación: **27.12.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2099860**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

(54) Título: **COMPOSICIONES DE NEUMÁTICOS Y COMPONENTES QUE CONTIENEN POLISULFUROS CON NÚCLEO SILADO.**

(30) Prioridad:
28.12.2006 US 617663

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.12.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.12.2011

(73) Titular/es:
CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
VAHRENWALDER STRASSE 9
30165 HANNOVER, DE

(72) Inventor/es:
YORK, W. Michael;
CRUSE, Richard W.;
POHL, Eric, Raymond y
JOSHI, Prashant, G.

(74) Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 370 279 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

Composiciones de neumáticos y componentes que contienen polisulfuros con núcleo silado

La presente solicitud se refiere a una invención que se desarrolló de acuerdo con el convenio de investigación conjunta dentro del significado de 35 U.S.C.§103(c). El convenio de investigación conjunta fechado el 7 de mayo de 2001 se modificó, entre Continental AG y General Electric Company, en nombre de GE Advanced Materials, Silicones Division, ahora Momentive Performance Materials Inc.

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud U.S. nº 11/617.663, presentada el 28 de diciembre de 2006.

La presente solicitud se refiere a las siguientes solicitudes, presentadas el 28 de diciembre de 2006.

Solicitud nº 11/617.683, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Composiciones para Neumáticos y Componentes que Contienen Polisulfuros con Núcleos Cíclicos Silados.

Solicitud nº 11/617.649, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Composiciones para Neumáticos y Componentes que Contienen Composiciones de Carga que Fluyen Libremente.

Solicitud nº 11/617.678, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Composiciones para Neumáticos y Componentes que Contienen Composiciones de Carga que Fluyen Libremente.

Solicitud nº 11/617.659, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Composiciones para Neumáticos y Componentes que Contienen Agente de Acoplamiento Mercaptosilánico Bloqueado.

Solicitud nº 11/648.460, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Composición de Carga que Fluye Libremente y Composición de Caucho que la Contiene.

Solicitud nº 11/647.903, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Composición de Carga que Fluye Libremente y Composición de Caucho que la Contiene.

Solicitud nº 11/647.780, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Agentes de Acoplamiento Mercaptosilánicos Bloqueados, Procedimiento para Obtenerlos, y Usos en Caucho.

Solicitud nº 11/648.287, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Polisulfuros con Núcleo Silado, su Preparación y su Uso en Composiciones Elastoméricas con Cargas.

Solicitud nº 11/647,901, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Polisulfuros con Núcleos Cíclicos Silados, su Preparación y Uso en Composiciones Elastoméricas con Cargas.

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere generalmente a composiciones de polisulfuros con núcleos silados, a procedimientos para su preparación, y a composiciones de neumáticos y componentes de neumáticos que las comprenden.

2. Antecedentes de la invención

Los agentes de acoplamiento que contienen azufre, usados para elastómeros con cargas minerales, implican silanos en los que están unidos dos grupos alcoxisililalquílicos, cada uno en un extremo de una cadena de átomos de azufre. Los dos grupos alcoxisilílicos están enlazados a la cadena de átomos de azufre por dos fragmentos hidrocarbonado similares, y en la mayoría de los casos idénticos. Las estructuras silánicas generales recién descritas, en lo sucesivo denominadas como “bispolisulfurosilanos simples”, contienen habitualmente una cadena de tres grupos metilénicos como las dos unidades hidrocarbonadas mediadoras. En algunos casos, la cadena metilénica es más corta, conteniendo sólo uno o dos metilenos por cadena. El uso de estos compuestos es principalmente como agentes de acoplamiento para elastómeros con cargas minerales. Estos agentes de acoplamiento funcionan enlazando químicamente sílice u otras cargas minerales a polímero cuando se usan en aplicaciones de caucho. El acoplamiento se logra mediante formación de enlace químico entre el azufre silánico y el polímero, y mediante hidrólisis de los grupos alcoxisilílicos y la condensación subsiguiente con grupos hidroxilo de sílice. La reacción del azufre silánico con el polímero se produce cuando se rompen los enlaces S-S y el fragmento resultante se añade al polímero. Se produce un único enlazamiento al polímero para cada grupo silílico enlazado a la sílice. Este enlazamiento contiene un enlace o enlaces C-S y/o S-S sencillos, relativamente débiles, que forman el enlazamiento débil entre el polímero y la sílice. Bajo un gran esfuerzo, estos enlazamientos sencillos C-S y/oS-S se pueden romper y por lo tanto pueden contribuir a la durabilidad del elastómero con carga.

El uso de agentes de acoplamiento de polisulfurosilanos en la preparación de caucho es bien conocido. Estos

silanos contienen dos átomos de silicio, cada uno de los cuales está unido a un grupo hidrocarbonado disustituido, y a otros tres grupos, de los cuales al menos uno es eliminable del silicio mediante hidrólisis. Dos de tales grupos hidrocarbonados, cada uno con su grupo silílico unido, están unidos adicionalmente a cada extremo de una cadena de al menos dos átomos de azufre. Estas estructuras contienen así dos átomos de silicio y una única cadena continua de átomos de azufre de longitud variable.

Los polisulfurosilanos con núcleos hidrocarbonados que presentan un núcleo molecular central aislado del silicio en la molécula mediante enlaces azufre-azufre son conocidos en la técnica. Los polisulfurosilanos que contienen un núcleo que es un grupo aminoalquilo separado del átomo de silicio mediante un solo azufre y un grupo polisulfuro, y en los que el grupo polisulfuro está enlazado al núcleo en un átomo de carbono secundario, son también conocidos en la técnica. Igualmente también los fragmentos de núcleo en los que sólo están unidos dos grupos polisulfuro al núcleo.

Cuando los grupos polisulfuro están unidos directamente a un núcleo aromático, se reduce la reactividad con el polímero (caucho). El núcleo aromático es estéricamente voluminoso, lo que inhibe la reacción. Las composiciones en las que los polisulfuros están unidos directamente a fragmentos alifáticos cíclicos derivados mediante vinilciclohexeno contienen más de un núcleo silado y forman anillos grandes. El núcleo ciclohexílico está estéricamente más impedido que el núcleo aromático, y es menos reactivo. Aunque estas composiciones pueden formar más de un enlace de azufre al caucho polimérico para cada unión del agente de acoplamiento al sílice a través del grupo sililo, su efectividad es baja debido a la baja reactividad.

Sin estar atados por la teoría, la baja reactividad es debida a la unión del polisulfuro al carbono secundario de la estructura del núcleo cíclico. La colocación del grupo polisulfuro no es óptima para la reacción con los aceleradores y la reacción con el polímero.

La presente invención resuelve las deficiencias de las composiciones mencionadas anteriormente que implican agentes de acoplamiento silánicos de varias maneras. Los silanos de la presente invención descritos aquí no están limitados a dos grupos sililo ni a una cadena de átomos de azufre. De hecho, la arquitectura molecular en la que están orientadas múltiples cadenas de polisulfuro en una configuración no colineal (es decir, ramificada, en el sentido de que los puntos de ramificación se producen en la cadena principal de carbonos que interconecta las cadenas de polisulfuro) es nueva.

Los silanos de la presente invención tienen ventajas con respecto a aquellos de la técnica anterior al proporcionar múltiples puntos de unión del azufre a polímero por punto de unión de silicio a la carga. Los silanos descritos aquí pueden ser asimétricos con respecto a los grupos en los dos extremos de las cadenas de azufre. Los grupos sililo, en lugar de aparecer en los extremos de la molécula, tienden a aparecer de forma más central, y están enlazados químicamente al núcleo a través de enlaces carbono-carbono o carbono-silicio. El núcleo también contiene múltiples grupos de polisulfuro que están unidos a un átomo de carbono primario. La unión disminuye significativamente del impedimento estérico del núcleo, e incrementa la reactividad de los polisulfuros con el polímero. Esta distinción es lo que permite que el silicio silánico se enlace y permanezca enlazado (a través de la intermediación de una secuencia de enlaces químicos covalentes) al polímero en múltiples puntos usando los silanos de la presente invención.

También, sin estar atados por la teoría, los silanos de núcleos silados de la presente invención incluyen una estructura de núcleo en Y. Se cree que esta estructura de núcleo en Y permite el enlazamiento del polímero a dos puntos diferentes o la reticulación a dos cadenas poliméricas diferentes, y también permite la unión, tal como mediante enlazamiento, a una carga.

Los ejemplos presentados aquí demuestran que los silanos de la presente invención imparten un balance deseable de propiedades físicas (comportamiento a las composiciones elastoméricas con cargas minerales) y mejores características de durabilidad a artículos fabricados a partir de estos elastómeros. También son manifiestas las mejoras en la resistencia al rodamiento para elastómeros usados en aplicaciones de neumáticos.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

En una primera realización de la presente invención, se proporcionan polisulfuros de núcleos silados de la Fórmula general (1)

$$[Y^1R^1S_x\text{-}]_m[G^1(R^2SiX^1X^2X^3)_a]_n[G^2]_o[R^3Y^2]_p \quad (1)$$

en la que cada caso de G^1 se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente que tiene de 1 a alrededor de 30 átomos de carbono y que contiene un grupo polisulfuro representado por la Fórmula (2)

$$[(CH_2)_b\text{-}]_cR^4[\text{-}(CH_2)_dS_x\text{-}]_e; \quad (2)$$

cada caso de G^2 se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente de 1 a alrededor de 30 átomos de carbono y que contiene un grupo polisulfuro representado por la Fórmula (3)

$$[(CH_2)_b\text{-}]_cR^5[\text{-}(CH_2)_dS_x\text{-}]_e; \quad (3)$$

cada caso de R^1 y R^3 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada y lineal, en los que un átomo de hidrógeno se sustituyó por un grupo Y^1 o Y^2;

cada caso de Y^1 e Y^2 se selecciona independientemente de, pero sin limitarse a, sililo ($-SiX^1X^2X^3$), ácido carboxílico (-C(=O)OH), éster ($-C(=O)OR^6$), en el que R^6 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada o lineal, hidrógeno y similar;

cada caso de R^2 es un grupo hidrocarbonado de cadena lineal representado por $–(CH_2)r$-;

cada caso de R^4 se escoge independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 1 a alrededor de 28 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de a + c + e, e incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y aralquilo cíclicos, de cadena ramificada y lineal, en los que se han sustituido a + c + e – 1, o un fragmento heterocarbonado polivalente de 1 a 27 átomos de carbono;

cada caso de R^5 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 1 a alrededor de 28 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de c + e, e incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y aralquilo de cadena cíclica, ramificada y lineal en los que se han sustituido c + e – 1 hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado polivalente de 1 a 27 átomos de carbono;

cada caso de X^1 se selecciona independientemente de grupos hidrolizables seleccionados de -Cl, -Br, -OH, $-OR^6$, y $R^6C(=O)O$-, en los que R^6 es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada o lineal;

cada caso de X^2 y X^3 se selecciona independientemente de hidrógeno, cualquiera de R^6 enumerados anteriormente, cualquiera de X^1 enumerados anteriormente, y grupos que contienen –OSi que resultan de la condensación de silanoles; y

cada caso de los subíndices a, b, c, d, e, f, m, n, o, p, y x, está dada independientemente por a es 1 a alrededor de 3; b es 1 a alrededor de 5; c es 1 a alrededor de 3; d es 1 a alrededor de 5; e es 1 a alrededor de 3; f es 0 a alrededor de 5; m es 1 a alrededor de 100; n es 1 a alrededor de 15; o es 0 a alrededor de 10; p es 1 a alrededor de 100, y x es 1 a alrededor de 10.

En una segunda realización de la presente invención, se describe un procedimiento para la preparación de la composición de polisulfuro con núcleo silado, que comprende hacer reaccionar un compuesto hidrocarbonado o heterocarbonado que contiene grupos vinilo con $HSiX^1X^2X^3$, en el que cada uno de X^1, X^2 y X^3 son como se definen anteriormente, el compuesto hidrocarbonado sililado o heterocarbonado sililado resultante se hace reaccionar con un tioácido, se elimina el grupo acilo, y los grupos mercapto se hacen reaccionar con base y azufre seguido de la reacción de un silano hidrocarbonado que contiene halo.

Según una tercera realización de la presente invención, se proporciona una composición de caucho que comprende (a) un componente de caucho; (b) una carga inorgánica; y una composición de polisulfuro con núcleo silado que tiene la fórmula general

$$[Y^1R^1S_x\text{-}]_m[G^1(R^2SiX^1X^2X^3)_a]_n[G^2]_o[R^3Y^2]_p$$

en la que Y^1, R^1 S, G^1, R^2, X^1, X^2, X^3, G^2, R^3, Y^2, a, o, p, x, m, y n tienen los significados mencionados anteriormente.

La presente invención también se refiere a composiciones de neumáticos para formar componentes de neumáticos, formándose las composiciones combinando:

(a) un polisulfuro con núcleo silado de la fórmula general

$$[Y^1R^1S_x\text{-}]_m[G^1(R^2SiX^1X^2X^3)_a]_n[G^2]_o[R^3Y^2]_p$$

en la que:

cada caso de G^1 se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente que tiene de 1 a alrededor de 30 átomos de carbono que contiene un grupo polisulfuro representado por la fórmula general:

$$[(CH_2)_b\text{-}]_cR^4[\text{-}(CH_2)_dS_x\text{-}]_e;$$

cada caso de G^2 se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente de 1 a alrededor de 30 átomos de carbono que contiene un grupo polisulfuro representado por la fórmula

general:

$$[(CH_2)_b\text{-}]_cR^5[\text{-}(CH_2)_dS_x\text{-}]_e;$$

cada caso de R^1 y R^3 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono;

cada caso de Y^1 e Y^2 se selecciona independientemente de sililo ($\text{-}SiX^1X^2X^3$), hidrógeno, ácido carboxílico, y éster ($\text{-}C(=O)OR^6$), en el que R^6 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

cada caso de R^2 es un grupo hidrocarbonado de cadena lineal representado por $–(CH_2)r\text{-}$;

cada caso de R^4 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 1 a alrededor de 28 átomos de carbono;

cada caso de R^5 se selecciona independientemente de un fragmento de carbono polivalente de 1 a alrededor de 28 átomos de carbono;

cada caso de X^1 se selecciona independientemente de -Cl, -Br, -OH, $-OR^6$, y $R^6C(=O)O\text{-}$, en los que R^6 es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

cada caso de X^2 y X^3 se selecciona independientemente de hidrógeno, R^6, en el que R^6 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X^1, en el que X^1 se selecciona independientemente de -Cl, -Br, -OH, $-OR^6$, y $R^6C(=O)O\text{-}$, en el que R^6 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y grupos que contienen –OSi que resultan de la condensación de silanoles; y

cada caso de los subíndices a, b, c, d, e, f, m, n, o, p, y x, se da independientemente, en los que, a, c y e son 1 a alrededor de 3; b es 1 a alrededor de 5; d es 1 a alrededor de 5; f es 0 a alrededor de 5; m y p son 1 a alrededor de 100; n es 1 a alrededor de 15; o es 0 a alrededor de 10; y x es 1 a alrededor de 10;

(b) al menos un caucho vulcanizable seleccionado de cauchos naturales, cauchos de poliisopreno sintéticos, cauchos de poliisobutileno, cauchos de polibutadieno, y cauchos de estireno-butadieno (SBR) al azar; y

(c) una carga activa, incluyendo al menos una carga activa seleccionada de negros de humo, sílices, cargas a base de silicio, y óxidos metálicos, presentes en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de los cuales al menos 10 partes en peso es negro de humo, sílice, o una combinación de los mismos; y

en las que la composición de neumático se formula para ser vulcanizable para formar un compuesto de un componente de neumático que tiene una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95, y una temperatura de transición vítrea Tg (E''_{max}) no menor que -80ºC y no mayor que 0ºC.

La presente invención se refiere también a neumáticos, al menos un componente de los cuales comprende composiciones de neumáticos curadas obtenidas a partir de composiciones de caucho según la presente invención.

La presente invención también se refiere a componentes de neumáticos, curados y sin curar, incluyendo, pero sin limitarse a, bandas de rodadura, incluyendo cualquier componente de neumático producido a partir de cualquier composición que incluye al menos un polisulfuro con núcleo silado.

Las composiciones de la presente invención muestran una excelente dispersión de la carga, y pueden lograr una excelente capacidad para ser trabajadas, y una productividad mejorada en la vulcanización.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente invención se describe adicionalmente en la descripción detallada que sigue a título de ejemplos no limitantes de realizaciones ejemplares de la presente invención, en la que:

la Fig. 1 muestra el análisis de HPLC del producto del Ejemplo 1.

DESCRIPCIONES DETALLADAS DE LA PRESENTE INVENCIÓN

Los polisulfuros con núcleos silados de la presente invención se representan mediante la Fórmula (1)

$$[Y^1R^1S_x\text{-}]_m[G^1(R^2SiX^1X^2X^3)_a]_n[G^2]_o[R^3Y^2]_p \quad (1)$$

en la que cada caso de G^1 se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente que tiene de 1 a alrededor de 30 átomos de carbono y que contiene un grupo polisulfuro representado por la Fórmula (2)

$$[(CH_2)_b\text{-}]_cR^4[\text{-}(CH_2)_dS_x\text{-}]_e; \quad (2)$$

cada caso de G^2 se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente de 1 a alrededor de 30 átomos de carbono y que contiene un grupo polisulfuro representado por la Fórmula (3)

$$[(CH_2)_b\text{-}]_cR^5[\text{-}(CH_2)_dS_x\text{-}]_e; \quad (3)$$

cada caso de R^1 y R^3 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada y lineal, en los que un átomo de hidrógeno se sustituyó por un grupo Y^1 o Y^2;

cada caso de Y^1 e Y^2 se selecciona independientemente de, pero sin limitarse a, sililo ($\text{-}SiX^1X^2X^3$), ácido carboxílico (-C(=O)OH), éster ($\text{-}C(=O)OR^6$), en el que R^6 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada o lineal, y similar;

cada caso de R^2 es un grupo hidrocarbonado de cadena lineal representado por $–(CH_2)_f\text{-}$;

cada caso de R^4 se escoge independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 1 a alrededor de 28 átomos de carbono que se obtuvo por sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de a + c + e, e incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y aralquilo cíclicos, de cadena ramificada y lineal, en los que se han sustituido a + c + e – 1 hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado polivalente de 1 a 27 átomos de carbono;

cada caso de R^5 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 1 a alrededor de 28 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de c + e, e incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y aralquilo de cadena cíclica, ramificada y lineal en los que se han sustituido c + e – 1 hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado polivalente de 1 a 27 átomos de carbono;

cada caso de X^1 se selecciona independientemente de cualesquiera grupos hidrolizables seleccionados de -Cl, -Br, -OH, $\text{-}OR^6$, y $R^6C(=O)O\text{-}$, en los que R^6 es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada o lineal;

cada caso de X^2 y X^3 se selecciona independientemente de hidrógeno, cualquiera de R^6 enumerados anteriormente, cualquiera de X^1 como se enumeran anteriormente, y grupos que contienen –OSi que resultan de la condensación de silanoles; y

cada caso de los subíndices a, b, c, d, e, f, m, n, o, p, y x, está dado independientemente por a es 1 a alrededor de 3; b es 1 a alrededor de 5; c es 1 a alrededor de 3; d es 1 a alrededor de 5; e es 1 a alrededor de 3; f es 0 a alrededor de 5; m es 1 a alrededor de 100; n es 1 a alrededor de 15; o es 0 a alrededor de 10; p es 1 a alrededor de 100, y x es 1 a alrededor de 10.

El término “heterocarbono”, como se usa aquí, se refiere a cualquier estructura hidrocarbonada en la que la cadena principal enlazante de carbono-carbono está interrumpida mediante un enlazamiento a heteroátomos, tales como átomos de nitrógeno, azufre, fósforo y/u oxígeno, o en la que la cadena principal de enlace carbono-carbono está interrumpida por un enlazamiento a grupos de átomos que contienen azufre, nitrógeno y/u oxígeno, tal como cianurato (C_3N_3). Los fragmentos heterocarbonados también se refieren a cualquier hidrocarbono en el que un hidrógeno o dos o más hidrógenos enlazados a carbono se sustituyen por un átomo de azufre, oxígeno o nitrógeno, tal como amina primaria ($\text{-}NH_2$), y oxo (=O), y similares.

De este modo, R^4 y R^5 incluyen, pero no se limitan a, hidrocarbonos alifáticos polivalentes ramificados, de cadena lineal, cíclicos, y/o policíclicos, que contienen opcionalmente la funcionalidad éter vía átomos de óxigeno, cada uno de los cuales está unido a dos átomos de carbono separados, funcionalidad de polisulfuro, en la que el grupo polisulfuro ($\text{-}S_x\text{-}$) está enlazado a dos átomos de carbono separados en G^1 o G^2 para formar un anillo, funcionalidad de amina terciaria vía átomos de nitrógeno, cada uno de los cuales está unido a tres átomos de carbono separados, grupos ciano (CN), y/o grupos cianurato (C_3N_3); hidrocarbonos aromáticos; y arenos derivados mediante sustitución de los aromáticos mencionados anteriormente con grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y/o aralquilo de cadena lineal o ramificada.

Como se usa aquí, “alquilo” incluye grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos; “alquenilo” incluye cualquier grupo alquenilo, lineal, ramificado, o cíclico, que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, en el que el punto de sustitución puede estar en un doble enlace carbono-carbono o en cualquier otra parte en el grupo; y “alquinilo” incluye cualquier grupo alquinilo lineal, ramificado, o cíclico, que contiene uno o más triples enlaces carbono-carbono, y también opcionalmente asimismo uno o más dobles enlaces carbono-carbono, en el que el punto de sustitución puede estar en un triple enlace carbono-carbono, un doble enlace carbono-carbono, o en cualquier otra parte en el grupo. Los ejemplos de alquilos incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isobutilo. Los

ejemplos de alquenilos incluyen, pero no se limitan a, vinilo, propenilo, alilo, metalilo, etilidenil norbornano, etiliden norbornilo, etilidenil norborneno, y etiliden norbornenilo. Algunos ejemplos de alquinilos incluyen, pero no se limitan a, acetilenilo, propargilo, y metilacetilenilo.

Como se usa aquí, “arilo” incluye cualquier hidrocarbono aromático a partir del cual se ha eliminado un átomo de carbono; “aralquilo” incluye cualquiera de los grupos alquilo mencionados anteriormente en los que uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido por el mismo número de sustituyentes arilo (como se define aquí) iguales y/o diferentes; y “arenilo” incluye cualquiera de los grupos arilo mencionados anteriormente en los que uno o más átomos de hidrógeno se ha sustituido por el mismo número de sustituyentes alquilo (como se define aquí) iguales y/o diferentes. Algunos ejemplos de arilos incluyen, pero no se limitan a, fenilo y naftalenilo. Los ejemplos de aralquilos incluyen, pero no se limitan a, bencilo y fenetilo; y algunos ejemplos de arenilos incluyen, pero no se limitan a, tolilo y xililo.

Como se usa aquí, “alquilo cíclico”, “alquenilo cíclico”, y “alquinilo cíclico” también incluyen estructuras bicíclicas, tricíclicas, y cíclicas superiores, así como las estructuras cíclicas mencionadas anteriormente sustituidas adicionalmente con grupos alquilo, alquenilo, y/o alquinilo. Los ejemplos representativos incluyen, pero no se limitan a, norbornilo, norbornenilo, etilnorbornilo, etilnorbornenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, ciclohexilciclohexilo, y ciclododecatrienilo, y similares.

Los ejemplos representativos de X^1 incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, fenoxi, benciloxi, hidroxi, cloro, y acetoxi. Los ejemplos representativos de X^2 y X^3 incluyen los ejemplos representativos enunciados anteriormente para X^1, así como hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, sec-butilo, fenilo, vinilo, ciclohexilo, y alquilo superior de cadena lineal, tal como butilo, hexilo, octilo, laurilo, y octadecilo.

Los ejemplos representativos de R^1 y R^3 incluyen los alquilos terminales de cadena lineal, sustituidos adicionalmente de forma terminal en el otro extremo, tales como $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, Y $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, y sus análogos sustituidos en beta, tales como $-CH_2(CH_2)_uCH(CH_3)-$, en los que *u* es cero a 17; la estructura derivable de cloruro de metalilo, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$; cualquiera de las estructuras derivables de divinilbenceno, tales como $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_3)-$, en las que la notación C_6H_4 representa un anillo bencénico disustituido, cualquiera de las estructuras derivables de éter dialílico, tales como $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)-$; cualquiera de las estructuras derivables de butadieno, tales como $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$, y $-CH_2CH(CH_2CH_3)-$; cualquiera de las estructuras derivables de piperileno, tales como $-CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)-$, y $-CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-$; cualquiera de las estructuras derivables de isopreno, tales como $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-CH_2C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ y $-CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$; cualquiera de los isómeros de $-CH_2CH_2$-norbornilo-, $-CH_2CH_2$-ciclohexilo-; cualquiera de los dirradicales obtenibles a partir de norbornano, ciclohexano, ciclopentano, tetrahidrodiciclopentadieno, o ciclododeceno, mediante pérdida de dos átomos de hidrógeno; las estructuras derivables de limoneno, $-CH_2CH(4\text{-metil-}1\text{-}C_6H_9\text{-})CH_3$, en la que la notación C_6H_9 representa isómeros del anillo ciclohexánico trisustituido que carece de sustitución en la posición 2; cualquiera de las estructuras que contienen monovinilo derivables de trivinilciclohexano, tales como $-CH_2CH_2(\text{vinil}C_6H_9)CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH_2(\text{vinyl}C_6H_9)CH(CH_3)-$, en las que la notación C_6H_9 representa cualquier isómero del anillo ciclohexánico trisustituido; cualquiera de las estructuras monoinsaturadas derivables de mirceno que contienen un C=C trisustituido, tales como $-CH_2CH[CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$, $-CH_2CH[CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2]CH(CH_3)-$, $-CH_2C[CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2](CH_2CH_3)-$, $-CH_2CH_2CH[CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2]CH_2-$, $-CH_2CH_2(C-)(CH_3)[CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2]$, y $-CH_2CH[CH(CH_3)[CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2]]-$; y cualquiera de las estructuras monoinsaturadas derivables de mirceno que carecen de un C=C trisustituido, tales como $-CH_2CH(CH{=}CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$, $-CH_2CH(CH{=}CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$, $-CH_2C(=CH-CH_3)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$, $-CH_2C(=CH-CH_3)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$, $-CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$, $-CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$, $-CH_2CH{=}C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$, y $-CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$.

Los ejemplos representativos de G^1 tridentado incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de diolefinas terminales no conjugadas, tales como $-CH_2(CH_2)_{q+1}CH(CH_2-)-$ y $-CH(CH_3)(CH_2)_qCH(CH_2-)_2$, en las que *q* es cero a 20; cualquiera de las estructuras derivables de divinilbenceno, tales como $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_2-)-$ y $-CH_2CH_2(C_6H3\text{-})CH_2CH_2-$, en las que la notación C_6H_4 representa un anillo bencénico disustituido y C_6H3- representa un anillo trisustituido; estructuras derivables de butadieno, tales como $-CH_2(CH-)CH_2CH_2-$; cualquiera de las estructuras derivables de isopreno, tales como $-CH_2(C-)(CH_3)CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH(CH_3)(CH-)CH_2-$; cualesquiera estructuras derivables de trivinilciclohexano, tales como $-CH_2(CH-)(\text{vinil}C_6H_9)CH_2CH_2-$; $(-CH_2CH_2)_3C_6H_9$, y $(-CH_2CH_2)_2C_6H_9CH(CH_3)-$, en las que la notación C_6H_9 representa cualquier isómero del anillo ciclohexánico trisustituido; cualquiera de las estructuras derivables de mirceno, tales como, $-CH_2(C-)[CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$, y $-CH_2CH[CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)_2](CH-)CH_2-$; las estructuras derivables de trimetilolalcanos, tales como $CH_3CH_2CH_2C(CH_2-)_3$ y $CH_3CH_2C(CH_2-)_3$; glicerilo, cuya estructura es $-CH_2(CH-)CH_2-$, y su análogo metílico, cuya estructura es $-CH_2(-CCH_3)CH_2-$; y el derivado trietanolamínico, $(-CH_2CH_2)_3N$.

Los ejemplos representativos de G^1 polivalente incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de diolefinas

terminales no conjugadas, tales como $-CH(CH_2-)(CH_2)_qCH(CH_2-)-$, en las que q es de 1 a 20; cualquiera de las estructuras derivables de divinilbenceno, tales como $-CH_2(CH-)(C_6H_4)CH(CH_2-)-$, en la que la notación C_6H_4 representa un anillo bencénico disustituido; cualquiera de las estructuras derivables de éter dialílico, tales como $-CH_2(CH-)CH_2OCH_2CH(CH_2-)-$; cualquiera de las estructuras derivables de butadieno, tales como $-CH_2(CH-)(CH-)CH_2-$; cualquiera de las estructuras derivables de piperileno, tales como $-CH_2(CH-)(CH-)CH_2(CH_3)-$; cualquiera de las estructuras derivables de isopreno, tales como $-CH_2(C-)(CH_3)(CH-)CH_2-$; cualquiera de las estructuras que contienen vinilo derivables de trivinilciclohexano, tales como $-CH_2(CH-)(vinilC_6H_9)(CH-)CH_2-$, $-CH_2CH_2C_6H_9[(CH-)CH_2-]_2$, $-CH(CH_3)C_6H_9[(CH-)CH_2-]_2$, y $C_6H_9[(CH-)CH_2-]_3$, en las que la notación C_6H_9 representa cualquier isómero del anillo ciclohexánico trisustituido; cualquiera de las estructuras saturadas derivables de trivinilciclohexano, tales como $-CH_2(CH-)C_6H_9[CH_2CH_2-]_2$, y $-CH_2(CH-)C_6H_9[CH(CH_3)-][CH_2CH_2-]$, en las que la notación C_6H_9 representa cualquier isómero del anillo ciclohexánico trisustituido; cualquiera de las estructuras monoinsaturadas derivables de mirceno que contienen un C=C trisustituido, tales como $-CH_2(C-)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$, $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2](CH-)CH_2-$; y pentaeritritilo, cuya estructura es $C(CH_2-)_4$.

Los ejemplos representativos de G^2 didentado incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de diolefinas terminales no conjugadas, tales como $-CH_2(CH_2)_{q+1}CH_2(CH_2-)$ y $CH_2(CH_3)(CH_2)qCH(CH_2-)_2$, en las que q es cero a 20; cualquiera de las estructuras derivables de divinilbenceno, tales como $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2-$, en las que la notación C_6H_4 representa un anillo bencénico disustituido; cualquiera de las estructuras derivables de butadieno, tales como $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$; cualquiera de las estructuras derivables de isopreno, tales como $-CH_2(CH)(CH_3)CH_2CH_2-$, y $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$; cualesquiera estructuras derivables de trivinilciclohexano, tales como $-CH_2CH_2(vinilC_6H_9)CH_2CH_2-$, y $(-CH_2CH_2)C_6H_9CH_2CH_3$, en las que la notación C_6H_9 representa cualquier isómero del anillo ciclohexánico trisustituido; cualquiera de las estructuras derivables de mirceno, tales como, $-CH_2(CH)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$; y el derivado dietanolamínico, $(-CH_2CH_2)NCH_3$.

Los ejemplos representativos de G^2 tridentado incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de diolefinas terminales no conjugadas, tales como $-CH_2(CH_2)_{q+1}CH(CH_2-)-$ en las que *q* es cero a 20; estructuras derivables de trivinilciclohexano, tales como $(-CH_2CH_2)_3C_6H_9$, en las que la notación C_6H_9 representa cualquier isómero del anillo ciclohexánico trisustituido; las estructuras derivables de trimetilolalcanos, tales como $CH_3CH_2CH_2C(CH_2-)_3$ y $CH_3CH_2C(CH_2-)_3$; y el derivado trietanolamínico, $(-CH_2CH_2)_3N$.

Los ejemplos representativos de polisulfurosilanos con núcleo silado de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, cualquiera de los isómeros de 2-trietoxisilil-1,3-bis-(3-trietoxisilil-1-propiltetratia)propano, 4-(2-trietoxisilil-l-etil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratiatridecil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratiatridecil)ciclohexano; 4-(2-dietoximetilsilil-1-etil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratiatridecil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(10-trietoxisilil-3,4,5,6,7-pentatiadecil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(10-trietoxisilil-3,4,5,6,7-pentatiadecil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,4-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,4-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)-2-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)benceno; tetrasulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; trisulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; disulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; disulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo]; trisulfuro de bis-2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo]; tetrasulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo; tetrasulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)fenil]etilo]; trisulfuro de bis-2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-3-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; disulfuro de bis-[2-[4-(2-diietoximetilsilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo.

Los polisulfurosilanos con núcleo silado de la presente invención también incluyen cualquier isómero de (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano o cualquier isómero de (2-trietoxisililetil)--bis-(7-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano.

En otra realización de la presente invención, se describen las fórmulas (1), (2) y (3), en las que cada caso de R^1 y R^3 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a alrededor de 5 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo o aralquilo ramificados y de cadena lineal en los que un átomo de hidrógeno se sustituyó por un grupo Y^1 o Y^2; cada caso de Y^1 e Y^2 se escoge independientemente de sililo $(-SiX^1,X^2,X^3)$; cada caso de R^2 es un grupo hidrocarbonado de cadena lineal representado por $-(CH_2)f-$, en el que f es un número entero de alrededor de 0 a alrededor de 3; cada caso de R^4 se escoge independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 3 a alrededor de 10 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de a + c + e, e incluye alquilo cíclico o arilo en el que se han sustituido a + c + e – 1 hidrógenos; cada caso de R^5 se escoge independientemente de un fragmento

hidrocarbonado polivalente de 3 a alrededor de 10 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de c + e, e incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y aralquilo ramificados y de cadena lineal en los que se han sustituido c + e – 1 hidrógenos; cada caso de X^1 se escoge independientemente de cualquiera de los grupos hidrolizables seleccionados de –OH y -OR^6, en el que R^6 es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo ramificados o de cadena lineal; cada caso de X^2 y X^3 se escoge independientemente R^6 como se define para esta realización, cualquiera de X^1 como se define para esta realización, y grupos que contienen –OSi que resultan de la condensación de silanoles; cada caso de los subíndices a, b, c, d, e, f, m, n, o, p, y x, está dado independientemente por a es 1 a alrededor de 2; b es 1 a alrededor de 3; c es 1; d es 1 a alrededor de 3; e es 1; f es 0 a alrededor de 3; m es 1; n es 1 a alrededor de 10; o es 0 a alrededor de 1; p es 1 , y x es 1 a alrededor de 4.

En otra realización, 30 a 99 por ciento en peso del polisulfuro con núcleo silado de la presente invención se mezcla con 70 a 1 por ciento en peso de otro silano, incluyendo silanos de la estructura representada en la Fórmula (4)

$$[X^1X^2X^3SiR^1S_xR^3SiX^1X^2X^3] \qquad (4)$$

en la que cada caso de R^1 y R^3 se escoge independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo ramificados y de cadena lineal, en los que un átomo de hidrógeno se sustituyó independientemente por un grupo -$SiX^1X^2X^3$, en el que X^1 se escoge independientemente de cualquiera de grupos hidrolizables seleccionados de -Cl, -Br, -OH, -OR^6, y $R^6C(=O)O$-, en los que R^6 es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye un grupo alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo ramificado o de cadena lineal, y X^2 y X^3 se toman independientemente de hidrógeno, R^6 como se define anteriormente, cualquiera de X^1 como se define anteriormente, y grupos que contienen –OSi que resultan de la condensación de silanoles.

Los ejemplos representativos de los silanos descritos por la Fórmula 4 se enuncian en la patente U.S. 3.842.111, que se incorpora aquí como referencia, e incluyen disulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo); trisulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo); tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo); pentasulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo); disulfuro de bis-(3-dietoximetilsililpropilo); disulfuro de bis-(3-etoxidimetilsililpropilo); disulfuro de bis-(trietoxisililmetilo); disulfuro de bis-(4-trietoxisililbencilo); disulfuro de bis-(3-trietoxisililfenilo) y similares.

El enlazamiento del azufre a un grupo metileno en R^4 y R^5 es deseado debido a que el grupo metilénico mitiga interacciones estéricas excesivas entre el silano y la carga y polímero. Dos grupos metilénicos sucesivos mitigan interacciones estéricas aún más, y también añaden flexibilidad a la estructura química del silano, potenciando así su capacidad para acomodarse a las restricciones posicionales y de orientación impuestas por las morfologías de las superficies tanto del caucho como de la carga en la interfaz, a nivel molecular. La flexibilidad del silano se hace cada vez más importante a medida que el número total de átomos de silicio y azufre unidos a G^1 y G^2 aumenta de 3 a 4 y más allá. Las estructuras en las que el grupo polisulfuro está enlazado directamente a átomos de carbono secundarios y terciarios, estructuras anulares, especialmente estructuras aromáticas, son rígidas y están estéricamente impedidas. Los aceleradores y agentes de curado no se pueden orientar fácilmente por sí mismos con el grupo polisulfuro para efectuar la reacción, y el polisulfuro con núcleo silado no se puede orientar fácilmente él mismo para satisfacer los sitios de unión disponibles en la sílice y el polímero. Esto tendería a dejar grupos de azufre sin unir al polímero, reduciendo de ese modo la eficiencia mediante la cual se lleva a cabo el principio de enlazamiento múltiple de silano a polímero vía múltiples grupos de azufre en el silano.

La función de los otros silanos en la mezcla es ocupar sitios en la superficie de la sílice que ayudan a dispersar la sílice y al acoplamiento con el polímero.

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLISULFUROS CON NÚCLEOS SILADOS

En otra realización de la presente invención, los polisulfuros con núcleos silados se preparan (a) haciendo reaccionar un hidrosilano de la estructura $HSi(X^1X^2X^3)$ con un compuesto hidrocarbonado que contiene enlaces dobles reactivos; (b) haciendo reaccionar el producto intermedio de (a) con un agente azufrante, seleccionado del grupo $R^6C(=O)SH$, en el que R^6 es como se define previamente, en presencia de un agente de radicales libres; (c) desbloqueando el grupo mercapto usando un dador de protones; (d) haciendo reaccionar el mercaptano intermedio en (c) con una mezcla de base y azufre; y (e) haciendo reaccionar el intermedio en (d) con un compuesto hidrocarbonado sustituido o no sustituido que contiene un grupo saliente seleccionado de cloro, bromo o yodo.

La estructura del compuesto hidrocarbonado que contiene enlaces dobles reactivos en (a) se puede representar mediante la estructura química mostrada en la Fórmula (5)

$$[CH_2{=}CH(CH_2)_g{-}]_cR^4[{-}(CH_2)_hCH{=}CH_2]_e \quad (5)$$
$$\phantom{[CH_2{=}CH(CH_2)_g{-}]_cR^4[{-}(CH_2)_h}(CH_2)_iCH{=}CH_2$$

en la que cada caso se describe más arriba, y los subíndices g, h e i se dan independientemente por g es alrededor de 0 a 3; h es 0 a alrededor de 3; e i es 0 a alrededor de 3.

El reactivo de radicales libres incluye agentes oxidantes que son capaces de convertir el ácido tiocarboxílico en un radical de ácido tiocarboxílico, es decir $R^6C(=O)S\bullet$, e incluye, pero no se limita a, oxígeno, peróxidos, hidroperóxidos, y similares.

La especies dadoras de protones son cualquier compuesto heterocarbonado o heterocarbonado sustituido que contenga hidrógeno que sea capaz de reaccionar con el intermedio de éster de ácido tiocarboxílico en (c) para generar un mercaptano no bloqueado. Los ejemplos representativos de estas especies dadoras de hidrógeno incluyen, pero no se limitan a, alcoholes, tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, propanol, y similares; aminas tales como amoníaco, metilamina, propilamina, dietanolamina, y similares; mercaptanos, tales como propilmercaptanos, butilmercaptano, y similares.

La estructura del compuesto hidrocarbonado sustituido o no sustituido que contiene un grupo saliente se representa mediante las Fórmulas (6) y (7)

$$Y^1R^1Z \qquad (6)$$

$$Y^2R^3Z \qquad (7)$$

en las que cada caso de Y^1, Y^2, R^1, y R^3 son como se definen previamente, y Z se selecciona del grupo Cl, Br e I.

Las reacciones se pueden llevar a cabo en presencia o ausencia de disolventes orgánicos, incluyendo alcoholes, éteres, disolventes hidrocarbonados, y similares. Los ejemplos representativos de disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, etanol, metanol, alcohol isopropílico, tetrahidrofurano, éter dietílico, hexanos, ciclohexano, tolueno, xilenos, y sus mezclas, y similares.

USO EN COMPOSICIONES DE CAUCHO

En una realización de la presente invención, se proporciona una composición de caucho, tal como una composición de neumático, que comprende:

(a) un caucho;

(b) el polisulfuro con núcleo silado de la presente invención (Fórmula 1);

(c) una carga.

En otra realización de la presente invención, se proporciona una composición de caucho curada, tal como una composición de neumático curada, que comprende:

(a) un caucho;

(b) un polisulfuro con núcleo silado de la presente invención (Fórmula 1);

(c) una carga;

(d) agentes de curado; y

(e) opcionalmente, otros aditivos.

Los cauchos útiles con los agentes de acoplamiento descritos aquí incluyen cauchos vulcanizables con azufre, incluyendo homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados, y copolímeros de al menos un dieno conjugado y un compuesto vinilaromático. Los cauchos útiles en la presente invención incluyen elastómeros naturales o sintéticos, incluyendo cauchos de poliisopreno, cauchos de poliisobutileno, cauchos de polibutadieno y cauchos de estireno-butadieno. Preferiblemente, los cauchos son vulcanizables y adecuados para composiciones de neumáticos y neumáticos, y componentes de neumáticos. Los polímeros orgánicos adecuados para la preparación de composiciones de caucho son bien conocidos en la técnica y se describen en diversos libros de texto, incluendo the Vanderbilt Rubber Handbook, Ohm, R.F., R.T. Vanderbilt Company, Inc., 1990, y en el Manual for the Rubber

Industry, Kemperman, T y Koch, S. Jr., Bayer AG, LeverKusen, 1993.

Un ejemplo de un polímero adecuado para uso aquí es un caucho de estireno-butadieno preparado en disolución (SSBR). Este SSBR preparado en disolución tiene típicamente un contenido de estireno unido en un intervalo de 5 a 50, preferiblemente 9 a 36, por ciento. Otros polímeros útiles incluyen caucho de estireno-butadieno preparado en emulsión (ESBR), caucho natural (NR), copolímeros y terpolímeros de etileno-propileno (EP, EPDM), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), polibutadieno (BR), etc.

En una realización, la composición de caucho comprende al menos un elastómero a base de dieno, o caucho. Los dienos conjugados adecuados incluyen, pero no se limitan a, isopreno y 1,3-butadieno, y los compuestos vinilaromáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, estireno y alfa-metilestireno. El polibutadieno se puede caracterizar como existente principalmente, típicamente alrededor de 90% en peso, en la forma de cis-1,4-butadieno, pero también se pueden usar otras composiciones para los fines descritos aquí.

De este modo, el caucho es un caucho curable con azufre. Tal elastómero, o caucho, a base de dieno, se puede seleccionar, por ejemplo, de al menos uno de caucho de cis-1,4-poliisopreno (natural y/o sintético), caucho de copolímero de estireno/butadieno preparado mediante polimerización en emulsión, caucho de estireno/butadieno preparado mediante polimerización en disolución orgánica, caucho de 3,4-poliisopreno, caucho de isopreno/butadieno, caucho de terpolímero de estireno/isopreno/butadieno, cis-1,4-polibutadieno, caucho de polibutadieno con contenido medio de vinilo (30-50 por ciento de vinilo), caucho de polibutadieno con contenido elevado de vinilo (50-75 por ciento de vinilo), copolímeros de estireno/isopreno, caucho de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo preparado mediante polimerización en emulsión, y caucho de copolímero de butadieno/acrilonitrilo. Para algunas aplicaciones, se puede usar un estireno/butadieno derivado mediante polimerización en emulsión (ESBR) que tiene un contenido relativamente convencional de estireno de alrededor de 20 a 28 por ciento de estireno unido, o un ESBR que tiene un contenido medio a relativamente elevado de estireno unido de alrededor de 30 a 45 por ciento.

Los cauchos de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo preparados mediante polimerización en emulsión, que contienen 2 a 40 por ciento en peso de acrilonitrilo unido en el terpolímero, también se contemplan como cauchos a base de dieno para uso en esta invención.

Una composición en partículas de carga en partículas incluye una partícula o agrupamiento de partículas para formar agregados o aglomerados, incluyendo carga o partículas de refuerzo, incluyendo, sin limitación, aquellos que contienen o están hechos de moléculas orgánicas, oligómeros, y/o polímeros, por ejemplo resinas de poli(arilenéter), o carga o partícula de refuerzo funcionalizada. El término funcionalizada pretende incluir cualesquiera partículas tratadas con una molécula orgánica, polímero, oligómero, o de cualquier otro modo (colectivamente, agente o agentes de tratamiento), enlazando químicamente de ese modo el agente o agentes de tratamiento a la partícula. La carga en partículas de la presente invención puede ser esencialmente inerte al silano con el que se mezcla, o puede ser reactiva con él. La carga en partículas que también se puede añadir a las composiciones elastoméricas reticulables de la presente invención incluyen cargas silíceas, negro de humo, etc. Los materiales de carga útiles aquí incluyen, pero no se limitan a, óxidos metálicos tales como sílice (pirógena y/o precipitada), dióxido de titanio, aluminosilicato y alúmina, arcillas y talco, negro de humo, etc.

La sílice precipitada en partículas también se usa algunas veces para tal fin, particularmente cuando la sílice se usa conjuntamente con un silano. En algunos casos, se utiliza una combinación de sílice y negro de humo para cargas reforzantes para diversos productos de caucho, incluyendo superficies de rodadura para neumáticos. La alúmina se puede usar sola o en combinación con sílice. El término alúmina se puede describir aquí como óxido de aluminio, o Al_2O_3. Las cargas pueden estar en forma hidratada o anhidra.

El polisulfurosilano o polisulfurosilanos con núcleos silados se pueden premezclar o se pueden hacer reaccionar previamente con las partículas de la carga, o se pueden añadir a la mezcla de caucho durante las etapas de procesamiento o de mezclamiento del caucho y la carga. Si los polisulfurosilanos con núcleos silados y la carga se añaden separadamente a la mezcla de caucho durante la etapa de mezclamiento o de procesamiento del caucho y la carga, se considera que el polisulfurosilano o polisulfurosilanos con núcleos silados se combina o se combinan entonces de una manera in situ con la carga.

La composición de caucho vulcanizado debería contener una cantidad suficiente de carga para contribuir con un módulo razonablemente elevado y una resistencia elevada al desgarro. En una realización de la presente invención, el peso combinado de la carga puede ser tan bajo como alrededor de 5 a alrededor de 120 partes por cien partes de caucho (phr), o alrededor de 5 a 100 pphr. En otra realización, el peso combinado de la carga es de alrededor de 25 a alrededor de 85 phr, y se utiliza como carga al menos una sílice precipitada. La sílice se puede caracterizar por tener una superficie específica de BET, según se mide usando gas nitrógeno, en el intervalo de alrededor de 40 a alrededor de 600 m^2/g. En otra realización de la invención, la sílice tiene una superficie específica de BET en un intervalo de alrededor de 50 a alrededor de 300 m^2/g. El método de BET para medir la superficie específica se describe en el Journal of the American Chemical Society, Volumen 60, página 304 (1930). La sílice también se

puede caracterizar típicamente por tener un valor de absorción de ftalato de dibutilo (DBP) en un intervalo de alrededor de 100 a alrededor de 350, y más habitualmente alrededor de 150 a alrededor de 300. Además, es de esperar que la sílice, así como la alúmina y el aluminosilicato mencionados anteriormente, tenga una superficie específica de CTAB en un intervalo de alrededor de 100 a alrededor de 220. La superficie específica de CTAB es la superficie externa según se mide mediante bromuro de cetiltrimetilamonio con un pH de alrededor de 9. El método se describe en ASTM D 3849, que se incorpora como referencia en su totalidad.

La superficie específica de porosidad de mercurio es la superficie específica determinada mediante porosimetría de mercurio. Usando este método, el mercurio penetra en los poros de la muestra después de un tratamiento térmico para eliminar los volátiles. Las condiciones de montaje se pueden describir adecuadamente usando una muestra de alrededor de 100 mg; eliminando los volátiles durante alrededor de 2 horas a alrededor de 105ºC y a presión atmosférica; y un intervalo de medida de presión de la ambiente hasta alrededor de 2000 bares. Tal evaluación se puede llevar a cabo según el método descrito en Winslow, Shapiro en ASTM bulletin, p. 39 (1959), o según DIN 66133, que se incorporan aquí como referencia en sus totalidades. Para tal evaluación, se puede usar un porosímetro CARLO-ERBA Porosimeter 2000. La superficie específica de porosidad de mercurio media para la sílice debería estar en el intervalo de alrededor de 100 a alrededor de 300 m^2/g.

En una realización, se considera aquí que una distribución adecuada de tamaños de poros para la sílice, alúmina y aluminosilicato según tal evaluación de la porosidad con mercurio es tal que cinco por ciento o menos de sus poros tienen un diámetro menor que alrededor de 10 nm, alrededor de 60 a alrededor de 90 por ciento de sus poros tiene un diámetro de alrededor de 10 a alrededor de 100 nm, alrededor de 10 a alrededor de 30 por ciento de sus poros tiene un diámetro de alrededor de 100 a alrededor de 1.000 nm, y alrededor de 5 a alrededor de 20 por ciento de sus poros tiene un diámetro mayor que alrededor de 1.000 nm.

En una segunda realización, se puede esperar que la sílice tenga un tamaño de partículas último medio, por ejemplo, en el intervalo de alrededor de 10 a alrededor de 50 nm según se determina mediante el microscopio electrónico, aunque las partículas de sílice pueden ser incluso menores, o posiblemente mayores en tamaño. Para uso en esta invención, se pueden considerar diversas sílices comercialmente disponibles, tales como las procedentes de PPG Industries con la marca HI-SIL con denominaciones HI-SIL 210, 243, etc.; sílices disponibles de Rhone-Poulenc, con por ejemplo la denominación ZEOSIL 1165MP; sílices disponibles de Degussa con, por ejemplo, las denominaciones VN2 y VN3, etc., y sílices comercialmente disponibles de Huber, que tienen, por ejemplo, una denominación de HUBERSIL7 8745.

En todavía otra realización de la invención, las composiciones pueden utilizar cargas tales como sílice, alúmina y/o aluminosilicatos en combinación con pigmentos de refuerzo de negro de humo. Las composiciones pueden comprender una mezcla de carga de alrededor de 15 a alrededor de 95 por ciento en peso de la carga silícea, y alrededor de 5 a alrededor de 85 por ciento en peso de negro de humo, en el que el negro de humo tiene un valor de CTAB en un intervalo de alrededor de 80 a alrededor de 150. Más típicamente, es deseable usar una relación en peso de cargas silíceas a negro de humo de al menos alrededor de 3/1 en una realización, y al menos alrededor de 10/1 en otra realización. De este modo, la relación en peso puede oscilar de alrededor de 3/1 a alrededor de 30/1 para cargas silíceas a negro de humo.

En otra realización de la invención, la carga puede comprender alrededor de 60 a alrededor de 95 por ciento en peso de dicha sílice, alúmina y/o aluminosilicato, y, correspondientemente, alrededor de 40 a alrededor de 5 por ciento en peso de negro de humo. La carga silícea y el negro de humo se pueden mezclar previamente o se pueden mezclar juntos en la fabricación del caucho vulcanizado.

En aún otra realización de la presente invención, las composiciones de caucho de la presente invención se preparan mezclando uno o más de los polisulfurosilanos con núcleos silados con el polímero orgánico antes, durante o después de componer la carga en el polímero orgánico. En otra realización, los polisulfurosilanos con núcleos silados se añaden antes o durante de añadir la carga en el polímero orgánico, debido a que estos silanos facilitan y mejoran la dispersión de la carga. En otra realización, la cantidad total de polisulfurosilano con núcleo silado presente en la combinación resultante debería ser alrededor de 0,05 a alrededor de 25 partes en peso por cien partes en peso de polímero orgánico (phr); y 1 a 10 phr en otra realización. En todavía otra realización, las cargas se pueden usar en cantidades que oscilan desde alrededor de 5 hasta alrededor de 120 phr, y todavía en otra realización, las cargas se pueden usar en cantidades que oscilan desde alrededor de 25 hasta alrededor de 110 phr, o alrededor de 25 a alrededor de 105 phr.

Las composiciones preferidas incluyen aquellas composiciones útiles para la fabricación de neumáticos o componentes de neumáticos, incluyendo neumáticos para soportes, e incluyen composiciones de caucho que incluyen al menos un caucho vulcanizable, un polisulfuro con núcleo silado, y al menos una carga activa tal como, a título de ejemplo no limitante, negros de humo, sílices, cargas a base de silicio, y óxidos metálicos presentes solos o en combinaciones. Por ejemplo, una carga activa se puede seleccionar del grupo descrito anteriormente (por ejemplo negros de humo, sílices, cargas a base de silicio, y óxidos metálicos), y pueden estar presentes, pero no tienen que estarlo, en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por 100 partes en peso de caucho

vulcanizable total, de las cuales al menos 10 partes pueden ser negro de humo, sílice, o alguna combinación de los mismos, y en el que dichas composiciones se pueden formular de manera que sean vulcanizables para formar un compuesto de un componente de neumático. Los compuestos de componentes de neumáticos pueden tener una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95, y una temperatura de transición vítrea tg (E''_{max}) no menor que -80ºC y no mayor que 0ºC. La dureza Shore A se mide según DIN 53505. La temperatura de transición vítrea Tg (E''_{max}) se mide según DIN 53513 con un barrido de temperatura específico de -80ºC a +80ºC y una compresión específica de 10 ± 0,2% a 10 Hz. Preferiblemente, el caucho comprende cauchos vulcanizables seleccionados de cauchos naturales, cauchos de poliisopreno sintéticos, cauchos de poliisobutileno, cauchos de polibutadieno, cauchos de estireno-butadieno al azar (SBR), y sus mezclas. Además, una carga activa incluye una carga que es interactiva con el caucho o composición de neumático y ella misma, y cambia propiedades del caucho o de la composición de neumático. Además, una carga activa incluye una carga que es interactiva con el caucho o composición de neumático y ella misma, y cambia propiedades del caucho o de composición de neumático.

En la práctica, los productos de caucho vulcanizado con azufre, tales como componentes de neumáticos, se preparan típicamente mezclando termomecánicamente caucho y diversos ingredientes de una manera secuencialmente por etapas, seguido del conformado y curado del caucho formado para obtener un producto vulcanizado. En primer lugar, para el mezclamiento mencionado anteriormente del caucho y diversos ingredientes, se mezclan típicamente exclusivo de azufre y aceleradores de vulcanización con azufre (colectivamente, agentes de curado), el caucho o cauchos y diversos ingredientes para componer el caucho en al menos una, y a menudo (en el caso de neumáticos de baja resistencia a la rodadura llenos de sílice) dos o más, etapa o etapas de mezclamiento termomecánico preparatorio en mezcladoras adecuadas. Tal mezclamiento preparatorio se denomina mezclamiento no productivo o etapas de mezclamiento no productivo. Tal mezclamiento preparatorio se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de alrededor de 140ºC a alrededor de 200ºC, y para algunas composiciones alrededor de 150ºC a alrededor de 180ºC. Posteriormente a tales etapas de mezclamiento preparatorio, en una etapa de mezclamiento final, algunas veces denominada como etapa de mezclamiento productivo, se mezclan agentes de curado, y posiblemente uno o más ingredientes adicionales, con el compuesto o composición de caucho, a temperaturas inferiores de típicamente alrededor de 50ºC a alrededor de 130ºC a fin de evitar o retardar el curado prematuro del caucho curable con azufre, alguna veces denominado como carbonización. La mezcla de caucho, también denominada como un compuesto o composición de caucho, se deja típicamente enfriar, algunas veces después o durante un mezclamiento en molino intermedio del procedimiento, entre las diversas etapas de mezclamiento mencionadas anteriormente, por ejemplo, hasta una temperatura de alrededor de 50ºC o menor. Cuando se desea moldear y curar el caucho, el caucho se coloca en el molde apropiado a una temperatura de al menos alrededor de 130ºC y hasta alrededor de 200ºC, lo que provocará la vulcanización del caucho mediante los grupos que contienen un enlace S-S (es decir, disulfuro, trisulfuro, tetrasulfuro, etc.; polisulfuro) en los polisulfurosilanos con núcleos silados y cualesquiera otras fuentes de azufre libres en la mezcla de caucho.

El mezclamiento termomecánico se refiere al fenómeno mediante el cual, en condiciones de cizallamiento elevado en una mezcladora de caucho, las fuerzas de cizallamiento y la fricción asociada que aparece como resultado de mezclar el compuesto de caucho, o alguna mezcla del propio compuesto de caucho y los ingredientes que componen el caucho en la mezcladora de cizallamiento elevado, la temperatura aumenta autógenamente, es decir, se “calienta”. Se pueden producir varias reacciones mecánicas en diversas etapas en los procesos de mezclamiento y curado.

La primera reacción es una reacción relativamente rápida, y se considera aquí que tiene lugar entre la carga y el grupo alcóxido de silicio de los polisulfuros con núcleos silados. Tal reacción se puede producir a una temperatura relativamente baja, tal como, por ejemplo, a alrededor de 120ºC. La segunda reacción se considera aquí que es la reacción que tiene lugar entre la porción que contiene azufre del polisulfurosilano con núcleo silado y el caucho vulcanizable con azufre a una temperatura más elevada, por ejemplo por encima de alrededor de 140ºC.

Se puede usar otra fuente de azufre, por ejemplo en forma de azufre elemental, tal como, pero sin limitarse a, S_8. Un donante de azufre se considera aquí como un compuesto que contiene azufre que libera azufre libre o elemental, a una temperatura en un intervalo de alrededor de 140ºC a alrededor de 190ºC. Tales donantes de azufre pueden ser, por ejemplo, aunque no se limitan a, aceleradores de la vulcanización de polisulfuro y polisulfuros organosilánicos con al menos dos átomos de azufre conectores en su puente de polisulfuro. La cantidad de adición de fuente de azufre libre a la mezcla se puede controlar o manipular como materia de elección relativamente de forma independiente de la adición del polisulfurosilano con núcleo silado mencionado anteriormente. De este modo, por ejemplo, la adición independiente de una fuente de azufre se puede manipular mediante la cantidad de adición de la misma y mediante la secuencia de adición con relación a la adición de otros ingredientes a la mezcla de caucho.

En una realización de la invención, la composición de caucho puede comprender por lo tanto alrededor de 100 partes en peso de al menos un caucho vulcanizable con azufre seleccionado de homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados, y copolímeros de al menos un dieno conjugado y compuesto vinilaromático, y alrededor de 5 a 120 partes, o alrededor de 5 a 100 partes, preferiblemente alrededor de 25 a 80 partes por cien partes en peso por 100 partes en peso de caucho de al menos una carga en partículas, hasta alrededor de 5 partes en peso por 100 partes en peso de caucho de un agente de curado, y alrededor de 0,05 a alrededor de 25 partes por cien partes de

polímero de al menos un polisulfurosilano con núcleo silado como se describe en la presente invención.

En otra realización de la presente invención, la carga comprende de alrededor de 1 a alrededor de 85 por ciento en peso de negro de humo basado en el peso total de la carga, y hasta alrededor de 20 partes en peso de al menos un polisulfurosilano con núcleo silado basado en el peso total de la carga, incluyendo

En otra realización, la composición de la carga comprende de alrededor de 1 a alrededor de 85 por ciento en peso de negro de humo basado en el peso total de la composición de la carga, y hasta alrededor de 20 partes en peso de al menos un polisulfurosilano con núcleo silado de la presente invención basado en el peso total de la composición de la carga, incluyendo alrededor de 2 a alrededor de 20 partes en peso de al menos un polisulfurosilano con núcleo silado de la presente invención basado en el peso total de la composición de la carga.

En todavía otra realización, la composición de caucho se prepara mezclando primero caucho, carga y polisulfurosilano con núcleo silado, o caucho, carga pretratada con toda o una porción del polisulfurosilano con núcleo silado y cualquier polisulfurosilano con núcleo silado que quede, en una primera etapa de mezclamiento termomecánico a una temperatura de alrededor de 140ºC a alrededor de 200ºC durante alrededor de 2 a alrededor de 20 minutos. En otra realización, la carga pretratada con todo o una porción del polisulfurosilano con núcleo silado y cualquier polisulfurosilano con núcleo silado que quede, en una primera etapa de mezclamiento termomecánico a una temperatura de alrededor de 140ºC a alrededor de 200ºC durante alrededor de 4 a 15 minutos. Opcionalmente, el agente de curado se añade entonces en otra etapa de mezclamiento termomecánico a una temperatura de alrededor de 50ºC, y se mezcla durante alrededor de 1 a alrededor de 30 minutos. La temperatura se calienta entonces nuevamente hasta entre alrededor de 130ºC y alrededor de 200ºC, y el curado se logra en alrededor de 5 a alrededor de 60 minutos.

En otra realización de la presente invención, el procedimiento también puede comprender las etapas adicionales de preparar un ensamblaje de un neumático o caucho vulcanizable con azufre con una banda de rodadura compuesta de la composición de caucho preparada según esta invención, y vulcanizar el ensamblaje a una temperatura en un intervalo de alrededor de 130ºC a alrededor de 200ºC.

Se pueden añadir otros ingredientes opcionales en las composiciones de caucho de la presente invención, incluyendo auxiliares del curado, es decir, compuestos de azufre, activadores, retardadores y aceleradores, aditivos del procesamiento tales como aceites, plastificantes, resinas de pegajosidad, sílices, otras cargas, pigmentos, ácidos grasos, óxido de cinc, ceras, antioxidantes y antiozonantes, agentes peptizantes, materiales reforzantes tales como, por ejemplo, negro de humo, etc. Tales aditivos se seleccionan basándose en el uso pretendido y en el material vulcanizable con azufre seleccionado para uso, y tal selección está dentro del conocimiento de un experto de pericia en la técnica, como los están las cantidades requeridas de tales aditivos conocidos por un experto de pericia en la técnica.

La vulcanización se puede llevar a cabo en presencia de agentes de vulcanización con azufre adicionales. Los ejemplos de agentes de vulcanización con azufre adecuados incluyen, por ejemplo, azufre elemental (azufre libre) o agentes de vulcanización dadores de azufre, por ejemplo un aminodisulfuro, polisulfuro polimérico o aductos de azufre con olefinas que se añaden convencionalmente en la etapa de mezclamiento de la composición de caucho final productivo. Los agentes vulcanizantes con azufre, que pueden ser los habituales en la técnica, se usan o se añaden en la etapa de mezclamiento productivo en una cantidad que oscila desde alrededor de 0,4 hasta alrededor de 3 phr, o incluso, en algunas circunstancias, hasta alrededor de 8 phr, con un intervalo de alrededor de 1,5 a alrededor de 2,5 phr y todos los subintervalos entremedias en una realización de 2 a alrededor de 2,5 phr y todos los subintervalos entremedias en otra realización.

Opcionalmente, se pueden usar aquí aceleradores de la vulcanización, es decir, dadores de azufre adicionales. Se aprecia que puede incluir los siguientes ejemplos, benzotiazol, disulfuro de alquiltiuram, derivados de guanidina y tiocarbamatos. Los representativos de tales aceleradores pueden ser, pero no se limitan a, mercaptobenzotiazol (MBT), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM), disulfuro de benzotiazol (MBTS), difenilguanidina (DPG), ditiocarbamato de cinc (ZBEC), disulfuro de alquilfenol, isopropilxantato de cinc (ZIX), N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (DCBS), N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS), N-terc-buil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS), N-terc-buil-2-benzotiazolsulfenimida (TBSI), disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD), disulfuro de tetraetiltiuram (TETD), N-oxidietilenbenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiourea, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, zinc-2-mercaptotoluimidazol, ditiobis(N-metilpiperazina), ditiobis(N-beta-hidroxietilpiperazina) y ditiobis(dibencilamina). Otros donantes de azufre adicionales pueden ser, por ejemplo, derivados de tiuram y de morfolina. Representativos de tales donantes son, por ejemplo, pero no se limitan a, disulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de dimorfolina, tetrasulfuro de tetrametiltiuram, benzotiacil-2,N-ditiomorfolida , tioplastos, hexasulfuro de dipentametilentiuram, y disulfurocaprolactama.

Los aceleradores se usan para controlar el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización, y para mejorar las propiedades del vulcanizado. En una realización, se puede usar un sistema de un solo acelerador, es decir, un acelerador principal. Convencionalmente, se usa un acelerador o aceleradores principales en cantidades

totales que oscilan desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 4 phr y todos los subintervalos entre medias en una realización, y alrededor de 0,8 a alrededor de 1,5 phr y todos los subintervalos entre medias en otra realización. Se pueden usar combinaciones de un acelerador primario y un secundario, usándose el acelerador secundario en cantidades más pequeñas (de alrededor de 0,05 a alrededor de 3 phr y todos los subintervalos entremedias) a fin de activar y mejorar las propiedades del vulcanizado. Se pueden usar aceleradores de acción retardada. También se pueden usar retardadores de la vulcanización. Los tipos adecuados de aceleradores son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiurams, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. En una realización, el acelerador primario es sulfenamida. Si se usa un segundo acelerador, el segundo acelerador puede ser una guanidina, ditiocarbamato y/o compuestos de tiuram. Preferiblemente, como acelerador secundario se utiliza disulfuro de tetrabenciltiuram, en combinación con N-terc-buil-2-benzotiazolsulfenamida con o sin difenilguanidina. El disulfuro de tetrabenciltiuram es un acelerador preferido puesto que no conduce a la producción de agentes nitrosantes, tal como, por ejemplo, disulfuro de tetrametiltiuram.

Las cantidades típicas de resinas de pegajosidad, si se usan, comprenden alrededor de 0,5 a alrededor de 10 phr y todos los subintervalos entremedias, habitualmente alrededor de 1 a alrededor de 5 phr y todos los subintervalos entremedias. Las cantidades típicas de auxiliares del procesamiento comprende alrededor de 1 a alrededor de 50 phr y todos los subintervalos entremedias. Tales auxiliares del procesamiento pueden incluir, por ejemplo, aceites de procesamiento aromáticos, nafténicos, y/o parafínicos. Las cantidades típicas de antioxidantes comprenden alrededor de 1 a alrededor de 5 phr. Los antioxidantes representativos pueden ser, por ejemplo, difenil-p-fenilendiamina y otros, tales como, por ejemplo, los descritos en el Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344-346. Las cantidades típicas de antiozonantes comprenden alrededor de 1 a alrededor de 5 phr y todos los subintervalos entremedias. Las cantidades típicas de ácidos grasos, si se usan, que pueden incluir ácido esteárico, comprenden alrededor de 0,5 a alrededor de 3 phr y todos los subintervalos entremedias. Las cantidades típicas de óxido de cinc comprenden alrededor de 2 a alrededor de 5 phr. Las cantidades típicas de ceras comprenden alrededor de 1 a alrededor de 5 phr y todos los subintervalos entremedias. A menudo se usan ceras microcristalinas. Las cantidades típicas de peptizantes comprenden alrededor de 0,1 a alrededor de 1 phr y todos los subintervalos entremedias. Los peptizantes típicos pueden ser, por ejemplo, pentaclorotiofenol y disulfuro de dibenzamidofenilo.

Las composiciones de caucho de esta invención se pueden usar para diversos fines. Por ejemplo, se puede usar para diversos compuestos de neumático, burletes selladores impermeabilizadores, y suelas de zapatos. En una realización de la presente invención, las composiciones de caucho descritas aquí son particularmente útiles en bandas de rodadura de neumáticos, pero también se pueden usar para todas las otras partes del neumático igualmente, y pueden comprender diversos componentes del neumático y diversos compuestos de los componentes del neumático. Los neumáticos se pueden construir, moldear, dar forma y curar mediante diversos métodos que son conocidos y serán fácilmente manifiestos para aquellos que tienen pericia en tal técnica. Las composiciones de neumáticos se formulan de manera que sean vulcanizables para formar un compuesto de componente de neumático, teniendo el compuesto una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95, y una temperatura de transición vítrea Tg (E''_{max}) no menor que -80ºC y no mayor que 0ºC. La dureza Shore A según la presente invención se mide según DIN 53505. La temperatura de transición vítrea Tg (E''_{max}) se mide según DIN 53513 con un barrido de temperatura específico de -80ºC a +80ºC y una compresión específica de 10 ± 0,2% a 10 Hz.

En otra realización, el polisulfuro con núcleo silado de la presente invención se puede cargar en un soporte, o carga, tal como, por ejemplo, un polímero poroso, negro de humo, sílice o similar, de manera que estén en una forma que fluya libremente seca para el suministro conveniente al caucho. En una realización, el soporte sería parte de la carga inorgánica a usar en el caucho.

En una realización de la invención, una composición seca que fluye libremente comprende un silano según esta invención en mezcla con uno o más de los materiales soporte mencionados anteriormente, por ejemplo en una relación en peso de alrededor de 0,1 a alrededor de 60% en peso. El área superficial de BET de tales soportes tales como sílice puede variar ampliamente, y en una realización puede variar desde alrededor de 100 m^2/g hasta alrededor de 300 m^2/g. Otra propiedad de tales soportes es su adsorción DOP, un índice de adsorción de aceite. En el caso de soportes no porosos tales como sílice, la adsorción DOP puede oscilar de alrededor de 100 ml/100 g a alrededor de 400 ml/100 g. Los soportes porosos tales como poliolefinas espumadas pueden absorber ventajosamente de alrededor de 10 ml a alrededor de 250 ml/100 g (de alrededor de 9 a alrededor de 70 por ciento en peso) del silano de la presente invención.

La carga puede ser esencialmente inerte al silano con el que se mezcla, como es el caso con negro de humo o polímeros orgánicos, o puede ser reactiva con él, por ejemplo el caso con soportes que poseen funcionalidad de superficie hidroxílica metálica, por ejemplo sílices y otras partículas siliceas que poseen funcionalidad silanólica en la superficie.

EJEMPLOS

Los ejemplos presentados más abajo demuestran ventajas significativas de los silanos descritos aquí con relación a aquellos de la técnica actualmente en práctica, en su comportamiento como agentes de acoplamiento en caucho

cargado con sílice.

Ejemplo 1

Preparación de (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano

Este ejemplo ilustra la preparación de un disulfuro con núcleo silado a partir de un silano que contiene dos grupos vinilo a través de la formación de un tioacetatosilano intermedio.

La preparación del (2-trimetoxisililetil)divinilciclohexano se realizó mediante hidrosilación. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 5 l, equipado con una barra de agitación magnética, una sonda/controlador de la temperatura, un manto calefactor, un embudo de adición, un condensador, y una entrada de aire, se cargaron 1,2,4-trivinilciclohexano (2.001,1 gramos, 12,3 moles) y catalizadores VCAT (1,96 gramos, 0,01534 gramos de platino). Se burbujeó aire en el vinilsilano por medio de la entrada de aire, en el que el tubo estaba por debajo de la superficie del silano. La mezcla de reacción se calentó hasta 110ºC, y el trimetoxisilano (1.204 gramos, 9,9 moles) se añadió durante un período de 3,5 horas. La temperatura de la mezcla de reacción aumentó hasta un valor máximo de 130ºC. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se añadió 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxilbencil)benceno (3 gramos, 0,004 moles). La mezcla de reacción se destiló a 122ºC y 1 mmHg de presión para dar 1.427 gramos de (2-trimetoxisililetil)divinilciclohexano. El rendimiento fue 51 por ciento.

El (2-trietoxisililetil)divinilciclohexano se preparó mediante transesterificación. En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 3 l, equipado con una barra de agitación magnética, una sonda/controlador de la temperatura, un manto calefactor, un embudo de adición, una cabeza de destilación y un condensador, y una entrada de nitrógeno, se cargaron (2-trimetoxisililetil)divinilciclohexano (284 gramos, 2,33 moles), etóxido sódico en etanol (49 gramos de etóxido sódico al 21%, adquirido de Aldrich Chemical) y etanol (777 gramos, 16,9 moles). La mezcla de reacción se calentó, y el metanol y etanol se eliminaron mediante destilación a presión atmosférica. El producto bruto se destiló entonces a 106ºC y a presión reducida de 0,4 mmHg para dar 675 gramos de producto, 89 por ciento de rendimiento.

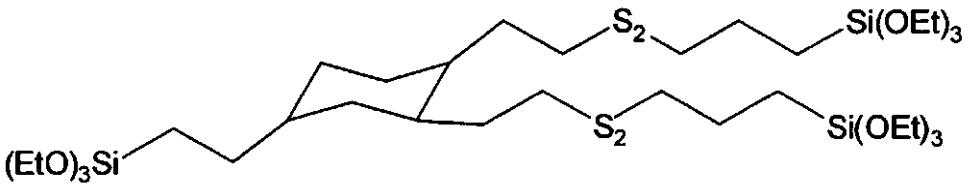
El (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano se preparó mediante adición de ácido tioacético al divinilsilano. En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 l, equipado con una barra de agitación magnética, una sonda/controlador de la temperatura, un manto calefactor, un embudo de adición, un condensador, una entrada de aire, y un depurador de hidróxido sódico, se cargó ácido tioacético (210 gramos, 2,71 moles). El (2-trietoxisililetil)divinilciclohexano (400 gramos, 1,23 moles) se añadió lentamente durante un período de 30 minutos y a temperatura ambiente por medio de un embudo de adición. La reacción fue una reacción exotérmica. La temperatura de la mezcla aumentó hasta 94,6ºC. La mezcla se agitó durante 2,5 horas y se dejó enfriar hasta 38,8ºC. Se añadió ácido tioacético adicional (10 gramos, 0,13 moles), y se observó una ligera reacción exotérmica. La mezcla de reacción se agitó toda la noche (18 horas) a alrededor de 25ºC. El análisis indicó que la mezcla de reacción contenía menos de 2 por ciento de ácido tioacético. Su pureza global fue 91 por ciento. La mezcla de reacción se purificó adicionalmente mediante una destilación usando un aparato Kugel a presión reducida.

El intermedio dimercaptosilánico se preparó eliminando los grupos acetilo de (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano. En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 5 l, equipado con una barra de agitación magnética, una sonda/controlador de la temperatura, un manto calefactor, un embudo de adición, una cabeza de destilación y un condensador, una columna Oldershaw de 10 platos y una entrada de nitrógeno, se cargaron (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano (2.000 gramos, 4,1 moles), etanol (546,8 gramos, 11,8 moles) y etóxido sódico en etanol (108 gramos de un etóxido sódico al 21% en etanol). El pH de la mezcla de reacción fue alrededor de 8. La mezcla de reacción se calentó hasta 88ºC durante 24 horas para eliminar el acetato de etilo y etanol de la mezcla de reacción. Se añadió etanol dos veces (1 litro) a la mezcla, y el pH de la mezcla de reacción se incrementó hasta alrededor de 10 mediante adición de etóxido sódico al 21% en etanol (21 gramos) y se calentó 6,5 horas adicionales. La mezcla de reacción se enfrió y después se filtró a presión. La mezcla de reacción se destiló a una temperatura menor que 95ºC y una presión de 1 mmHg. El producto destilado se filtró para dar (2-trietoxisililetil)bis(2-mercaptoetil)ciclohexano (1398 gramos, 3,5 moles, 86% de rendimiento).

El producto, (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano, oligómeros y polisulfuros relacionados, y mezcla de polisulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo), se preparó haciendo reaccionar el dimercaptanosilano con una base, azufre y 3-cloropropiltrietoxisilano. En un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un agitador mecánico, una sonda/controlador de la temperatura, un manto calefactor, un embudo de adición, una cabeza de destilación y un condensador de Friedrich, y una entrada de nitrógeno, se cargó (2-trietoxisililetil)-bis-(2-mercaptoetil)ciclohexano (504,3 gramos, 1,28 moles). Con agitación rápida, una disolución de etóxido sódico al 21% en etanol (829 gramos, 2,56 moles), 150 gramos adicionales de etanol y azufre (polvo sublimado de Aldrich Chemical, 86,4 gramos, 2,7 moles). La disolución se puso a reflujo 3,5 horas, y después 3-cloropropiltrietoxisilano (616,5 gramos, 2,56 moles) durante un período de 1,5 horas, y después se puso a reflujo 17,5 horas. La disolución se enfrió y se filtró a presión a través de un filtro de 2 micrómetros, y después un filtro de 0,1 micrómetros. El filtrado se destiló entonces a 60ºC y 90 mmHg para eliminar el etanol. El producto (1027 gramos) se analizó mediante

HPLC, y el cromatograma se muestra en la Figura 1.

Un isómero de (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano tiene la siguiente estructura:



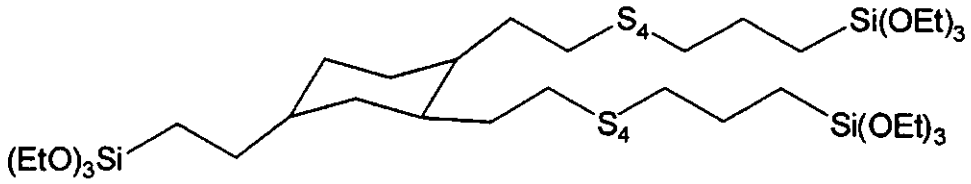
Ejemplo 2

Preparación de (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano

El intermedio dimercaptanosilánico, (2-trietoxisililetil)bis(2-mercaptoetil)ciclohexano, se preparó mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

El producto, (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano, oligómeros relacionados y polisulfuros, y mezcla de polisulfuro de bis-(trietoxisililpropilo), se preparó haciendo reaccionar el dimercaptanosilano con base, azufre y 3-cloropropiltrietoxisilano. En un matraz de fondo redondo de 5 litros, equipado con un agitador mecánico, una sonda/controlador de la temperatura, un manto calefactor, un embudo de adición, una cabeza de destilación y un condensador de Friedrich, y una entrada de nitrógeno, se cargó (2-trietoxisililetil)-bis-(2-mercaptoetil)ciclohexano (596,3 gramos, 1,5 moles). Con agitación rápida, una disolución de etóxido sódico al 21% en etanol (979,0 gramos, 3 moles), 600 gramos adicionales de etanol y azufre (polvo sublimado de Aldrich Chemical, 290,0 gramos, 9,1 moles). La disolución se puso a reflujo toda la noche y después se añadió 3-cloropropiltrietoxisilano (740,0 gramos, 3,07 moles) y se puso a reflujo durante 16 horas. La disolución se enfrió y se filtró a presión a través de un filtro de 0,1 micrómetros. El filtrado se destiló entonces usando un rotaevaporador para eliminar el etanol. El producto (1.375 gramos) se analizó mediante HPLC, RMN y GC.

Un isómero de (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano tiene la siguiente estructura:



Ejemplo

Ejemplo Comparativo A-E, Ejemplos 3-7

El uso de silanos en una formulación de banda de rodadura de neumático con baja resistencia a la rodadura.

Se usaron una formulación modelo de banda de rodadura de neumático de pasajero de baja resistencia a la rodadura como se describe en la Tabla 1 y un procedimiento de mezclamiento para evaluar ejemplos representativos de los silanos de la presente invención. El silano en el Ejemplo 2 se mezcló según lo siguiente en una mezcladora “B” BANBURY® (Farrell Corp.) con un volumen de cámara de 103 pulgadas cúbicas (1690 cc). El mezclamiento del caucho se realizó en dos etapas. La mezcladora se encendió con la mezcladora a 80 rpm y el agua de refrigeración a 71ºC. Los polímeros de caucho se añadieron a la mezcladora y se mezclaron a la fuerza durante 30 segundos. La sílice y los otros ingredientes en Mezcla madre de la Tabla 1 “excepto para el silano y los aceites”, se añadieron a la mezcladora y se mezclaron forzadamente durante 60 segundos. La velocidad de la mezcladora se redujo hasta 35 rpm, y después el silano y los aceites de la Mezcla madre se añadieron a la mezcladora y se forzaron durante 60 segundos. La garganta de la mezcladora se llenó de polvo y los ingredientes se mezclaron forzadamente hasta que la temperatura alcanzó 149ºC. Los ingredientes se mezclaron entonces durante 3 minutos y 30 segundos adicionales. La velocidad de la mezcladora se ajustó para mantener la temperatura entre 152 y 157ºC. El caucho se vació (se eliminó de la mezcladora), se formó una lámina en una laminadora ajustada a alrededor de 85ºC a 88ºC y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

En la segunda etapa, la Mezcla madre se volvió a cargar en la mezcladora. La velocidad de la mezcladora fue 80 rpm, el agua de refrigeración se ajustó a 71ºC, y la presión del lote se ajustó a 6 MPa. La Mezcla madre se mezcló de forma forzada durante 30 segundos, y después la temperatura de la Mezcla madre se llevó hasta 149ºC, y después la velocidad de la mezcladora se redujo hasta 32 rpm. El caucho se mezcló durante 3 minutos y 20

segundos a temperaturas entre 152ºC y 157ºC. Después de mezclar, el caucho se vació (se retiró de la mezcladora), se formó una lámina en una laminadora ajustada a alrededor de 85ºC a 88ºC, y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

La Mezcla madre de caucho y los agentes de curado se mezclaron en un molino de dos rodillos de 15 cm x 33 cm, que se calentó entre 48ºC y 52ºC. El azufre y los aceleradores se añadieron al caucho (Mezcla madre) y se mezclaron a conciencia en el molino de rodillos y se dejó formar una lámina. La lámina se enfrió hasta condiciones ambientales durante 24 horas antes de curarla. La condición de curado fue 160ºC durante 20 minutos. El silano del Ejemplo 2 se formuló en la formulación de banda de rodadura de neumático según el procedimiento anterior. El comportamiento del silano preparado en el Ejemplo 2 se comparó con el comportamiento de los silanos que estaban en práctica en la técnica anterior, disulfuro de bis-(3-trietoxisilil-1-propilo) (TESPD), y propiltrietoxisilano, Ejemplos Comparativos A-E. Los procedimientos de ensayo se describieron en los siguientes métodos ASTM:

Carbonización de Mooney	ASTM D1646
Viscosidad de Mooney	ASTM D1646
Reómetro de Disco Oscilante (ODR)	ASTM D2084
Módulo de Almacenamiento, Módulo de Pérdida, Tracción y Alargamiento	ASTM D412 y D224
Abrasión DIN	procedimiento 53516
Acumulación de Calor	ASTM D623
Endurecimiento Permanente en Porcentaje	ASTM D623
Dureza Shore A	ASTM D2240

Los resultados de este procedimiento se tabulan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

Número de ejemplo		Ej. comp. A	Ejemplo 3	Ej. comp. B	Ejemplo 4	Ej. comp. C	Ej. comp. D	Ejemplo 5	Ej. comp. E	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Ingredientes	Unidades										
Mezcla madre											
SMR-10, caucho natural	phr	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Budene 1207, polibutadieno	phr	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00
Buna VSL 5025-1, oil-ext. sSBR	phr	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63
N339, negro de humo	phr	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Ultrasil VN3 GR, sílice	phr	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00
Sundex 8125TN, aceite de proceso	phr	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	637
Erucical H102, aceite de colza	phr	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Flexzone 7P, antiozonante	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
TMQ	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Cera sin probar a prueba de radiación solar	phr	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Kadox 720C, óxido de cinc	phr	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Industrene R. ácido esteárico	phr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Aktiplast ST, dispersante	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Silano TESPD	phr	6,00		6,00		6			6		

Silano propiltrietoxisilano	phr	-		-	-		5,22				
Silano Ejemplo 2	phr	-	8,50		8,50			8,5		8,5	8,5
Catalizadores											
ciclohexilamina	phr	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Naugex MBT	phr								0,1	0,1	0,1
MBTS	phr								1,28	1,28	1,26
TMTD	phr					1,82	1,82	1,82			
TMTM	phr			1,58	1,58						
Difenilguanidina	phr								2	2	2
Citato de propilo	phr	2,54	2,54								
Azufre Rubbermakers 167	phr								2	2	
total	phr	252,29	254,78	251,32	253,82	251,56	250,78	254,06	255,10	257,60	255,60
Densidad aparente	g/cm3	1,20	1,21	1,20	1,20	1,202	1,199	1,204	1,207	1,208	1,204
Propiedades Físicas											
Vioscosidad de Mooney a 100 Celsius											
ML1+3	unidades mooney	71,2		72,4	77,1	72,2	110,5	95,6	68,9	82,8	76,1
Torque Mínimo (Mooney Bajo	dNm	2,8	6,33	2,99	2,9	3,2	11,7	3,62	2,7	3,33	2,87
Torque Máximo (Mooney Alto)	dNm	6,45	12,41	8	14,57	12,27	16,77	19	19,01	24,72	15,52

Torque (Max-Min)	dNm	3,65	6,08	5,01	11,87	9,07	5,07	15,38	16,31	21,39	12,65
1.13 DNM RISE	min	0,82	0,51	0,54	0,6	0,47	0,11	0,44	0,52	0,36	0,57
2.26 DNM RISE	min	3,53	1,27	1,32	0,99	0,84	0,15	0,61	0,68	0,51	1
Curado, 160 Celsius durante 20 minutos											
T-10	min	0,39	0,39	0,36	0,67	0,44	0,11	0,53	0,63	0,52	0,67
T-40	min	1,55	2,07	1,33	1,92	1,36	0,52	1,3	1,2	1,24	3,31
Curado, 160 Celsius durante 20 minutos											
T-95	min	24,59	26,48	23,53	22,36	18,69	4,84	16,65	13,71	19,61	21,75
tiempo de curado	min	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Módulo al 50%	Spa	0,4	0,733	0,4	0,9	0,7	0,5	1,367	1,3	1,767	0,967
Módulo al 100%	MPa	0,4	1	0,4	1,3	0,9	0,5	2,4	2,3	3,367	1,367
Módulo al 300%	MPa	0,5	3,2	0,5	4,767	2,7	0,7	11,93	10,03	14,8	5,133
Índice de refuerzo		1,3	3,2	1,3	3,7	3	1,4	5	4,4	4,4	3,8
Tracción	MPa	0,7	4,467	0,7	14,13	11,47	3,3	16,73	16,17	16,03	13,77
Alargamiento	%	849,2	440,3	875,2	666,5	887,9	1280	414,9	477,7	349,6	835,6
M300-M100		0,1	2,2	0,1	3,5	1,8	0,2	9,5	7,7	11,4	3,8
Durómetro Shore "A"	shore A	36,7	51,7	41,1	59,3	54,9	49,6	67,4	67,9	70,9	59,8
Rebote de Zwick Temperatura Ambiente	porcentaje	23,8	30,9	22,3	32	28,8	242	36,4	28,9	33,8	30,4
Rebote de Zwick, 70 Celsius	porcentaje	26,4	37,5	25,4	40,4	36,4	27,2	49,2	45,2	52,4	41,9
Rebote Delta 70 C - RT	porcentaje	2,6	6,6	3,1	10,4	7,6	3	12,8	16,3	18,6	11,5
Energía a la ruptura		4,6	10,15	4,65	41	45,69	21,25	31,19	36,23	27,03	38,65

La Tabla 1, que enuncia los Ejemplos 3-7, presenta los parámetros de comportamiento de polisulfurosilanos con núcleos de hidrocarburos de la presente invención, TESPD, y propiltrietoxisilano. Las propiedades físicas del caucho compuesto con silano procedente del Ejemplo 2 son consistente y sustancialmente superiores a los silanos de control. También, TMQ representa 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina.

Los polisulfurosilanos con núcleos silados de la presente invención proporcionan un comportamiento superior a las composiciones elastoméricas con cargas de sílice, incluyendo mejor acoplamiento del sílice al caucho, como se ilustra por el mayor índice de refuerzo. El mejor índice de refuerzo se traduce en mejoras de comportamiento para las composiciones elastoméricas y artículos fabricados a partir de estos elastómeros.

Ejemplo Comparativo F, Ejemplos 8 y 9

El uso de silanos en una formulación de banda de rodadura de neumático poco resistente a la rodadura.

Se usó una formulación modelo de banda de rodadura de neumático de pasajero con baja resistencia a la rodadura como se describe en la Tabla 2 y un procedimiento de mezclamiento para evaluar ejemplos representativos de los silanos de la presente invención. El silano en los Ejemplos 8 y 9 se mezclan según lo siguiente en una mezcladora instrumentada “OOC” BANBURY® (Farrell Corp.) con un volumen de cámara de 158 pulgadas cúbicas (2.600 cc). El mezclamiento del caucho se realizó en tres etapas. La mezcladora se encendió con la mezcladora a 80 rpm y el agua de refrigeración a 71ºC. Los polímeros de caucho se añadieron a la mezcladora y se mezclaron de forma forzada durante 30 segundos. Se añadieron la sílice y el silano a la mezcladora, y se mezclaron forzadamente durante 30 segundos. Se añadieron los otros ingredientes en la Mezcla madre de la Tabla 2 excepto los aceites, a la mezcladora y se mezclaron forzadamente durante 60 segundos. La velocidad de la mezcladora se redujo hasta 65 rpm, y después los aceites de la Mezcla madre se añadieron a la mezcladora y se mezclaron forzadamente durante 60 segundos. La garganta de la mezcladora se llenó de polvo y los ingredientes se mezclaron forzadamente hasta que la temperatura alcanzó 150ºC. Los ingredientes se mezclaron entonces durante 3 minutos y 30 segundos adicionales. La velocidad de la mezcladora se ajustó para mantener la temperatura entre 150 y 155ºC. El caucho se vació (se retiró de la mezcladora), se formó una lámina en un molino laminador ajustado a alrededor de 85º a 90ºC, y se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

En la segunda etapa, la Mezcla madre se volvió a cargar en la mezcladora. La velocidad de la mezcladora fue 80 rpm, el agua de refrigeración se ajustó a 71ºC, y la presión se ajustó a 25 psi. La Mezcla madre se mezcló de forma forzada durante 150 segundos mientras que la temperatura de la Mezcla madre se llevó hasta 150ºC, y después la velocidad de la mezcladora se redujo hasta 50 rpm y el caucho se mezcló durante 40 segundos a temperaturas entre 150 y 155ºC. Después del mezclamiento, el caucho se vació (se retiró de la mezcladora), se formó una lámina en un molino laminador ajustado a alrededor de 85º a 90ºC, y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

En la tercera etapa, la velocidad de la mezcladora se ajustó a 50 rpm, el agua de refrigeración se ajustó a 71ºC, y la presión se ajustó a 25 psi. El caucho de la Mezcla madre y los agentes de curado se mezclaron forzadamente durante 190 segundos mientras que la temperatura de la mezcla final se llevó hasta 115ºC. Después de mezclar, el caucho se vació (se retiró de la mezcladora), se formó una lámina en un molino laminador ajustado a alrededor de 85ºC a 90ºC, y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. La condición de curado fue 160ºC durante 20 minutos. Los polisulfuros con núcleos cíclicos silados procedentes de los Ejemplos 8 y 9 se compusieron en la formulación de banda de rodadura de neumático según el procedimiento anterior, y su comportamiento se comparó con el comportamiento de un silano que estaba en uso en la técnica anterior, disulfuro de bis-(3-trietoxisilil-1-propilo) (TESPD). Ejemplo Comparativo F. Los procedimientos de ensayo se describieron en los siguientes métodos ASTM.

Carbonización de Mooney	ASTM D1646
Viscosidad de Mooney Viscosity	ASTM D1646
Reómetro (MDR 2000)	DIN 53529
Módulo de Almacenamiento, Módulo de Pérdida, Tracción y Alargamiento	DIN 53504-R1
Dureza Shore A	DIN 53505
Rebote	DIN 53512, ASTM D1054

Los resultados de este procedimiento se tabulan a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2				
Número de ejemplo		Ej. comp. F	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Ingredientes	Unidades			
Mezcla madre				
TSR	phr	10,00	10,00	10,00
BR ND 45 CON CIS ELEVADO	phr	35,00	35,00	35,00
BUNA VSL 5025-1	phr	75,62	75,62	75,62
N 339	phr	12,00	12,00	12,00
ULTRASIL VN 3 GR	phr	85,00	85,00	85,00
ACEITE AROMÁTICO	phr	6,37	6,37	6,37
ACEITE DE COLZA	phr	5,00	5,00	5,00
6PPD	phr	2,00	2,00	2,00
TMQ	phr	2,00	2,00	2,00
CERA PROTECTORA DE OZONO	phr	2,50	2,50	2,50
INDIRECTA DE ÓXIDO DE CINC	phr	2,50	2,50	2,50
ÁCIDO ESTEÁRICO	phr	1,00	1,00	1,00
ÉSTERES FA y JABONES DE Zn	phr	4,00	4,00	4,00
Silano TESPD	phr	6,00		
Ejemplo 1 de Silano	phr		6,48	6,20
Catalizadores	phr			
TBzTD	phr			0,20
DPG	phr	2,00	2,00	2,00
TBBS	phr		2,00	2,00
CBS	phr	2,00		
Azufre	phr	2,20	1,37	1,39
Propiedades del Caucho				
Propiedades Físicas Curado a 160ºC durante 20 minutos				
Durómetro Shore "A"	shore A	66,30	65,60	65,90
Rebote	Porcentaje	27,90	31,50	33,10
Módulo al 100%	MPa	2,05	2,26	2,42
Módulo al 300%	MPa	9,03	10,43	11,45
Índice de refuerzo		4,40	4,62	4,73
Tracción	MPa	14,20	17,30	17,20
Alargamiento	Porcentaje	464	486	450

La Tabla 2, que enumera el Ejemplo Comparativo F y los Ejemplos 8 y 9, presenta los parámetros de comportamiento de disulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo), polisulfuro con núcleo silicado de la presente invención y polisulfuro con núcleo silado de la presente invención en combinación con el tiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram

(TBzTD). Las propiedades físicas del caucho compuesto con polisulfuros con núcleos silados procedentes de los Ejemplos 8 y 9 son consistente y sustancialmente mayores que el silano de control.

El polisulfuro con núcleo silado de la presente invención proporciona un mayor comportamiento a las composiciones elastoméricas con cargas de sílice, incluyendo mejor acoplamiento de la sílice al caucho, como se ilustra por el mayor índice de refuerzo. Los mejores índices de refuerzo se traducen en mejoras de comportamiento para las composiciones elastoméricas y artículos fabricados a partir de estos elastómeros.

El comportamiento de las composiciones elastoméricas con cargas de sílice con un paquete de curado convencional está mejorado además cuando el polisulfuro con núcleo silado de la presente invención se añade en combinación con un acelerador de tiuram, como se ilustra por un incremento en el módulo de 300%, en el índice de refuerzo, y en el rebote. Se considera que TBzTD es superior a otros tiurams que producen agentes nitrosantes (por ejemplo disulfuro de tetrametiltiuram). Estos índices se producen en mejoras de comportamiento para la durabilidad y la resistencia a la rodadura para las composiciones elastoméricas y artículos fabricados a partir de estos elastómeros.

Ciertas propiedades de comportamiento de las composiciones elastoméricas con cargas de sílice con un paquete de curado convencional están mejoradas además cuando el polisulfuro con núcleo silado de la presente invención se añade en combinación con aceleradores de ditiocarbamato (por ejemplo dibencilditiocarbamato de cinc) o aceleradores de xantato (por ejemplo isopropilxantato de cinc). Sin embargo, estos aceleradores producen propiedades menos deseables en la reticulación y la carbonización.

Se señala que los ejemplos anteriores se han proporcionado simplemente con el fin de explicar y de ninguna forma se han de interpretar como limitantes de la presente invención. Mientras que la presente invención se ha descrito con referencia a realizaciones ejemplares, se entiende que las palabras que se han usado aquí son palabras de descripción e ilustración, en vez de palabras de limitación. Se pueden realizar cambios, dentro del alcance de las reivindicaciones anejas, como se señala actualmente y como se modifica, sin separarse del alcance de la presente invención en sus aspectos. Aunque la presente invención se ha descrito aquí con referencia a medios particulares, materiales y realizaciones, la presente invención no pretende estar limitada a los particulares descritos aquí; en su lugar, la presente invención se extiende a todas las estructuras equivalentes funcionalmente, métodos y usos, tales como que están dentro del alcance de las reivindicaciones anejas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de neumático para formar un componente de neumático, formándose la composición combinando:

(a) un polisulfuro con núcleo silado de la fórmula general

$[Y^1R^1S_x\text{-}]_m[G^1(R^2SiX^1X^2X^3)_a]_n[G^2]_o[R^3Y]_p$

en la que:

cada caso de G^1 se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente que tiene de 1 a alrededor de 30 átomos de carbono que contiene un grupo polisulfuro representado por la fórmula general:

$$[(CH_2)_b\text{-}]_cR^4[\text{-}(CH_2)_dS_x\text{-}]_e;$$

cada caso de G^2 se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente de 1 a alrededor de 30 átomos de carbono que contiene un grupo polisulfuro representado por la fórmula general:

$$[(CH_2)_b\text{-}]_cR^5[\text{-}(CH_2)_dS_x\text{-}]_e;$$

cada caso de R^1 y R^3 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono;

cada caso de Y^1 e Y^2 se selecciona independientemente de sililo ($\text{-}SiX^1X^2X^3$), hidrógeno, ácido carboxílico, y éster ($\text{-}C(=O)OR^6$), en el que R^6 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

cada caso de R^2 es un grupo hidrocarbonado de cadena lineal representado por $–(CH_2)_r\text{-}$;

cada caso de R^4 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 1 a alrededor de 28 átomos de carbono;

cada caso de R^5 se selecciona independientemente de un fragmento de carbono polivalente de 1 a alrededor de 28 átomos de carbono;

cada caso de X^1 se selecciona independientemente de -Cl, -Br, -OH, $\text{-}OR^6$, y $R^6C(=O)O\text{-}$, en los que R^6 es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

cada caso de X^2 y X^3 se selecciona independientemente de hidrógeno, R^6, en el que R^6 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X^1, en el que X^1 se selecciona independientemente de -Cl, -Br, -OH, $\text{-}OR^6$, y $R^6C(=O)O\text{-}$, en el que R^6 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y grupos que contienen –OSi que resultan de la condensación de silanoles; y

cada caso de los subíndices a, b, c, d, e, f, m, n, o, p, y x, se da independientemente, en los que, a, c y e son 1 a 3; b es 1 a 5; d es 1 5; f es 0 a 5; m y p son 1 a 100; n es 1 a 15; o es 0 a 10; y x es 1 a 10;

(b) al menos un caucho vulcanizable seleccionado de cauchos naturales, cauchos de poliisopreno sintéticos, cauchos de poliisobutileno, cauchos de polibutadieno, y cauchos de estireno-butadieno (SBR) al azar; y

(c) una carga activa, incluyendo al menos una carga activa seleccionada de negros de humo, sílices, cargas a base de silicio, y óxidos metálicos, presentes en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de los cuales al menos 10 partes en peso es negro de humo, sílice, o una combinación de los mismos; y

en las que la composición de neumático se formula para ser vulcanizable para formar un compuesto de un componente de neumático que tiene una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95, y una temperatura de transición vítrea Tg (E''_{max}) no menor que -80ºC y no mayor que 0ºC.

2. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que R^1 y R^3 son grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo ramificados o de cadena lineal en los que un átomo de hidrógeno está sustituido por un grupo Y^1 o Y^2.

3. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que R^6 es alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo ramificado o de cadena lineal.

4. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que R^4 es alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo cíclico, ramificado o de cadena lineal, en los que se han sustituido a + c + e -1 hidrógenos.

5. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que R^4 y R^5 son fragmentos heterocarbonados polivalentes de 1 a 27 átomos de carbono.

6. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que R^5 es alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo cíclico, ramificado o de cadena lineal, en los que se han sustituido a + c + e -1 hidrógenos.

7. La composición de neumático de la reivindicación 6, en la que el heteroátomo de R^4 y R^5 se selecciona de azufre, oxígeno, nitrógeno, y sus mezclas.

8. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que el alquilo, alquinilo, arilo, aralquilo y arenilo de R^4 en los que se han sustituido a + c + e -1 hidrógenos se selecciona de metilo, etilo, propilo, e isobutilo, vinilo, propenilo, alilo, metalilo, etilidenilnorbornano, etiliden norbornilo, etilidenilnorborneno, etiliden norbornenilo, acetilenilo, y propargilo, metilacetilenilo, fenilo, naftalenilo, bencilo, fenetilo, tolilo, xililo, norbornilo, norbornenilo, etilnorbornilo, etilnorbornenilo, ciclohexilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, ciclohexilciclohexilo, y ciclododecatrienilo.

9. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que el alquilo, alquinilo, arilo, aralquilo y arenilo de R^5 en los que se han sustituido c + e -1 hidrógenos se selecciona de metilo, etilo, propilo, e isobutilo, vinilo, propenilo, alilo, metalilo, etilidenil norbornano, etiliden norbornilo, etilidenil norborneno, etiliden norbornenilo, acetilenilo, propargilo, metilacetilenilo, fenilo, naftalenilo, bencilo, fenetilo, tolilo, xililo, norbornilo, norbornenilo, etilnorbornilo, etilnorbornenilo, ciclohexilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, ciclohexilciclohexilo, y ciclododecatrienilo.

10. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que la estructura cíclica de R^4, R^5 y R^6 se selecciona de estructuras bicíclicas, tricíclicas, cíclicas superiores, estructuras cíclicas sustituidas con grupos alquilo, alquenilo, y/o alquinilo.

11. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que X^1 se selecciona de metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, fenoxi, benciloxi, hidroxi, cloro, y acetoxi.

12. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que X^2 y X^3 se seleccionan de metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, fenoxi, benciloxi, hidroxi, cloro, acetoxi, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, sec-butilo, fenilo, vinilo, ciclohexilo, alquilo de cadena lineal, butilo, hexilo, octilo, laurilo, y octadecilo.

13. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que R^1 y R^3 son alquilos de cadena lineal terminales, sustituidos terminalmente en el extremo con $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, d-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, análogos beta-sustituidos, y sus mezclas.

14. La composición de neumático de la reivindicación 13, en la que el análogo beta-sustituido es $-CH_2(CH_2)_uCH(CH_3)-$, en el que *u* es cero a 17.

15. La composición de neumático de la reivindicación 13, en la que R^1 y R^3 son estructuras derivadas de cloruro de metalilo divinilbenceno, éter dialílico, butadieno, piperileno, isopreno, dirradicales, limoneno, estructuras que contienen monovinilo derivables de trivinilciclohexano, estructuras monoinsaturadas derivables de mirceno que contienen un C=C trisustituido, estructuras monoinsaturadas derivables de mirceno que carecen de un C=C trisustituido, y sus mezclas.

16. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que G^1 deriva de diolefinas terminales no conjugadas.

17. La composición de neumático de la reivindicación 16, en la que G^1 se selecciona de $-CH_2(CH_2)_{q+1}CH(CH_2-)-$, $-CH(CH_3)(CH_2)_qCH(CH_2-)_2$, en los que *q* es cero a 20.

18. La composición de neumático de la reivindicación 17, en la que G^1 deriva de divinilbenceno, butadieno, isopreno, trivinilciclohexano, mirceno, derivado de trietanolamina, y sus mezclas.

19. La composición de neumático de la composición 16, en la que G^1 es $-CH(CH_2-)(CH_2)_qCH(CH_2-)-$, en el que q es 1 a 20.

20. La composición de neumático de la reivindicación 19, en la que G^1 deriva de divinilbenceno, éter dialílico, butadieno, piperileno, isopreno, trivinilciclohexano mirceno, y sus mezclas.

21. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que G^2 deriva de diolefinas terminales no conjugadas.

22. La composición de neumático de la reivindicación 21, en la que G^2 se selecciona de $-CH_2(CH_2)_{q+1}CH(CH_2-)-$ y $-CH_2(CH_3)(CH_2)_qCH(CH_2-)_2$, en los que *q* es cero a 20.

23. La composición de neumático de la reivindicación 22, en la que G^2 deriva de divinilbenceno, butadieno, isopreno, trivinilciclohexano, mirceno, y sus mezclas.

24. La composición de neumático de la composición 1, en la que G^2 es $-CH_2(CH_2)_{q+1}CH(CH_2-)-$ en el que q es cero a 20.

25. La composición de neumático de la reivindicación 24, en la que G^2 deriva de trivinilciclohexano, trimetilolalcanos, trietanolamina, y sus mezclas.

26. La composición de neumático de la reivindicación, en la que el polisulfuro con núcleo silado es cualquiera de los isómeros de 2-trietoxisilil-1,3-bis-(3-trietoxisilil-1-propiltetratia)propano, 4-(2-trietoxisilil-l-etil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratiatridecil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratiatridecil)ciclohexano; 4-(2-dietoximetilsilil-1-etil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratiatridecil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(10-trietoxisilil-3,4,5,6,7-pentatiadecil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(10-trietoxisilil-3,4,5,6,7-pentatiadecil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,4-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,4-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)-2-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)benceno; tetrasulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; trisulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; disulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; disulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo]; trisulfuro de bis-2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo]; tetrasulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo; tetrasulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)fenil]etilo]; trisulfuro de bis-2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-3-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; disulfuro de bis-[2-[4-(2-diietoximetilsilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo, y sus mezclas.

27. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que R^1 y R^3 se seleccionan independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

28. Una composición de neumático formada combinando de alrededor de 30 a alrededor de 99 por ciento en peso de la composición de neumático de la reivindicación 1, y 70 a 1 por ciento en peso de un silano de la fórmula general:

$$[X^1X^2X^3SiR^1S_xR^3SiX^1X^2X^3]$$

en la que cada caso de R^1 y R^3 se escoge independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo ramificados y de cadena lineal, en los que un átomo de hidrógeno se sustituyó por un grupo Y^1 o Y^2;

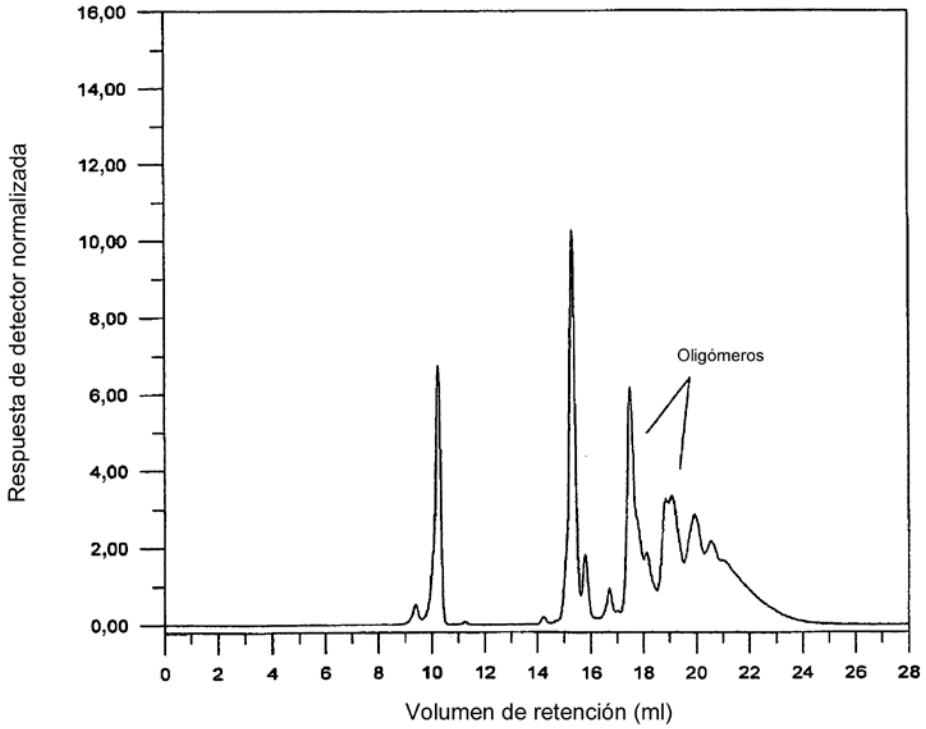
cada caso de Y^1 e Y^2 se selecciona independientemente de sililo ($-SiX^1X^2X^3$),

cada caso de X^1 se escoge independientemente de -Cl, -Br, -OH, $-OR^6$, y $R^6C(=O)O-$, en los que R^6 es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye un grupo alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo ramificado o de cadena lineal, cada caso de X^2 y X^3 se seleccionan independientemente de hidrógeno, R^6, X^1, y grupos que contienen –OSi que resultan de la condensación de silanoles; y x es 1 a 10.

29. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que la cantidad total de polisulfuro con núcleo silado presente en la composición de caucho es de 1 a 10 partes en peso por cien partes en peso de caucho.

30. Un neumático cuyo al menos un componente comprende la composición de neumático curada obtenida de la composición de neumático de la reivindicación 1.

FIG. 1


16,00
14,00
12,00
10,00
8,00
6,00
4,00
2,00
0,00
Respuesta de detector normalizada
Oligómeros
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
Volumen de retención (ml)