

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 344**

51 Int. Cl.:
C08K 5/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07869996 .4**

96 Fecha de presentación: **27.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2099859**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54 Título: **COMPOSICIONES DE NEUMÁTICO Y COMPONENTES QUE CONTIENEN COMPOSICIONES DE CARGA QUE FLUYEN LIBREMENTE.**

30 Prioridad:
28.12.2006 US 617678

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.02.2012

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

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

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 344 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 neumático y componentes que contienen composiciones de carga que fluyen libremente

5 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 11/617.678, presentada el 28 de diciembre de 2006.

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

10 Solicitud nº 11/617.663, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Composiciones de neumáticos y Componentes que Contienen Polisulfuros con Núcleos Silados.

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

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

Solicitud nº 11/617.659, presentada el 28 de diciembre de 2006, titulada Composiciones de 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.

20 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.

25 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

30 La presente invención se refiere generalmente a composiciones de carga, más particularmente a composiciones de carga que fluyen libremente que contienen, o derivan de, polisulfuros con núcleos cíclicos silados, y a composiciones de neumático y componentes de neumático que contienen la composición de carga.

2. Antecedentes de la invención

35 Los ahorros de combustible y la necesidad de proteger el medio ambiente son prioridades económicas y de la sociedad. Como resultado, se ha hecho deseable producir elastómeros con buenas propiedades mecánicas de manera que se puedan usar en forma de composiciones de caucho utilizables para la construcción de neumáticos con propiedades mejoradas, que tienen en particular una resistencia reducida a la rodadura.

40 Para este fin, se han propuesto numerosas soluciones, tales como, por ejemplo, el uso de agentes de acoplamiento, formadores de estrellas o funcionalizadores con carga reforzante, para modificar elastómeros con el objetivo de obtener una buena interacción entre el elastómero modificado y la carga reforzante. A fin de obtener las propiedades de refuerzo óptimas impartidas por una carga, la carga está presente preferiblemente en la matriz elastómera en una forma final la cual está tanto tan finamente dividida como sea posible como distribuida tan homogéneamente como sea posible.

45 Sin estar atados por la teoría, las partículas de la carga tienden a atraerse entre sí y aglomerarse en la matriz elastómera. Como tal, hay una reducción en el número de enlaces de carga-elastómero creados durante el proceso de mezclado. Como resultado de estas interacciones, la consistencia de la composición de caucho aumenta y hace más difícil el procesamiento.

Las composiciones de caucho reforzadas con cargas, tales como alúminas u (óxido) hidróxidos de aluminio, de

dispersabilidad elevada, y la composición de caucho de dieno vulcanizable con azufre, reforzada con una sílice precipitada especial del tipo altamente dispersable, son conocidas en la técnica. El uso de estas cargas hace posible obtener neumáticos o bandas de rodadura de neumáticos con una resistencia mejorada a la rodadura, sin afectar de forma adversa a las otras propiedades, en particular aquellas de agarre, duración y resistencia al desgaste. Aunque el uso de estas cargas silíceas o aluminosas específicas, altamente reforzantes, ha reducido las dificultades del procesamiento de las composiciones de caucho que las contienen, tales composiciones de caucho son no obstante más difíciles de procesar que las composiciones de caucho cargadas convencionalmente con negro de humo.

En particular, es necesario usar un agente de acoplamiento, también conocido como un agente aglutinante, cuya función es proporcionar la conexión entre la superficie de las partículas de la carga y el elastómero, a la vez que facilita la dispersión de esta carga en la matriz elastómera.

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 hidrocarbonados 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. Sin estar atados por la teoría, se cree que 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. Además, se cree que 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 cree además que 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/o S-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.

Sin embargo, los grupos polisulfuro que están unidos directamente a un núcleo aromático, tienen reactividad reducida 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 probablemente 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 de la presente invención incluye múltiples cadenas de polisulfuro que están orientadas 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) y proporciona una nueva configuración.

Las cargas de la presente invención tienen ventajas con respecto a aquellas 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 de las cargas

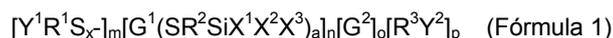
descritos aquí pueden ser asimétricos con respecto a los grupos en los dos extremos de las cadenas de azufre. Los grupos sililo, en lugar de aparecer en los extremos de la molécula, tienden a aparecer de forma más central, y están enlazados químicamente al núcleo a través de enlaces carbono-carbono o carbono-silicio. El enlace de tioéter también proporciona una ruta sintética conveniente para obtener los silanos de la presente invención. El núcleo cíclico también contiene múltiples grupos de polisulfuro que están unidos a un átomo de carbono por un grupo alquilénico de cadena lineal divalente. La unión del grupo de polisulfuro al átomo de carbono primario del grupo alquileo disminuye significativamente el impedimento estérico del núcleo, e incrementa la reactividad de los polisulfuros con el polímero. Además, el núcleo cíclico orienta a estas cadenas alquilénicas que contienen los grupos polisulfuro lejos unas de otras para reducir adicionalmente el impedimento estérico próximo a los grupos polisulfuro. 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 con 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.

SUMARIO DE LA INVENCION

En una primera realización de la presente invención, se proporciona una composición de carga que fluye libremente preformada, tal como para uso en composiciones de neumático, que comprende:

- 20 a) una carga;
b) un primer silano que es un polisulfuro con núcleo cíclico silado de la fórmula general



en la que:

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



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



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

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

cada caso de R^2 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alqueno, alquino, arilo o aralquilo de cadena ramificada y lineal;

40 cada caso de R^4 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado cíclico 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, alqueno, alquino, arilo y aralquilo cíclicos y policíclicos en los que se han sustituido $a + c + e - 1$ hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de $a + c + e$;

45 cada caso de R^5 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado cíclico 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, alqueno, alquino, arilo y aralquilo cíclicos y policíclicos en los que se han sustituido $c + e - 1$ hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno

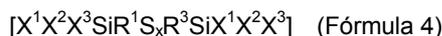
igual a la suma de c + e;

cada caso de X¹ se selecciona independientemente de -Cl, -Br, -OH, -OR⁶, y R⁶C(=O)O-, en los que R⁶ es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

5 cada caso de X² y X³ se selecciona independientemente de hidrógeno, R⁶, en los que R⁶ es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X¹, en los que de X¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en -Cl, -Br, -OH, -OR⁶, y R⁶C(=O)O-, en los que R⁶ 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

10 cada caso de los subíndices a, b, c, d, e, m, n, o, p, y x, está dado independientemente por a, c y e son 1 a 3; b es 1 a 5; d es 1 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; y, opcionalmente,

c) un segundo silano que tiene la fórmula general



en la que:

15 cada caso de R¹ y R³ se elige independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada y lineal, en los que un átomo de hidrógeno se sustituyó por un grupo sililo (-SiX¹X²X³), en los que X¹ se selecciona independientemente de -Cl, -Br, -OH, -OR⁶, y R⁶C(=O)O-, en los que R⁶ es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alqueniilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada o lineal, y X² y X³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, R⁶, X¹, y grupos que contienen -OSi que resultan de la condensación de silanoles.

25 En una segunda realización de la presente invención, se proporcionan composiciones de caucho, tales como para uso en una composición de neumático, que comprende al menos un caucho, al menos una composición de carga que fluye libremente de la presente invención, un agente de curado y, opcionalmente, al menos algún otro aditivo seleccionado del grupo que consiste en compuestos de azufre, activadores, retardantes, aceleradores, aditivos del procesamiento, aceites, plastificantes, resinas de pegajosidad, sílices, cargas, pigmentos, ácidos grasos, óxido de cinc, ceras, antioxidantes y antiozonantes, agentes peptizantes, materiales reforzantes, y sus mezclas.

30 La presente invención también se refiere a composiciones de neumático para formar un componente de neumático, formándose las composiciones combinando al menos una composición de carga que fluye libremente preformada y 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;

formándose la composición de carga que fluye libremente preformada combinando al menos una carga activa y un primer silano;

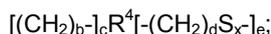
35 incluyendo la carga activa al menos una de carga activa seleccionada de negros de humo, sílices, cargas a base de silicio, y óxidos metálicos presentes en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de la cual al menos 10 partes en peso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

comprendiendo el primer silano al menos un polisulfuro con núcleo cíclico silado que tiene la fórmula general

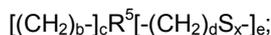


40 en la que:

cada caso de G¹ se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada cíclica polivalente o heterocarbonada cíclica polivalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono que contiene un grupo polisulfuro representado por la fórmula general:



45 cada caso de G² se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada cíclica polivalente o heterocarbonada cíclica polivalente de 1 a 30 átomos de carbono que contiene un grupo polisulfuro representado por la fórmula general:



cada caso de R¹ y R³ se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que

tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

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

5 cada caso de R^2 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada y lineal;

10 cada caso de R^4 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado cíclico 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 y policíclicos en los que se han sustituido $a + c + e - 1$ hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de $a + c + e$;

15 cada caso de R^5 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado cíclico 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 cíclicos y policíclicos en los que se han sustituido $c + e - 1$ hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de $c + e$;

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

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

cada caso de los subíndices a , b , c , d , e , m , n , o , p , y x , está dado independientemente por a , c y e son 1 a 3; b es 1 a 5; d es 1 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; y,

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

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

35 La presente invención también se refiere a componentes de neumático, curados y no curados, incluyendo, pero sin limitarse a, bandas de rodadura de neumáticos, incluyendo cualquier componente de neumático producido a partir de cualquier composición que incluye al menos un polisulfuro con núcleo silado.

40 Los ejemplos presentados aquí demuestran que las cargas de la presente invención proporcionan un balance deseable de propiedades físicas (comportamiento a composiciones elastómeras con cargas minerales) y mejores características de desgaste a artículos fabricados a partir de estos elastómeros, incluyendo neumáticos y componentes de neumático. Las mejoras en la resistencia a la rodadura también son manifiestas para los elastómeros usados en aplicaciones de neumático.

Las composiciones de la presente invención muestran una excelente dispersión de la carga, y pueden lograr un excelente mecanizado, y productividad mejorada en la vulcanización.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

45 La presente invención se describe adicionalmente en la descripción detallada que sigue por medio de los ejemplos no limitantes de realizaciones ejemplares de la presente invención, en los que:

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

DEFINICIONES

Al describir y reivindicar la presente invención, se usará la siguiente terminología.

La expresión “agente de acoplamiento”, como se usa aquí, incluye un agente capaz de establecer una conexión química y/o física suficiente entre la carga y el elastómero. Tales agentes de acoplamiento tienen grupos funcionales capaces de unirse física y/o químicamente con la carga, por ejemplo entre un átomo de silicio del agente de acoplamiento y los grupos de la superficie hidroxílicos (OH) de la carga (por ejemplo, silanos de la superficie, en el caso de sílice); y, por ejemplo, átomos de azufre que son capaces de unirse física y/o químicamente con el elastómero.

El término “carga”, como se usa aquí, incluye una sustancia que se añade al elastómero para extender el elastómero o para reforzar la red elastomérica. Las cargas reforzantes son materiales cuyos módulos son mayores que el polímero orgánico de la composición elastomérica, y son capaces de absorber esfuerzo del polímero orgánico cuando el elastómero se somete a tensión. Las cargas incluyen fibras, partículas, estructuras con forma de lámina, y pueden estar compuestas de materiales inorgánicos, compuestos de organosilicio, tales como, a título de ejemplo no limitante, silanos, siliconas, y polisiloxanos, e intermedios que comprenden monómeros y aditivos reactivos que tienen un átomo de silicio, y cualquier otra molécula, oligómero, polímero, o interpolímero que contenga un átomo de silicio y un átomo de carbono, silicatos, sílice, arcillas, materiales cerámicos, carbono, polímeros orgánicos, tierra de diatomeas. La carga de la presente invención puede ser esencialmente inerte al silano con el que se mezcla, o puede ser reactivo con él.

La expresión “carga en partículas” o “composición en partículas”, como se usa aquí, incluye una partícula o agrupamiento de partículas para formar agregados o aglomerados, incluyendo carga o partículas de refuerzo, incluyendo sin limitación aquellas que contienen o están hechas de moléculas orgánicas, oligómeros, y/o polímeros, por ejemplo resinas de poli(éter arilénico), o carga o partícula de refuerzo funcionalizada. El término funcionalizada pretende incluir cualesquiera partículas tratadas con una molécula orgánica, polímero, oligómero, o de 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 reactivo con él.

El término “soporte”, como se usa aquí, incluye una carga porosa o de superficie específica elevada que tiene una capacidad de adsorción o absorción elevada y es capaz de soportar hasta 75 por ciento de silano líquido mientras que mantiene sus propiedades de libre circulación y sequedad. La carga soporte de la presente invención es esencialmente inerte al silano, y es capaz de liberar o desabsorber el silano líquido cuando se añade a la composición elastomérica.

El término “preformada”, como se usa aquí, se debe entender que incluye una composición de carga que se prepara antes de su adición a un caucho o mezcla de cauchos.

El término “caucho” incluye elastómeros naturales o sintéticos, incluyendo cauchos de poliisopreno, cauchos de poliisobutileno, cauchos de polibutadieno y cauchos de estireno-butadieno.

La expresión “composiciones de neumático” incluye aquellas composiciones útiles para la fabricación de neumáticos o componentes de neumático, e incluye composiciones de caucho que incluyen al menos un caucho, un silano o una composición de carga que fluye libremente que contiene, o deriva de, 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 ya sea solos o en combinación. 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 puede estar presente, pero no necesita estarlo, en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de la que 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 son vulcanizables para formar un compuesto de componente de neumático. Los compuestos de componente de neumático pueden tener una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95, y una temperatura de transición vítrea T_g (E''_{max}) no menor que -80°C y no mayor que 0°C . La dureza Shore A se mide según DIN 53505. La temperatura de transición vítrea T_g (E''_{max}) se mide según DIN 53513, con un barrido específico de temperatura de -80°C a $+80^\circ\text{C}$ y una compresión específica de $10 \pm 0,2\%$ a 10 Hz.

DESCRIPCIONES DETALLADAS DE LA PRESENTE INVENCION

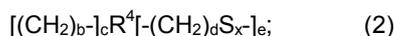
La composición de carga que fluye libremente de la presente invención es una composición de carga que fluye libremente preformada para uso en una composición de neumático, que comprende:

- a) una carga;
- b) un primer silano que es un polisulfuro con núcleo cíclico silado de la fórmula general

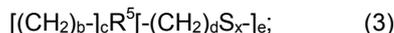


en la que cada caso de G^1 se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada cíclica

polivalente o heterocarbonada cíclica polivalente que tiene de 1 a alrededor de 30 átomos de carbono y que contiene un grupo polisulfuro representado por la Fórmula (2)



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



10 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 no se limita a, sililo ($-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$), alcoxi ($-\text{OR}^6$), hidrógeno, ácido carboxílico ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$), éster ($-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^6$), en el 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, y similar;

15 cada caso de R^2 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;

20 cada caso de R^4 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado cíclico 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 y policíclicos en los que se han sustituido $a + c + e - 1$ hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de $a + c + e$;

25 cada caso de R^5 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado cíclico 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 cíclicos y policíclicos en los que se han sustituido $c + e - 1$ hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de $c + e$;

30 cada caso de X^1 se selecciona independientemente de $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^6$, y $\text{R}^6\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, 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, los miembros enunciados anteriormente para R^6 , los miembros enunciados anteriormente para X^1 , y grupos que contienen $-\text{OSi}$ que resultan de la condensación de silanoles;

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

c) un segundo silano que tiene la fórmula general



40 en la que:

45 cada caso de R^1 y R^3 se elige 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 sililo ($-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$), en el que X^1 se selecciona independientemente de $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^6$, y $\text{R}^6\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, 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, y X^2 y X^3 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, R^6 , X^1 , y grupos que contienen $-\text{OSi}$ que resultan de la condensación de silanoles.

50 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 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 hidrocarbano 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 ($-NH_2$), y oxo ($=O$), y similares.

- 5 De este modo, R^4 y R^5 incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos polivalentes cíclicos, y/o policíclicos, que pueden estar sustituidos con grupos alquilo, alqueno, alquino, arilo y/o aralquilo; heterocarburos polivalentes cíclicos, y/o policíclicos, que contienen opcionalmente la funcionalidad éter vía átomos de oxígeno, cada uno de los cuales está unido a dos átomos de carbono separados, funcionalidad de polisulfuro, en la que el grupo polisulfuro ($-S_x-$) 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); hidrocarburos aromáticos; y arenos derivados mediante sustitución de los aromáticos mencionados anteriormente con grupos alquilo, alqueno, alquino, arilo y/o aralquilo de cadena lineal o ramificada.

- 15 Como se usa aquí, "alquilo" incluye grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos; "alqueno" incluye cualquier grupo alqueno, 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 "alquino" incluye cualquier grupo alquino 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 alquenos incluyen, pero no se limitan a, vinilo, propeno, alilo, metalilo, etilideno-norbornano, etilideno-norbornilo, etilideno-norborneno, y etilideno-norbornenilo. Algunos ejemplos de alquinos incluyen, pero no se limitan a, acetileno, propargilo, y metilacetileno.

- 25 Como se usa aquí, "arilo" incluye cualquier hidrocarburo 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 fenilo, y algunos ejemplos de arenilos incluyen, pero no se limitan a, tolo y xililo.

- 30 Como se usa aquí, "alquilo cíclico", "alqueno cíclico", y "alquino cíclico" también incluyen estructuras bicíclicas, tricíclicas, y cíclicas superiores, así como las estructuras cíclicas mencionadas anteriormente sustituidas adicionalmente con grupos alquilo, alqueno, y/o alquino. Los ejemplos representativos incluyen, pero no se limitan a, norbornilo, norbornenilo, etilnorbornilo, etilnorbornenilo, ciclohexilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, ciclohexilciclohexilo, y ciclohexilciclohexenilo, y similares.

- 35 Los ejemplos representativos de X^1 incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, fenoxi, benciloxi, hidroxilo, 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, y similares.

- 40 Los ejemplos representativos de R^1 , R^2 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 ciclohexano, mediante pérdida de dos átomos de hidrógeno; las estructuras derivables de limoneno, $-CH_2CH(4\text{-metil-1-C}_6\text{H}_9\text{-})CH_3$, 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 $-CH_2CH_2(\text{vinilC}_6\text{H}_9)CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH_2(\text{vinilC}_6\text{H}_9)CH(CH_3)-$, 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 $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$, $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH(CH_3)-$, -

$\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)]\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}-$
 $(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$, y $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]-$; y cualquiera de las estructuras
 5 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}-$
 $\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, y $-$
 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$.

Los ejemplos representativos de G^1 incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de divinilbenceno, tales
 como $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$, en las que la notación C_6H_4
 10 representa un anillo bencénico disustituido y C_6H_3- representa un anillo trisustituido; cualesquiera estructuras
 derivables de trivinilciclohexano, tales como $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$, y $(-$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{vinilC}_6\text{H}_9)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$, y
 $\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_3$, $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2-]_2$, y $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-][\text{CH}_2\text{CH}_2-]$, en las que la notación C_6H_9
 representa cualquier isómero del anillo ciclohexánico trisustituido.

Los ejemplos representativos de G^2 incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de divinilbenceno, tales
 como $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$, en
 las que la notación C_6H_4 representa un anillo bencénico disustituido y C_6H_3- representa un anillo trisustituido;
 cualquiera de las estructuras derivables de trivinilciclohexano, tales como $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(-$
 15 $\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}-)$
 $(\text{vinilC}_6\text{H}_9)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_2$, $\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2-]_3$, $-\text{CH}_2(\text{CH}-)$
 $\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2-]_2$, y $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-][\text{CH}_2\text{CH}_2-]$, en las que la notación C_6H_9 representa cualquier isómero
 del anillo ciclohexánico trisustituido.

Los ejemplos representativos de polisulfurosilanos con núcleo cíclico silado de la presente invención incluyen, pero
 no se limitan a, cualquiera de los isómeros de 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-
 25 tetratianonil)ciclohexano; 1-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-2,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 2-(6-
 trietoxisilil-3-tiahexil)-1,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 4-(1-metil-5-trietoxisilil-2-tiapentil)-1,2-bis-
 (1-metil-8-trietoxisilil-2,3,4,5-tetratiaoctil)ciclohexano; 4-(5-trietoxisilil-3-tiapentil)-1,2-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5,6-
 tetratiaoctil)ciclohexano; 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 4-(6-trietoxisilil-3-
 30 tiahexil)-1,2-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(12-trietoxisilil-3,4,5,6-
 tetratidodecil)ciclohexano; 1-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-2,4-bis-(11-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianodecil)ciclohexano; 4-(3-
 trietoxisilil-1-tiapropil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6,7-pentatitridecil)ciclohexano; 4-(6-dietoximetilsilil-3-tiahexil)-1,2-
 bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 4-(4-trietoxisilil-2-tiabutil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-
 tetratianonil)ciclohexano; 4-(7-trietoxisilil-3-tiaheptil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5-tritianoil)ciclohexano; 4-(5-trietoxisilil-
 35 2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)benzeno; 4-(5-trietoxisilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5-
 tritianoil)benzeno; 4-(5-trietoxisilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4-ditianoil)benzeno; tetrasulfuro de bis-2-[4-(3-
 trietoxisilil-2-tiapropil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo; trisulfuro de bis-2-[4-(3-trietoxisilil-1-
 40 tiapropil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo; disulfuro de bis-2-[4-(3-trietoxisilil-1-tiapropil)-3-(7-
 trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo; tetrasulfuro de bis-2-[4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5-
 tritianoil)fenil]etilo; tetrasulfuro de bis-2-[4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5-tritianoil)natil]etilo; trisulfuro
 de bis-2-[4-(4-dietoximetilsilil-2-tiabutil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)fenil]etilo; disulfuro de bis-2-[4-(1-metil-5-
 trietoxisilil-2-tiapentil)-3-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)cicloheptil]etilo; disulfuro de bis-2-[4-(4-trietoxisilil-2-tiabutil)-3-(7-
 trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclooctil]etilo; disulfuro de bis-2-[4-(4-trietoxisilil-2-tiabutil)-3-(7-trietoxisilil-3,4-
 45 ditiaheptil)ciclododecil]etilo; 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 2-(6-
 trietoxisilil-3-tiahexil)-1,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 1-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-2,4-bis-(9-
 trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano;
 2-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,4-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 1-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-2,4-bis-(7-
 trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; y sus mezclas.

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
 50 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alqueno, alquino, arilo o aralquilo de cadena lineal y ramificada 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 ($-\text{SiX}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$); cada caso de R^2 es un grupo hidrocarbonado de cadena lineal
 representado por $-(\text{CH}_2)_f-$, en el que f es un número entero de alrededor de 0 a alrededor de 5; cada caso de R^4 se
 escoge independientemente de un fragmento hidrocarbonado cíclico polivalente de 5 a alrededor de 12 átomos de
 55 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 5 a alrededor de 12 átomos de carbono que se obtuvo mediante
 sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de $c + e$, e incluye grupos alquilo, alqueno, alquino, arilo y
 aralquilo de cadena lineal y ramificada en los que se han sustituido $c + e - 1$ hidrógenos; cada caso de X^1 se escoge
 60 independientemente de cualquiera de los f grupos hidrolizables seleccionados de $-\text{OH}$ y $-\text{OR}^6$, en el que R^6 es
 cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo,

alqueno, arilo o aralquilo de cadena lineal o ramificada; cada caso de X^2 y X^3 se escoge independientemente de R^6 como se define para esta realización, y 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 5; 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 6.

Según otra realización de la presente invención, 30 a 99 por ciento en peso del polisulfuro con núcleo silado de la composición de carga 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)



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, alqueno, alquino, arilo o aralquilo de cadena lineal y ramificada, en los que un átomo de hidrógeno se sustituyó por un grupo sililo, $(-SiX^1X^2X^3)$, 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, alqueno, arilo o aralquilo de cadena lineal o ramificada, y X^2 y X^3 se toman independientemente de hidrógeno, R^6 como se define para esta realización, cualquiera de X^1 como se define anteriormente, y grupos que contienen $-OSi$ que resultan de la condensación de silanoles. Esta mezcla del polisulfuro con núcleo silado de Fórmula (1) y los otros silanos de Fórmula (4) corresponde a una relación en peso de alrededor de 0,43 a 99. En otra realización, la mezcla del polisulfuro con núcleo silado de Fórmula (1) y los otros silanos de Fórmula (4) está en una relación en peso de alrededor de 1 a 19.

Los ejemplos representativos de este silano descrito 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-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 más aún las interacciones estéricas, 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 estructuras anulares de átomos de carbono secundarios y terciarios, 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.

El uso de un grupo sulfuro para unir el grupo silícico al núcleo, $-S-R^2SiX^1X^2X^3$, proporciona una manera conveniente y efectiva desde el punto de vista del coste para enlazar el grupo silícico al núcleo. El grupo sulfuro es menos reactivo que los grupos polisulfuro de la presente invención, y por lo tanto es menos probable que se rompa durante el curado de los cauchos que contienen los polisulfuros con núcleos cíclicos silados. El enlazamiento del sulfuro del grupo silícico al núcleo también hace más fácil sintetizar moléculas con diferentes longitudes del R^2 con relación a R^1 y R^3 , y por lo tanto optimizar la estructura química de los polisulfuros con núcleos cíclicos silados para lograr un enlace entre la carga inorgánica, tal como sílice, y el caucho.

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

Las cargas de la presente invención se pueden usar como soportes para silanos líquidos y cargas reforzantes para elastómeros, en los que el polisulfuro con núcleo silado es capaz de reaccionar o enlazarse con la superficie de los elastómeros. Las cargas que se usan como soporte no deberían ser reactivas con el polisulfuro con núcleo silado. La naturaleza no reactiva de las cargas se demuestra mediante la capacidad del polisulfuro con núcleo silado para ser extraído en más de 50 por ciento del silano cargado usando un disolvente orgánico. El procedimiento de extracción se da en la patente U.S. 6.005.027. Los soportes incluyen, pero no se limitan a, polímeros orgánicos porosos, negro de humo, tierra de diatomeas, y sílices que se caracterizan por un diferencial relativamente bajo de menos de 1,3 entre la absorbancia infrarroja a 3502 cm^{-2} de la sílice cuando se toma a 105°C y cuando se toma a 500°C , como se describe en la patente U.S. 6.005.027. En una realización, la cantidad de polisulfuro con núcleo

silado y, opcionalmente, los otros silanos de Fórmula (4) que se pueden cargar en el soporte está entre 0,1 y 70 por ciento en peso. En otra realización, el polisulfuro con núcleo silado y, opcionalmente, los otros silanos de Fórmula (4) se pueden cargar en el soporte a concentraciones entre 10 y 50 por ciento en peso. En todavía otra realización, la carga es una carga en partículas.

5 Las cargas reforzantes útiles en la presente invención incluyen cargas en las que los silanos son reactivos con la superficie de la carga. Los ejemplos representativos de las cargas incluyen, pero no se limitan a, cargas inorgánicas, cargas silíceas, óxidos metálicos tales como sílice (pirógena y/o precipitada), titanio, aluminosilicato y alúmina, arcillas y talco, y similares. La sílice precipitada, en partículas, es útil para tal fin, particularmente cuando la sílice tiene silanoles en la superficie reactivos. En una realización de la presente invención, se utiliza una combinación de
10 0,1 a 20 por ciento de polisulfuro con núcleo silado, y opcionalmente los otros silanos de Fórmula (4), y 80 a 99,9 por ciento de sílice u otras cargas reforzantes para reforzar diversos productos de caucho, incluyendo bandas de rodadura para neumáticos. En otra realización, una carga comprende de alrededor de 0,5 a alrededor de 10 por ciento de polisulfuro con núcleo silado de Fórmula (1), y opcionalmente un segundo silano de Fórmula (4), y alrededor de 90 a alrededor de 99,5 por ciento en peso de carga en partículas. En otra realización de la presente
15 invención, se puede usar alúmina sola con el polisulfuro con núcleo silado, o en combinación con sílice y el polisulfuro con núcleo silado. El término alúmina se puede describir aquí como óxido de aluminio, o Al_2O_3 . En una realización adicional de la presente invención, las cargas pueden estar en forma hidratada.

El área superficial de porosidad con mercurio es la superficie específica determinada mediante porosimetría con mercurio. Usando este método, el mercurio penetra en los poros de la muestra después de un tratamiento térmico
20 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 105°C 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. Para tal evaluación, se puede usar un porosímetro CARLO-ERBA Porosimeter 2000. La superficie específica
25 media de porosidad con mercurio para la sílice debería estar en el intervalo de alrededor de 100 a alrededor de 300 m^2/g .

La distribución de tamaños de poros para la sílice, alúmina y aluminosilicato según tal evaluación de la porosidad con mercurio se considera aquí que es tal que cinco por ciento o menos de sus poros tienen un diámetro menor que
30 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.

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
35 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 HUBERSIL
40 8745.

En una realización de la invención, las composiciones de carga pueden utilizar polisulfuro con núcleo cíclico silado con cargas tales como sílice, alúmina y/o aluminosilicatos en combinación con pigmentos reforzantes de negro de humo. En otra realización de la invención, las composiciones de carga pueden comprender una mezcla de cargas en
45 partículas 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, y 0,1 a alrededor de 19 por ciento en peso de polisulfuro con núcleo cíclico silado, en la que el negro de humo tiene un valor de CTAB en un intervalo de alrededor de 80 a alrededor de 150. En todavía otra realización de la invención, es deseable usar una relación en peso de cargas silíceas a negro de humo de al menos alrededor de 3 a 1. En todavía otra realización, una relación en peso de cargas silíceas a negro de humo de al menos alrededor de 10 a 1. En todavía otra realización de la presente invención, la relación en
50 peso de cargas silíceas a negro de humo puede estar en el intervalo de 3 a 1 a alrededor de 30 a 1.

En una realización de la invención, la carga puede comprender de alrededor de 60 a alrededor de 95 por ciento en peso de sílice, alúmina y/o aluminosilicato, y, correspondientemente, alrededor de 40 a alrededor de 5 por ciento en peso de negro de humo y de alrededor de 0,1 a 20 por ciento en peso de polisulfuro con núcleo cíclico silado de la presente invención, y opcionalmente un segundo silano, con la condición de que la mezcla de los componentes
55 sumen 100 por cien. La carga silícea y el negro de humo se pueden mezclar previamente, o se pueden mezclar juntos en la fabricación del caucho vulcanizado.

La carga puede ser esencialmente inerte para el 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

superficial hidroxílica metálica, por ejemplo sílices y otras partículas silíceas que poseen funcionalidad de silanol en la superficie.

Según todavía otra realización de la presente invención, se proporciona una composición de caucho, tal como para uso en neumáticos, que comprende:

- 5 (a) un componente de caucho;
- (b) una composición de carga que fluye libremente con un polisulfuro con núcleo cíclico silado de Fórmula (1);
- (c) y, opcionalmente, un segundo silano, tal como los silanos según la Fórmula (4).

10 El polisulfurosilano o polisulfurosilanos con núcleo cíclico silado, y opcionalmente otros agentes de acoplamiento de silano, se pueden premezclar o hacer reaccionar previamente con las partículas de la carga antes de la adición a la mezcla de caucho, o se pueden añadir a una mezcla de caucho durante el procesamiento del caucho y la carga, o las etapas de mezclado. Si los polisulfurosilanos con núcleo cíclico silado y, opcionalmente, otros silanos y carga se añaden separadamente a la mezcla de caucho durante el mezclado del caucho y la carga, o la etapa de procesamiento, se considera que el polisulfurosilano o polisulfurosilanos con núcleo cíclico silado se combina entonces de una manera in situ con la carga.

15 De acuerdo con todavía otra realización de la presente invención, se proporciona una composición de caucho curado o no curado, tal como para uso en neumáticos, que comprende:

- (a) un componente de caucho;
- (b) una composición de carga que fluye libremente con un polisulfuro con núcleo cíclico silado de Fórmula (1);
- (c) opcionalmente, silanos, tales como silanos de Fórmula (4);
- 20 (d) agentes de curado; y
- (e) opcionalmente, otros aditivos.

25 Los cauchos útiles en las composiciones de carga de la presente invención incluyen cauchos vulcanizables con azufre, incluyendo homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados, y copolímeros de al menos un dieno conjugado y un compuesto vinil aromático. 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, incluyendo 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.

30 En una realización de la presente invención, el polímero para uso aquí es un caucho de estireno-butadieno preparado en disolución (SSBR). En otra realización de la invención, el SSBR preparado en disolución tiene típicamente un contenido de estireno unido en un intervalo de 5 a alrededor de 50 por ciento, y en otra realización alrededor de alrededor de 9 a alrededor de 36 por ciento. Según otra realización de la presente invención, el polímero se puede seleccionar del grupo que consiste en 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), y similares, y sus mezclas.

35 En una realización, la composición de caucho comprende al menos un elastómero o caucho a base de dieno. Los dienos conjugados adecuados incluyen, pero no se limitan a, isopreno y 1,3-butadieno; y los compuestos vinil aromáticos 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.

40 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 (35-50 por ciento de vinilo), caucho de polibutadieno con contenido

45 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

50 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.

5 La composición de caucho vulcanizado debería contener una cantidad suficiente de composición 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 composición de carga puede ser tan bajo como alrededor de 5 a
10 alrededor de 120 partes por cien partes de caucho (phr), o alrededor de 5 a alrededor de 100 pphr. En otra realización, el peso combinado de la composición de carga es de alrededor de 25 a alrededor de 85 phr, y en otra realización se utiliza como carga al menos una sílice precipitada. La sílice se puede caracterizar por tener una
15 superficie específica de BET, según se mide usando gas nitrógeno, en el intervalo de alrededor de 40 a alrededor de 600 m²/g. En una realización de la invención, la sílice tiene una superficie específica de BET en un intervalo de alrededor de 50 a alrededor de 300 m²/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
20 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.

20 Las composiciones de caucho de la presente invención se pueden preparar mezclando uno o más polisulfurosilanos con núcleo cíclico silado y opcionalmente otros silanos con el polímero orgánico antes, durante o después de la formación de la composición de la carga en el polímero orgánico. Los polisulfurosilanos con núcleo cíclico silado, y
25 opcionalmente otros silanos, también se pueden añadir antes o durante la formación de la composición de 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 cíclico silado presente en la combinación resultante debería ser
30 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. Todavía en otra realización, las cargas se pueden usar en cantidades que oscilan desde alrededor de 5 hasta alrededor de 120 phr, alrededor de 5 a alrededor de 100 phr, o alrededor de 25 a alrededor de 80 phr, y todavía en otra realización desde alrededor de 25 hasta alrededor de 110, o alrededor de 25 hasta
35 alrededor de 105.

30 En la práctica, los productos de caucho vulcanizado con azufre se preparan 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 mezclado mencionado anteriormente del caucho y diversos ingredientes, se mezclan típicamente exclusivo de azufre y aceleradores de
35 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 cargados con sílice) dos o más, etapa o etapas de mezclado termomecánico preparatorio en mezcladoras adecuadas. Tal mezclado preparatorio se denomina mezclado no productivo o etapas de mezclado no productivo. Tal mezclado preparatorio se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de alrededor de 140°C a
40 alrededor de 200°C, y para algunas composiciones a alrededor de 150°C a alrededor de 170°C. Posteriormente a tales etapas de mezclado preparatorio, en una etapa de mezclado final, algunas veces denominada como etapa de mezclado 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 50°C a
45 alrededor de 130°C a fin de evitar o retardar el curado prematuro del caucho curable con azufre, alguna vez 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 mezclado en molino intermedio del procedimiento, entre las diversas etapas de mezclado mencionadas anteriormente, por ejemplo hasta una temperatura de alrededor de 50°C 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 130°C y hasta alrededor de 200°C, 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
50 libres en la mezcla de caucho.

55 El mezclado 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 mezclado y curado.

60 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 cíclicos silados. Tal reacción se puede producir a una temperatura relativamente baja, tal como, por ejemplo, a alrededor de 120°C. La segunda reacción se considera

aquí que es la reacción que tiene lugar entre la porción que contiene azufre del polisulfurosilano con núcleo cíclico silado y el caucho vulcanizable con azufre a una temperatura más elevada, por ejemplo por encima de alrededor de 140°C.

5 Se puede usar otra fuente de azufre, por ejemplo en forma de azufre elemental, tal como, pero sin limitarse a, S₈. 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 140°C a alrededor de 190°C. 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 cíclico 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.

15 En una realización de la invención, la composición de caucho puede comprender por lo tanto alrededor de 100 partes en peso (phr) 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 100 phr, preferiblemente alrededor de 25 a 80 phr de al menos una carga, hasta alrededor de 5 phr de un agente de curado, y alrededor de 0,05 a alrededor de 25 phr de al menos un polisulfurosilano con núcleo cíclico silado como se describe en la presente invención.

20 En otra realización, la composición de 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 carga, y hasta alrededor de 20 partes en peso de al menos un polisulfurosilano con núcleo cíclico silado de la presente invención basado en el peso total de la composición de carga, incluyendo alrededor de 2 a alrededor de 20 partes en peso de al menos un polisulfurosilano con núcleo cíclico silado de la presente invención basado en el peso total de la composición de carga.

25 La composición de caucho se prepara mezclando primero caucho, carga y polisulfurosilano con núcleo cíclico silado, o caucho, carga pretratada con toda o una porción del polisulfurosilano con núcleo cíclico silado y cualquier polisulfurosilano con núcleo cíclico silado que quede, en una primera etapa de mezclado termomecánico a una temperatura de alrededor de 140°C a alrededor de 200°C durante alrededor de 2 a alrededor de 20 minutos. Las cargas se pueden pretratar con todo o una porción del polisulfurosilano con núcleo cíclico silado y cualquier polisulfurosilano con núcleo cíclico silado que quede, en una primera etapa de mezclado termomecánico a una temperatura de alrededor de 140°C a alrededor de 200°C durante alrededor de 4 a 15 minutos. Opcionalmente, el agente de curado se añade entonces en otra etapa de mezclado termomecánico a una temperatura de alrededor de 50°C, y se mezcla durante alrededor de 1 a alrededor de 30 minutos. La temperatura se calienta entonces nuevamente hasta entre alrededor de 139°C y alrededor de 200°C, y el curado se logra en alrededor de 5 a alrededor de 60 minutos.

35 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 130°C a alrededor de 200°C.

40 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 lo están las cantidades requeridas de tales aditivos conocidos por un experto de pericia en la técnica.

50 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 mezclado 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 mezclado 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-oxidietilbenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiourea, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, zinc-2-mercaptotoluimidazol, ditiobis(N-metilpiperazina), ditiobis(N-beta-hidroxiethylpiperazina) 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 dipentametiltiuram, 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 una 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 comprenden 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. 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.

Composiciones preferidas incluyen aquellas composiciones útiles para la fabricación de neumáticos o componentes de neumático, incluyendo neumáticos para vehículos, e incluyen composiciones de caucho que incluyen al menos un caucho vulcanizable y al menos una carga preformada. Las cargas incluidas en las cargas preformadas pueden incluir, a título de ejemplo no limitante, negros de humo, sílices, cargas a base de silicio, y óxidos metálicos presentes ya sea 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 puede estar presente, pero no necesita estarlo, en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de la que 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 son vulcanizables para formar un compuesto de componente de neumático. Los compuestos de componente de neumático pueden tener una dureza Shore A no menor que 40 y no mayor que 95, y una temperatura de transición vítrea T_g (E''_{max}) no menor que -80°C y no mayor que 0°C . La dureza Shore A se mide según DIN 53505. La temperatura de transición vítrea T_g (E''_{max}) se mide según DIN 53513, con un barrido específico de temperatura de -80°C a $+80^{\circ}\text{C}$ y una compresión específica de $10 \pm 0,2\%$ 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 (SBR) al azar, 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.

5 EJEMPLOS

Los ejemplos presentados más abajo demuestran ventajas significativas de los polisulfuros con núcleo cíclico silado descritos aquí con relación a aquellos de la técnica actualmente en práctica, y su comportamiento como agentes de acoplamiento en caucho cargado con sílice.

Ejemplo 1

10 Preparación de mezcla de (6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano, oligómeros relacionados y bis-(3-trietoxisililpropil)polisulfuro.

Este ejemplo ilustra la preparación de un disulfuro con núcleo cíclico silado a partir de un núcleo que contiene tres grupos vinilo a través de la formación de un tioacetatosilano intermedio. El tris-(4-oxo-3-tiapentil)ciclohexano se preparó mediante la reacción de ácido tioacético con trivinilciclohexano. 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 (779
15 gramos, 4,8 moles) y peróxido de t-butilo (8,0 gramos, 0,055 moles). Se añadió ácido tioacético recientemente destilado (1297 gramos, 16,8 moles) por medio de un embudo de adición, durante un período de 30 minutos. La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente hasta 59°C. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, se añadió peróxido de t-butilo (25,3 gramos, 0,173 moles) en dos incrementos, y la mezcla de reacción se calentó toda la noche a 75°C. Después de enfriar hasta 42°C, se burbujeó aire en la mezcla de reacción, y se observó exotermia. La mezcla se agitó toda la noche a 75°C, y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo con corriente de vapor para eliminar cualquier especie de bajo punto de ebullición, a presión reducida y una temperatura máxima de 135°C, para dar el producto final (1.866 gramos, 4,77
20 moles). El rendimiento fue 99 por ciento.

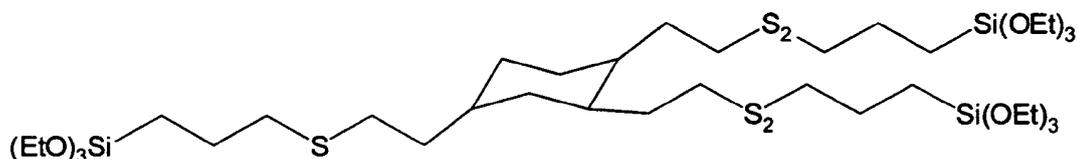
El 1,2,4-tris-(2-mercaptoetil)ciclohexano se preparó eliminando el grupo acilo. En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 5 l, equipado con una barra de agitación magnética, una sonda/controlador de la temperatura, un manto calefactor, un embudo de adición, una cabeza de destilación y un condensador, y una entrada de nitrógeno, se cargaron tris-(4-oxo-3-tiapentil)ciclohexano (1.866 gramos, 4,77 moles), y etanol absoluto (1.219 gramos, 26,5
30 moles). Se añadió etóxido sódico en etanol (99 gramos de etóxido sódico al 21%, adquirido de Aldrich Chemical) en cinco incrementos. La mezcla de reacción se calentó, y el etanol y acetato de etilo se eliminaron. Se añadió etanol (785 gramos), y el acetato de etilo y el etanol se destilaron de la mezcla a presión atmosférica. Se añadió etanol (1.022 gramos) a la mezcla, y el acetato de etilo, el etanol y los componentes de bajo punto de ebullición se destilaron de la mezcla a presión reducida a 73°C. El intermedio mercaptánico (1.161 gramos, 4,5 moles) se usó en la siguiente etapa para la síntesis. El rendimiento fue 93 por ciento.

El bis-(2-mercaptoetil)(6-trietilsilil-3-tia-1-hexil)ciclohexano se preparó mediante reacción del intermedio trimercaptánico con 3-cloropropiltriétoxosilano. 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, un condensador, una entrada de aire y un depurador de hidróxido de sodio se cargaron 1,2,4-tris-(2-
40 mercaptoetil)ciclohexano (450 gramos, 1,7 moles). Se añadió etóxido sódico en etanol (421 gramos de etóxido sódico al 21%, adquirido de Aldrich Chemical) durante dos horas. Se añadió lentamente 3-cloro-propiltriétoxosilano (410 gramos, 1,7 moles) durante un período de 2 horas, y después se calentó a reflujo durante 14 horas. Se añadió una alícuota adicional de 3-cloropropiltriétoxosilano (42,5 gramos, 0,18 moles), se calentó durante 2,5 horas a 79°C, se enfrió, y después se filtró. El producto bruto se destiló a presión reducida. La fracción que hirvió entre 191 y
45 215°C se recogió (343 gramos, 0,73 moles) y se usó en la siguiente etapa de la síntesis. El rendimiento del producto fue 43 por ciento.

El producto, (6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano, se preparó haciendo reaccionar con azufre y 3-cloropropiltriétoxosilano el intermedio dimercaptánico silado. 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 bis-(2-mercaptoetil)(6-trietilsilil-3-tia-1-hexil)ciclohexano (326 gramos, 0,7 moles), etóxido sódico en etanol (451 gramos de etóxido sódico al 21%, adquirido de Aldrich Chemical), polvo de azufre (45 gramos, 1,4 moles) y etanol absoluto (352 gramos), y se puso a reflujo durante 3 horas. Se añadió 3-cloropropiltriétoxosilano (336 gramos, 1,4 moles), se puso a reflujo durante 72 horas, se enfrió y se filtró usando un filtro de vidrio frito con un tamaño de
50 poros de 25 – 50 micrómetros. Los sólidos se lavaron con tolueno, las capas orgánicas se combinaron y se extrajeron con corriente de vapor para eliminar los ligeros. El producto final (635 gramos, 0,7 moles) se analizó mediante HPLC. El cromatograma, mostrado en la Figura 1, indicó una mezcla de productos monómeros y

oligómeros.

Un isómero de (6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano tiene la siguiente estructura:



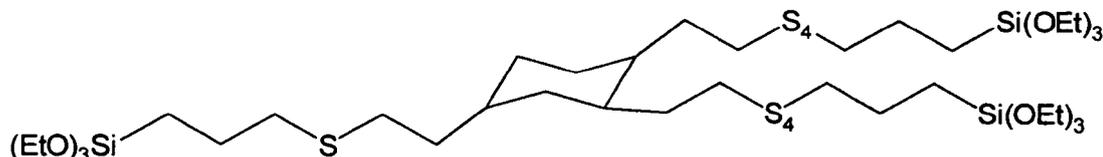
Ejemplo 2

- 5 Preparación de mezcla de (6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano, oligómeros relacionados y bis-(3-trietoxisililpropil)polisulfuro.

El intermedio dimercaptano silánico, (6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)-bis-(2-mercaptoetil)ciclohexano, se preparó mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

- 10 El producto, mezcla de (6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano, oligómeros relacionados y bis-(3-trietoxisililpropil)polisulfuro, se preparó haciendo reaccionar el dimercaptano silano con base, azufre y 3-cloropropiltrióxido de silano. En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 2 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 bis-(2-mercaptoetil)(6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)ciclohexano (249,7 gramos, 0,53 moles), etóxido sódico en etanol (345,2 gramos de etóxido sódico al 21%, adquirido de Aldrich Chemical), polvo de azufre (102,5 gramos, 3,2 moles) y etanol absoluto (250 gramos), y se puso a reflujo durante 24 horas. Se añadió 3-cloropropiltrióxido de silano (256,5 gramos, 1,07 moles), se puso a reflujo durante 72 horas, se enfrió y entonces se filtró usando un filtro de asbestocel de 3,5 micrómetros. El producto final (487,4 gramos, 0,47 moles, rendimiento de 88 por ciento) se analizó mediante HPLC. El cromatograma indicó una mezcla de productos.

- 20 Un isómero de (6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano tiene la siguiente estructura:



Ejemplo Comparativo A-C, Ejemplos 3-5

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

- 25 Se usó 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 (1.690 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 71°C. 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 mezclaron a la fuerza durante 60 segundos. La garganta de la mezcladora se llenó de polvo y los ingredientes se mezclaron forzadamente hasta que la temperatura alcanzó 149°C. 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 157°C. El caucho se vació (se eliminó de la mezcladora), se formó una lámina en una laminadora ajustada a alrededor de 85°C a 88°C, y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

- 40 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 71°C, 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 149°C, y después la velocidad de la mezcladora se redujo hasta 32 rpm y el caucho se mezcló durante 3 minutos y 20 segundos a temperaturas entre 152°C y 157°C. Después de mezclar, el caucho se vació (se retiró de la mezcladora), se formó una lámina en una laminadora ajustada a alrededor de 85°C a 88°C, y después se dejó enfriar hasta la

temperatura ambiente.

5 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 48°C y 52°C. 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 160°C durante 20 minutos. Los polisulfuros con núcleos cíclicos silados de los Ejemplos 1 y 2 se formularon en la formulación de banda de rodadura de neumático según el procedimiento anterior, y su comportamiento se comparó con el comportamiento de los silanos que estaban en práctica en la técnica anterior, disulfuro de bis-(3-trietoxisilil-1-propilo) (TESPD), tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisilil-1-propilo) (TESPT), y 1,2,4-tris-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano (TESHC), Ejemplos Comparativos A-C. 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 DIN 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.

TESPD = disulfuro de bis-(3-trietoxi-sililpropilo)

TESPT = tetrasulfuro de bis-(3-trietoxi-sililpropilo),

TESHC = 1,2,4-tris-(6-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano

15

Tabla 1

Número de ejemplo		Ej. comp. A	Ej. comp. B	Ej. comp. C	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Ingredientes	Unidades						
Mezcla madre							
SMR-10, caucho natural	phr	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
Buna VSL 5025-1, sSBR ext. con aceite	phr	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
Ultrasil VN3 GR, sílice	phr	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
Erucical H102, aceite de colza	phr	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

ES 2 373 344 T3

TMQ	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Cera mejorada a prueba de radiación solar	phr	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
Industrene R. ácido esteárico	phr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Aktioplast ST, dispersante	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Silano TESP	phr	6,00					
Silano TESPT	phr		6,80				
Silano TESH							
Silano, Ejemplo 1	phr				7,90		
Silano, Ejemplo 2	phr					6	9
Catalizadores							
Naugex MBT	phr	0,10					
CBS	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Difenilguanidina	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Azufre Rubbermakers 167	phr	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
Propiedades del caucho							
Propiedades de Mooney							
Viscosidad a 100°C, ML 1-4	unidades mooney	70	75	67	68	68,2	68,7
MV a 135°C MS1+	unidades mooney	32,4	37	30	34,6	33,2	34,5
Carbonización a 135°C, MS1+t ₃	min.	14,2	8,1	13,2	7,3	8,1	5
Curado a 135°C MS1+t ₁₈	min.	18,5	13,3	17,1	11,3	13,3	9,5
Propiedades del réómetro (ODR), 1° arco a 149°C							
M _L	dN-m	8,9	10,1	8,4	8,6	8,6	9,1
M _H	dN-m	34,9	38,9	38,5	35,9	32,9	37,9
t ₉₀	Min.	18	17,1	14,5	11,5	17,4	13,5
Propiedades físicas, curado a t₉₀ a 149°C							
Durómetro Shore "A"	shore A	66	69	68	66	66	69

Módulo al 100%	MPa	2,35	2,8	2,56	2,72	2,38	2,89
Módulo al 300%	MPa	8,54	10,88	9,06	11,42	9,79	12,32
Índice de refuerzo		3,63	3,88	3,54	4,2	4,11	4,26
Tracción	MPa	18,95	18,19	16,97	21,57	22,36	22,13
Alargamiento	%	582	448	492	505	590	500
Abrasión (DIN)	mm ³	144	145	158	132	138	135
Propiedades dinámicas en estado curado, 60°C, cizallamiento simple sin linealidad (0-10%)							
G' _{inicial}	MPa	8,1	7,7	9	4,7	6,91	6,2
ΔG'	MPa	5,8	5,2	6,5	2,65	4,65	3,87
G'' _{max}	MPa	1	0,91	1,07	0,53	0,786	0,66
tanδ _{max}		0,243	0,228	0,243	0,186	0,206	0,189

5 La Tabla 1, que enuncia los Ejemplos Comparativos A-C y los Ejemplos 3-5, presenta los parámetros de comportamiento de polisulfuro con núcleo cíclico silado de la presente invención, disulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis-(3-trietoxi-sililpropilo) y 1,2,4-tris-(6-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano. Las propiedades físicas del caucho compuesto con polisulfuros con núcleos cíclicos silados procedentes de los Ejemplos 1 y 2 son consistente y sustancialmente superiores a los silanos de control.

10 El polisulfuro con núcleo cíclico silado de la presente invención proporciona un comportamiento superior 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. El mejor índice de refuerzo se traduce en mejoras de comportamiento para las composiciones elastoméricas y artículos fabricados a partir de estos elastómeros.

Ejemplo 6

Se vertió sílice Zeosil 1165 MP, de Rhone-Poulenc de Lyon, Francia (50 gramos), con las siguientes propiedades:

Característica	Valor
Superficie específica BET	180 m ² /g
Superficie específica CTAB	160 m ² /g
Adsorción de DOP	270 ml/100 gramos
Pérdida de agua a 105°C	6%
Pérdida en la ignición a 1000°C	10,5%
SiO ₂	98,5%
Al ₂ O ₃	0,4%
pH	6,5

15 en un tarro de boca ancha de 1 litro. El tarro abierto se colocó en un horno ventilado a 105°C, y se dejó secar durante 4 horas. El diferencial de absorción infrarroja es 1,12. A la sílice caliente se añadió el polisulfuro con núcleo cíclico silado del Ejemplo 2 (50 gramos), en una porción, y el tarro se cerró y se agitó manualmente durante 30 segundos. El compuesto resultante es un sólido seco que fluye libremente, que no se pega a las paredes del recipiente.

20 El ensayo de extracción se llevó a cabo en un aparato de extracción Soxhlet de 100 ml equipado con un matraz de fondo redondo de 250. La mezcla de polisulfuro con núcleo silado y sílice (30 gramos) se colocó en un cartucho de papel, y se colocó en el matraz acetona de grado analítico seca. El ensayo de extracción se llevó a cabo en 2 horas desde el comienzo del reflujo. El matraz se calentó con un mato calefactor hasta 88°C. El cartucho se secó en un

horno a prueba de explosiones, a 110° hasta peso constante. La pérdida de peso se calculó como porcentaje de silano extraíble.

La mezcla del polisulfuro con núcleo cíclico silado del Ejemplo 2 y sílice es un ejemplo de sílice usada como un soporte

5 **Ejemplo 7**

Se vertió sílice Zeosil 1165 MP, de Rhone-Poulenc de Lyon, Francia (50 gramos), con las siguientes propiedades:

Característica	Valor
Superficie específica BET	180 m ² /g
Superficie específica CTAB	160 m ² /g
Adsorción de DOP	270 ml/100 gramos
Pérdida de agua a 105°C	6%
Pérdida en la ignición a 1000°C	10,5%
SiO ₂	98,5%
Al ₂ O ₃	0,4%
pH	6,5

10 en un tarro de boca ancha de 1 litro. A la sílice se añadió el polisulfuro con núcleo cíclico silado del Ejemplo 2 (3,5 gramos), en una porción, y el tarro se cerró y se agitó manualmente durante 10 minutos. El tarro se abrió, y el polisulfuro con núcleo cíclico silado y la sílice se calentaron hasta 140°C durante 1 hora usando un manto calefactor, y se agitaron vigorosamente usando una mezcladora mecánica y un eje de agitación metálico. El calentamiento de la sílice está destinado a provocar la reacción del polisulfuro con núcleo cíclico silado con la sílice, y eliminar el etanol que se forma. El compuesto resultante es un sólido seco que fluye libremente, que no se pega a las paredes del recipiente. Es un ejemplo de una mezcla en la que el polisulfuro con núcleo cíclico silado y la sílice han reaccionado para formar un artículo en el que los dos componentes están unidos covalentemente entre sí.

15

Ejemplo 8

Se vertió sílice SIPERNAT 22, de DeGussa AG de Frankfurt, Alemania (50 gramos), con las siguientes propiedades:

Característica	Valor
Superficie específica BET	180 m ² /g
Superficie específica CTAB	160 m ² /g
Adsorción de DOP	300 ml/100 gramos
Pérdida de agua a 105°C	6%
Pérdida en la ignición a 1000°C	11%
SiO ₂	98%
Al ₂ O ₃	0%
pH	6,0

20 en un tarro de boca ancha de 1 litro. A la sílice se añadió el polisulfuro con núcleo cíclico silado del Ejemplo 1 (5,3 gramos), en una porción, y el tarro se cerró y se agitó manualmente durante 10 minutos. El tarro se abrió, y el polisulfuro con núcleo cíclico silado y la sílice se calentaron hasta 140°C durante 1 hora usando un manto calefactor, y se agitaron vigorosamente usando una mezcladora mecánica y un eje de agitación metálico. El calentamiento de la sílice está destinado a provocar la reacción del polisulfuro con núcleo cíclico silado con la sílice, y eliminar el etanol

que se forma.

El compuesto resultante es un sólido seco que fluye libremente, que no se pega a las paredes del recipiente. Es un ejemplo de una mezcla en la que el polisulfuro con núcleo cíclico silado y la sílice han reaccionado para formar un artículo en el que los dos componentes están unidos covalentemente entre sí.

5 Ejemplo 9

Se vertió negro de humo N330, de Columbian Chemical en Marietta, Georgia (100 gramos), con las siguientes propiedades:

Característica	Valor
Superficie específica BET	83 m ² /g
Superficie específica CTAB	82 m ² /g
Índice de yodo	82 m ² /g

10 en un tarro de boca ancha de 1 litro. El tarro abierto que contiene negro de humo N330 se colocó en un horno ventilado a 120°C, y se dejó secar durante 2 horas. Al negro de humo caliente se añadió el polisulfuro con núcleo cíclico silado del Ejemplo 2 (50 gramos), en una porción, y el tarro se cerró y se agitó manualmente durante 10 minutos. El compuesto resultante es un polvo negro seco que fluye libremente.

15 El ensayo de extracción se llevó a cabo en un aparato de extracción Soxhlet de 100 ml equipado con un matraz de fondo redondo de 250. La mezcla de polisulfuro con núcleo cíclico silado y negro de humo (30 gramos) se colocó en un cartucho de papel, y se colocó en el matraz acetona de grado analítico seca. El ensayo de extracción se llevó a cabo en 2 horas desde el comienzo del reflujo. El matraz se calentó con un mato calefactor hasta 88°C. El cartucho se secó en un horno a prueba de explosiones, a 110° hasta peso constante. La pérdida de peso se calculó como porcentaje de silano extraíble.

20 La mezcla del polisulfuro con núcleo cíclico silado del Ejemplo 2 y negro de humo es un ejemplo de carga usada como soporte. El N330 es una carga de refuerzo para composiciones elastómeras. Después de la desadsorción del silano líquido desde el negro de humo en la composición elastómera, el negro de humo funciona como una carga reforzante.

Ejemplo 10

25 **El uso de mezclas de polisulfuros con núcleos cíclicos silados y sílices en una formulación de banda de rodadura de neumático con baja resistencia a la rodadura.**

30 Se usó una formulación modelo de banda de rodadura de neumático de pasajero de baja resistencia a la rodadura como se describe en la Tabla 1 excepto que una mezcla de 12 phr de polisulfuro con núcleo cíclico silado y sílice del Ejemplo 6 sustituye al silano del Ejemplo 2, y la cantidad de sílice Ultrasil VN3 GR se ajustó a 79 phr, para evaluar el comportamiento del polisulfuro con núcleo silado en un soporte de sílice. El compuesto de caucho se prepara según el procedimiento de mezclado que se describe en el Ejemplo 3. El ejemplo ilustra la utilidad de un polisulfuro con núcleo cíclico silado sobre un soporte de sílice.

Ejemplo 11

El uso de mezclas de polisulfuros con núcleos cíclicos silados y sílices en una formulación de banda de rodadura de neumático con baja resistencia a la rodadura.

35 Se usó una formulación modelo de banda de rodadura de neumático de pasajero de baja resistencia a la rodadura como se describe en la Tabla 1 excepto que una mezcla de 92 phr de polisulfuro con núcleo cíclico silado y sílice del Ejemplo 7 sustituye al silano del Ejemplo 2 y la sílice Ultrasil VN3 GR, para evaluar el comportamiento del polisulfuro con núcleo silado en un soporte de sílice. El compuesto de caucho se prepara según el procedimiento de mezclado que se describe en el Ejemplo 3. El ejemplo ilustra la utilidad de un polisulfuro con núcleo cíclico silado que se preforma y se ha acoplado a la sílice.

Ejemplo 12

El uso de mezclas de polisulfuros con núcleos cíclicos silados y sílices en una formulación de banda de rodadura de neumático con baja resistencia a la rodadura.

Se usó una formulación modelo de banda de rodadura de neumático de pasajero de baja resistencia a la rodadura

5 como se describe en la Tabla 1 excepto que una mezcla de 94 phr de polisulfuro con núcleo cíclico silado y sílice del Ejemplo 8 sustituye al silano del Ejemplo 2 y la sílice Ultrasil VN3 GR, para evaluar el comportamiento del polisulfuro con núcleo silado en un soporte de sílice. El compuesto de caucho se prepara según el procedimiento de mezclado que se describe en el Ejemplo 3. El ejemplo ilustra la utilidad de un polisulfuro con núcleo cíclico silado que se preforma y se ha acoplado a la carga de sílice antes de la adición a la mezcla de caucho.

Ejemplo 13

El uso de mezclas de polisulfuros con núcleos cíclicos silados y negro de humo en una formulación de banda de rodadura de neumático con baja resistencia a la rodadura.

10 Se usó una formulación modelo de banda de rodadura de neumático de pasajero de baja resistencia a la rodadura como se describe en la Tabla 1 excepto que una mezcla de 18 phr de polisulfuro con núcleo cíclico silado y negro de humo del Ejemplo 9 sustituye al silano del Ejemplo 2 y 12 phr de negro de humo, para evaluar el comportamiento del polisulfuro con núcleo silado en un soporte de negro de humo. El compuesto de caucho se prepara según el procedimiento de mezclado que se describe en el Ejemplo 3. El ejemplo ilustra la utilidad de un polisulfuro con núcleo cíclico silado sobre un soporte de negro de humo.

15 Se señala que los ejemplos anteriores se han proporcionado simplemente con el fin de dar una explicación, 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.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de neumático para formar un componente de neumático, formándose las composiciones combinando al menos una composición de carga que fluye libremente preformada y al menos un caucho vulcanizable seleccionado de cauchos naturales, cauchos de poliisopreno sintéticos, cauchos de poliisobutileno, 5 cauchos de polibutadieno, y cauchos de estireno-butadieno (SBR) al azar; formándose la composición de carga que fluye libremente preformada combinando al menos una carga activa y un primer silano;

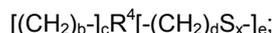
incluyendo la carga activa al menos una de carga activa seleccionada de negros de humo, sílices, cargas a base de silicio, y óxidos metálicos presentes en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de la cual al menos 10 partes en peso es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

comprendiendo el primer silano al menos un polisulfuro con núcleo cíclico sililado que tiene la fórmula general:

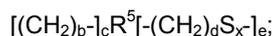


en la que:

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



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



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;

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

cada caso de R^2 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada y lineal;

30 cada caso de R^4 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado cíclico polivalente de 1 a 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 y policíclicos en los que se han sustituido $a + c + e - 1$ hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma 35 de $a + c + e$;

40 cada caso de R^5 se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado cíclico 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 cíclicos y policíclicos en los que se han sustituido $c + e - 1$ hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado cíclico polivalente de 1 a 27 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de $c + e$;

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

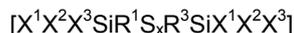
45 cada caso de X^2 y X^3 se selecciona independientemente de hidrógeno, R^6 , en los que R^6 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X^1 , en los que de X^1 se selecciona independientemente de $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OR^6$, y $R^6C(=O)O-$, en los que R^6 es un grupo 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 , m , n , o , p , y x , está dado independientemente por a , c y e son 1

a 3; b es 1 a 5; d es 1 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; y,

siendo la composición de neumático formulada para ser vulcanizable para formar un compuesto de componente de neumático que tiene una dureza Shore A mayor o igual que 40 y menor o igual que 95, y una temperatura de transición vítrea Tg (E^m_{max}) mayor o igual que -80°C y menor o igual que 0°C.

- 5 2. La composición de neumático según la reivindicación 1, en la que la composición de carga que fluye libremente preformada comprende además un segundo silano que tiene la fórmula general:



10 en la que cada caso de R¹ y R³ se elige independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada y lineal en los que un átomo de hidrógeno se sustituyó por un grupo sililo (-SiX¹X²X³), en el que X¹ se selecciona independientemente de -Cl, -Br, -OH, -OR⁶, y R⁶C(=O)O-, en los que R⁶ es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alquenoilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada o lineal, y X² y X³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, R⁶, X¹, y grupos que contienen -OSi que resultan de la condensación de silanoles.

15 3. La composición de neumático de la reivindicación 1, en la que el polisulfuro con núcleo cíclico silado es cualquiera de los isómeros de 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 1-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-2,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 2-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 4-(1-metil-5-trietoxisilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(1-metil-8-trietoxisilil-2,3,4,5-tetratioctil)ciclohexano; 4-(5-trietoxisilil-3-tiapentil)-1,2-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratioctil)ciclohexano; 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritioctil)ciclohexano; 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(12-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratiadodecil)ciclohexano; 1-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-2,4-bis-(11-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratiundecil)ciclohexano; 4-(3-trietoxisilil-1-tiapropil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6,7-pentatiatridecil)ciclohexano; 4-(6-dietoximetilsilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 4-(4-trietoxisilil-2-tiabutil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 4-(7-trietoxisilil-3-tiaheptil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5-tritianoil)ciclohexano; 4-(5-trietoxisilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5-tritianoil)benceno; 4-(5-trietoxisilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5-tritianoil)benceno; 4-(5-trietoxisilil-2-tiapentil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4-ditianoil)benceno; tetrasulfuro de bis-2-[4-(3-trietoxisilil-2-tiapropil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo; trisulfuro de bis-2-[4-(3-trietoxisilil-1-tiapropil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo; disulfuro de bis-2-[4-(3-trietoxisilil-1-tiapropil)-3-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo; tetrasulfuro de bis-2-[4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5-tritianoil)fenil]etilo; tetrasulfuro de bis-2-[4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5-tritianoil)natil]etilo; trisulfuro de bis-2-[4-(4-dietoximetilsilil-2-tiabutil)-3-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)fenil]etilo; disulfuro de bis-2-[4-(1-metil-5-trietoxisilil-2-tiapentil)-3-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)cicloheptil]etilo; disulfuro de bis-2-[4-(4-trietoxisilil-2-tiabutil)-3-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclooctil]etilo; disulfuro de bis-2-[4-(4-trietoxisilil-2-tiabutil)-3-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclododecil]etilo, 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 2-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 1-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-2,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano; 4-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,2-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 2-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-1,4-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 1-(6-trietoxisilil-3-tiahexil)-2,4-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; y sus mezclas.

40 4. La composición de neumático según la reivindicación 2, que contiene de 0,1 a 70 por ciento en peso de un primer silano, o mezcla de un primer silano y un segundo silano.

5. La composición de neumático según la reivindicación 2, en la que el silano es una mezcla de un primer silano y un segundo silano en una relación en peso de 0,43 a 99.

45 6. La composición de neumático según la reivindicación 1, en la que el polisulfuro con núcleo cíclico silado comprende cualquier isómero de (6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano.

7. La composición de neumático según la reivindicación 1, en la que el polisulfuro con núcleo cíclico silado comprende cualquier isómero de (6-trietoxisilil-3-tia-1-hexil)-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano.

8. La composición de neumático según la reivindicación 1, que comprende además un agente de curado y opcionalmente al menos otro aditivo seleccionado de compuestos de azufre, activadores, retardadores, aceleradores, aditivos del procesamiento, aceites, plastificantes, resinas de pegajosidad, sílices, cargas, pigmentos, ácidos grasos, óxido de cinc, ceras, antioxidantes y antiozonantes, agentes peptizantes, materiales reforzantes, y sus mezclas.

9. Un neumático del cual al menos un componente comprende una composición de caucho curada obtenida a partir de la composición de neumático según la reivindicación 1.

10. Una banda de rodadura que comprende una composición de caucho curada obtenida de la composición de caucho según la reivindicación 1.

Fig. 1

