

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 372**

51 Int. Cl.:

C08L 7/00 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09179360 .4**

96 Fecha de presentación: **16.12.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2206742**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **PARTÍCULAS QUE CONTIENEN SILATRANOS.**

30 Prioridad:
19.12.2008 DE 102008054967

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

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

72 Inventor/es:
**Korth, Karsten;
Friehmelt, Rainer;
Weber, Mandy;
Lehnbaur, Lothar y
Hoppe, Christian**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 372 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

Partículas que contienen silatranos

- 5 El invento se refiere a unas partículas que contienen silatranos, a su producción y a su utilización en mezclas de cauchos.

10 Es conocido el hecho de que unos compuestos orgánicos de silicio que contienen azufre y son hidrolizables están en situación de reaccionar con materiales de carga que contienen grupos hidroxilo, tales como silicatos naturales y sintéticos, carbonatos, vidrios y óxidos de metales. Ellos se utilizan en este contexto para la modificación de superficies y la mediación de la adhesión. En la industria elaboradora de los cauchos, ellos se emplean como agentes mediadores de adhesión entre el material de carga y el polímero empleado (véanse los documentos de solicitudes de patentes europeas EP 1683801 A2 y EP 1285926 A1).

15 Una considerable desventaja en el caso de la utilización de unos conocidos agentes de acoplamiento constituidos a base de alcoxisilanos, especialmente de unos agentes de acoplamiento constituidos a base de polisulfuros de bis(trialcoxisililalquilo), es la liberación al medio ambiente de cantidades estequiométricas de alcoholes volátiles, tales como, por ejemplo, metanol y etanol, durante y después de la fijación del alcoxisilano al material de carga.

20 Además, a partir del documento de patente de los EE.UU. US 6.433.206, y de los documentos de patentes alemanas DE 25 42 534, DE 24 05 758 y DE 27 12 866 se conocen unos silatranos que contienen polisulfuros. Ellos se pueden emplear como aditivos reforzadores en mezclas de cauchos, que contienen materiales de carga silicáticos.

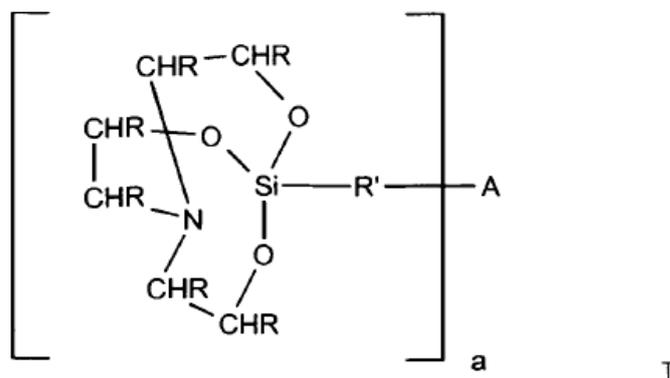
25 A partir del documento EP 1754749 A1 y del documento de solicitud de patente internacional WO 2007085521 A1 se conocen unos silatranos funcionalizados con mercaptano, cloro y tiocianato o respectivamente unos silatranos modificados con polisulfuros y su utilización en mezclas de cauchos.

30 Además, a partir del documento WO 2008084885 A1 se conocen unas mezclas de unos silatranos modificados con polisulfuros con unos silanos que contienen grupos alcoxi, y su utilización en cauchos.

Una desventaja de las conocidas mezclas de cauchos consiste en la alta proporción de polvo fino y/o la mala transportabilidad neumática de los silatranos funcionalizados.

35 Una misión del presente invento consiste en poner a disposición en una forma adecuada unos silatranos funcionalizados, que tengan una baja proporción de polvo fino y una buena transportabilidad neumática.

40 Son objeto del invento unas partículas que contienen silatranos, las cuales están caracterizadas porque éstas contienen por lo menos un caucho y de 55 a 99 % en peso, de manera preferida de 60 a 90 % en peso, de manera especialmente preferida de 65 a 85 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 75 a 85 % en peso, referido al peso total de las partículas que contienen silatranos, de un silatrano de la fórmula general I,



45 realizándose que los **R** son iguales o diferentes y representan H, un grupo alquilo de C₁ hasta C₁₂, de manera preferida de C₁ hasta C₈, de manera especialmente preferida de C₁, cíclico, lineal o ramificado, un grupo carboxilo (-COOH), un grupo arilo sustituido o sin sustituir, de manera preferida un grupo fenilo, o un grupo aralquilo sustituido o sin sustituir,

los **R'** son iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbilo bivalente de C₁-C₃₀, de manera preferida de C₁-C₂₀, de manera especialmente preferida de C₂-C₂₀, de manera muy especialmente preferida de C₃-C₁₅, de manera extraordinariamente preferida de C₄-C₁₅, ramificado o sin ramificar, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto,

50 **a** es igual a 1 ó 2,

A, para **a** igual a 1, es -SH, -NH₂, -SCN, -Cl, -H, -OR", -O-CH₂-CH/Q\CH₂, -O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, -NHR", -NR"₂, -CH=CH₂, -S-C(O)-R", -S-C(O)-N(R")₂ ó -S-C(S)-N(R")₂, siendo los **R"** iguales o diferentes y representando H, un grupo alquilo de C₁ hasta C₁₈, de manera preferida de C₁ hasta C₁₂, de manera especialmente preferida de C₁ hasta C₈, cíclico, lineal o ramificado, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, de manera preferida un grupo fenilo, o un grupo aralquilo sustituido o sin sustituir,

y

A, para **a** igual a 2, es -S_x-, teniendo **x** una longitud media de la cadena de azufres de 1,1 a 5, de manera preferida de 1,5 a 4,5, de manera especialmente preferida de 3 a 4 o respectivamente de 1,8 a 3, de manera muy especialmente preferida de 3,5 a 3,8 o respectivamente de 1,9 a 2,6.

Para **A** igual a -H, **R'** puede ser preferiblemente -CH=CH- y -CH₂-CH=CH-.

El peso medio de las partículas puede ser de 0,001 a 200 g/partícula, de manera preferida de 0,01 a 50 g/partícula, de manera especialmente preferida de 0,05 a 10 g/partícula y de manera muy especialmente preferida de 0,1 a 1 g/partícula.

El peso medio de las partículas se determina por el pesaje final en común de 100 partículas (peso medio de las partículas = peso de las 100 partículas / 100).

Las partículas que contienen silatranos pueden poseer un eje longitudinal. Las partículas que contienen silatranos pueden presentar simetría rotatoria en una, dos o tres direcciones espaciales.

Las partículas que contienen silatranos pueden tener unas secciones transversales redondas o angulares con respecto al eje longitudinal. Las secciones transversales redondas pueden ser circulares u ovaladas. Las secciones transversales circulares pueden ser preferidas. Las secciones transversales angulares pueden ser secciones transversales angulares de 3 a 100, de manera preferida de 3 a 20, de manera especialmente preferida de 4 a 15, de manera muy especialmente preferida de 4 a 12 vértices.

Las partículas que contienen silatranos pueden tener, independientemente unas de otras, una longitud de 0,01 a 50 cm, de manera preferida de 0,1 a 10 cm, de manera especialmente preferida de 0,1 a 5 cm, de manera muy especialmente preferida de 0,1 a 3 cm, en cada una de las dimensiones espaciales.

De manera preferida, las partículas que contienen silatranos pueden tener una forma cilíndrica o casi cilíndrica.

Las partículas que contienen silatranos pueden poseer una forma esférica, casi esférica o una forma de gotas.

Los cauchos en las partículas que contienen silatranos, pueden ser:

- un caucho natural (NR);
- un polibutadieno (BR);
- un poliisopreno (IR);
- copolímeros de estireno y butadieno (SBR), por ejemplo un SBR en emulsión (E-SBR) o un SBR en solución (L-SBR). Los copolímeros de estireno y butadieno pueden tener un contenido de estireno de 1 a 60 % en peso, de manera preferida de 2 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 40 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 15 a 35 % en peso;
- un caucho de cloropreno (CR);
- copolímeros de isobutileno e isopreno (IIR);
- copolímeros de butadieno y acrilonitrilo con unos contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60 % en peso (NBR), de manera preferida de 10 a 50 % en peso (NBR), de manera especialmente preferida de 10 a 45 % en peso (NBR), de manera muy especialmente preferida de 19 a 45 % en peso (NBR);
- un caucho NBR parcial o totalmente hidrogenado (HNBR);
- copolímeros de etileno, propileno y un dieno (EPDM) o copolímeros de etileno y propileno (EPM);
- los cauchos más arriba mencionados, que poseen adicionalmente grupos funcionales, tales como, por ejemplo, grupos carboxi, silanol o epoxi, por ejemplo un NR epoxidado, un NBR funcionalizado con carboxi o un SBR funcionalizado con silanol (-SiOH) o respectivamente con sililalcoxi (-Si-OR);

así como mezclas de estos cauchos.

- 5 La proporción de cauchos en las partículas que contienen silatranos puede ser de 0,1 a 45 % en peso, de manera preferida de 5 a 40 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 35 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 15 a 25 % en peso, referida al peso total de las partículas que contienen silatranos.
- 10 Las partículas que contienen silatranos no pueden contener agentes aceleradores de cauchos de ningún tipo, por ejemplo tiazoles, sulfenamidas, tiurames, tioureas, tiocarbonatos y ditiocarbamatos.
- 15 Las partículas que contienen silatranos no pueden contener segundos agentes aceleradores de ningún tipo, por ejemplo, guanidinas y aldehído-aminas.
- 20 Las partículas que contienen silatranos no pueden contener nada de azufre.
- 25 Las partículas que contienen silatranos se pueden componer de un caucho y de un silatrano de la fórmula general I.
- 30 Las partículas que contienen silatranos se pueden componer de un caucho, un aceite, de manera preferida un aceite mineral, y un silatrano de la fórmula general I.
- 35 La elongación de las partículas individuales que contienen silatranos puede ser de 1 a 20, de manera preferida de 1 a 10, de manera especialmente preferida de 1 a 7, de manera muy especialmente preferida de 1 a 5. El valor medio de la elongación de las partículas que contienen silatranos puede ser de 1 a 20, de manera preferida de 1 a 10, de manera especialmente preferida de 1 a 7, de manera muy especialmente preferida de 1 a 5.
- 40 La relación de aspecto (= relación de dimensiones) de las partículas individuales que contienen silatranos puede ser de 1 a 20, de manera preferida de 1 a 10, de manera especialmente preferida de 1 a 7, de manera muy especialmente preferida de 1 a 5. El valor medio de la relación de aspecto de las partículas que contienen silatranos puede ser de 1 a 20, de manera preferida de 1 a 10, de manera especialmente preferida de 1 a 7, de manera muy especialmente preferida de 1 a 5.
- 45 La convexidad de las partículas individuales que contienen silatranos puede ser de 0,1 a 1, de manera preferida de 0,3 a 1, de manera especialmente preferida de 0,5 a 0,99, de manera muy especialmente preferida de 0,7 a 0,99. El valor medio de la convexidad de las partículas que contienen silatranos puede ser de 0,1 a 1, de manera preferida de 0,3 a 1, de manera especialmente preferida de 0,5 a 0,99, de manera muy especialmente preferida de 0,7 a 0,99.
- 50 La redondez de las partículas individuales que contienen silatranos puede ser de 0,1 a 1, de manera preferida de 0,3 a 1, de manera especialmente preferida de 0,5 a 0,99, de manera muy especialmente preferida de 0,7 a 0,99. El valor medio de la redondez de las partículas que contienen silatranos puede ser de 0,1 a 1, de manera preferida de 0,3 a 1, de manera especialmente preferida de 0,39 a 0,99.
- 55 Determinación de la elongación, la convexidad, la relación de aspecto y la redondez:
Para la determinación de los factores, las partículas se colocan sobre una mesa luminosa de la entidad Kaiser (Prolite 5000) y se digitalizan con una videocámara (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, modelo ColorView 12, cámara de color de 12bit con 1.280 x 1.024 píxeles, y un macro-objetivo de Olympus) y el software de análisis de imágenes iTEM- (AnalySis Five) de la entidad Olympus Soft imaging Solutions GmbH. A continuación, la imagen se convierte en una imagen de valores de grises de 8 bit. A través de un establecimiento del valor de umbral se averigua cuáles son los valores de grises que pertenecen a las partículas y cuáles son los que pertenecen al fondo. A continuación, se detectan las partículas y se lleva a cabo simultáneamente la medición de todos los parámetros. Se miden 5 imágenes con en total 320 partículas. Al final, se calculan los parámetros estadísticos así como los histogramas.
- 60 La elongación describe la oblonguez de las partículas mediando utilización de la esfericidad.
La relación de aspecto describe la relación máxima de la altura a la anchura de un rectángulo envolvente de la partícula.
La convexidad describe la relación de la superficie de la partícula a la superficie de su envoltura convexa.
La redondez describe la redondez de la partícula a través de momentos centrales.
- 65 Las partículas que contienen silatranos conformes al invento pueden contener, junto al silatrano de la fórmula general I, adicionalmente un aditivo.
- El aditivo puede estar contenido en las partículas que contienen silatranos conformes al invento en 0,1 hasta 44 % en peso, de manera preferida en 1 hasta 40 % en peso, de manera especialmente preferida en 3 hasta 35 % en peso, de manera especialmente preferida en 5 hasta 30 % en peso, referido a las partículas que contienen silatranos.
- El aditivo puede ser una mezcla de aditivos. Los aditivos pueden ser aditivos inorgánicos u orgánicos. La mezcla de aditivos puede contener aditivos inorgánicos y/u orgánicos.

Los aditivos orgánicos pueden ser ceras sintéticas o naturales, aceites sintéticos o naturales, ácidos carboxílicos, alquil-aminas de la fórmula $\text{NH}_2(\text{alquilo})$, $\text{NH}(\text{alquilo})_2$ o $\text{N}(\text{alquilo})_3$, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno), poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno) sustituidos con alquilo o arilo.

- 5 Los aditivos inorgánicos pueden ser ácidos silícicos precipitados o pirógenos, silicatos naturales o sintéticos, óxidos naturales o sintéticos, por ejemplo óxido de aluminio, o negros de carbono.

10 Las preferidas ceras sintéticas o naturales pueden ser unas ceras con unos puntos de fusión, intervalos de puntos de fusión o intervalos de puntos de reblandecimiento que están comprendidos entre 50° y 200°C , de manera preferida entre 70° y 180°C , de manera especialmente preferida entre 90° y 150°C , de manera muy especialmente preferida entre 100° y 120°C .

Las ceras utilizadas pueden ser ceras olefínicas.

Las ceras utilizadas pueden contener cadenas de hidrocarburos saturados o insaturados.

Las ceras utilizadas pueden contener alcanos de cadena larga o/y ácidos carboxílicos de cadena larga.

- 15 Las ceras orgánicas pueden ser ceras olefínicas o ceras parafínicas.

Los aceites sintéticos o naturales pueden ser aceites aromáticos, nafténicos, minerales, silicónicos o que contienen glicerol. De manera preferida, como aceites minerales se pueden emplear unos aceites minerales que se basan en parafinas.

20 Los aditivos orgánicos pueden ser polímeros u oligómeros. Los polímeros u oligómeros pueden ser unos polímeros u oligómeros que contienen heteroátomos, por ejemplo un copolímero de etileno y alcohol vinílico o/y poli(alcoholes vinílicos).

25 Los aditivos orgánicos pueden ser unos materiales auxiliares para cauchos, tales como agentes aceleradores de la reacción, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes estabilizadores frente al calor, agentes fotoprotectores, agentes protectores contra el ozono, agentes auxiliares de la elaboración, agentes plastificantes, agentes conferidores de pegajosidad (en inglés "tackifier"), agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, agentes extendedores, ácidos orgánicos, agentes retardadores, así como agentes activadores, tales como, por ejemplo, trietanolamina o hexanotriol.

30

Como aditivos inorgánicos para las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, se pueden emplear:

35 - Negros de carbono, por ejemplo, un negro de carbono de llama, un negro de carbono de horno, un negro de carbono gaseoso o un negro de carbono térmico. Los negros de carbono pueden tener una superficie específica según BET de 20 a $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Los negros de carbono pueden contener eventualmente también heteroátomos, tales como, por ejemplo, Si.

40 - Ácidos silícicos amorfos producidos, por ejemplo, por precipitación de soluciones de silicatos (ácidos silícicos precipitados) o por hidrólisis ígnea (a la llama) de halogenuros de silicio (ácidos silícicos pirógenos). Los ácidos silícicos amorfos pueden tener una superficie específica de 5 a $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, de manera preferida de 20 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$ (= superficie específica según BET) y un tamaño de las partículas primarias de 10 a 400 nm. Los ácidos silícicos pueden presentarse eventualmente también como óxidos mixtos con otros óxidos de metales, tales como los óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio.

45 - Silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio o silicatos de metales alcalino-térreos, por ejemplo, silicato de magnesio o silicato de calcio. Los silicatos sintéticos pueden tener una superficie específica según BET de 20 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de las partículas primarias de 10 a 400 nm.

50 - Óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales.

- Silicatos naturales, tales como caolín y otros ácidos silícicos que se presentan en la naturaleza.

- Carbonatos, de manera preferida carbonato de calcio.

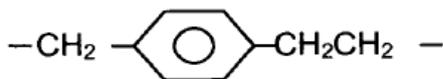
55 - Fibras de vidrio y productos derivados de fibras de vidrio o microesferas de vidrio.

De manera preferida, se pueden emplear unos ácidos silícicos amorfos, producidos mediante precipitación de unas soluciones de silicatos (ácidos silícicos precipitados), con unas superficies específicas según BET de 20 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$

60 El punto de fusión, el intervalo de puntos de fusión o el intervalo de puntos de reblandecimiento de las partículas que contienen silatranos conformes al invento pueden estar comprendidos entre 0 y 250°C , de manera preferida entre 50° y 200°C , de manera especialmente preferida entre 70° y 150°C , de manera muy especialmente preferida entre 90° y 150°C .

65 El grupo **R'** en los silatranos de la fórmula general I puede significar CH_2 , CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$,

CH(CH₃), CH₂CH(CH₃), CH(CH₃)CH₂, C(CH₃)₂, CH(C₂H₅), CH₂CH₂CH(CH₃), CH(CH₃)CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃)CH₂ o



5 Los silatranos de la fórmula general I pueden ser mezclas de compuestos de la fórmula general I.

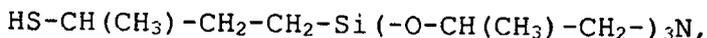
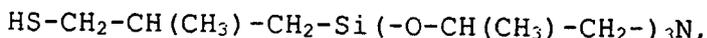
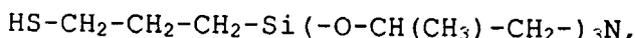
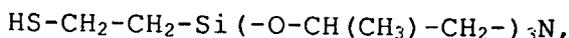
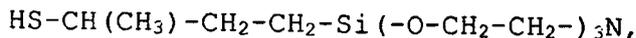
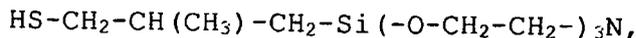
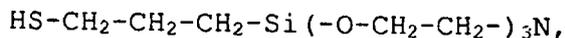
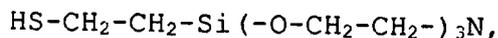
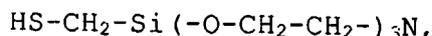
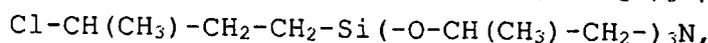
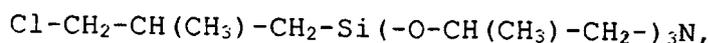
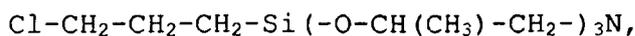
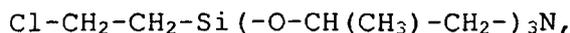
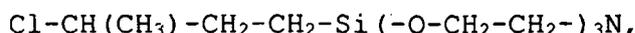
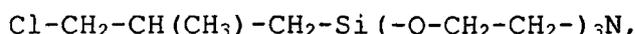
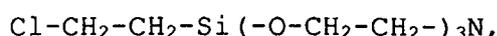
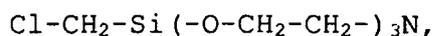
La proporción de los compuestos S2 en las mezclas de los silatranos de la fórmula general I con **a** = 2 puede ser de más que 50 % en peso, de manera preferida de más que 60 % en peso, de manera especialmente preferida de más que 70 % en peso, de manera muy especialmente preferida de más que 80 % en peso, referida a la cantidad del compuesto de silatrano empleado de la fórmula general I.

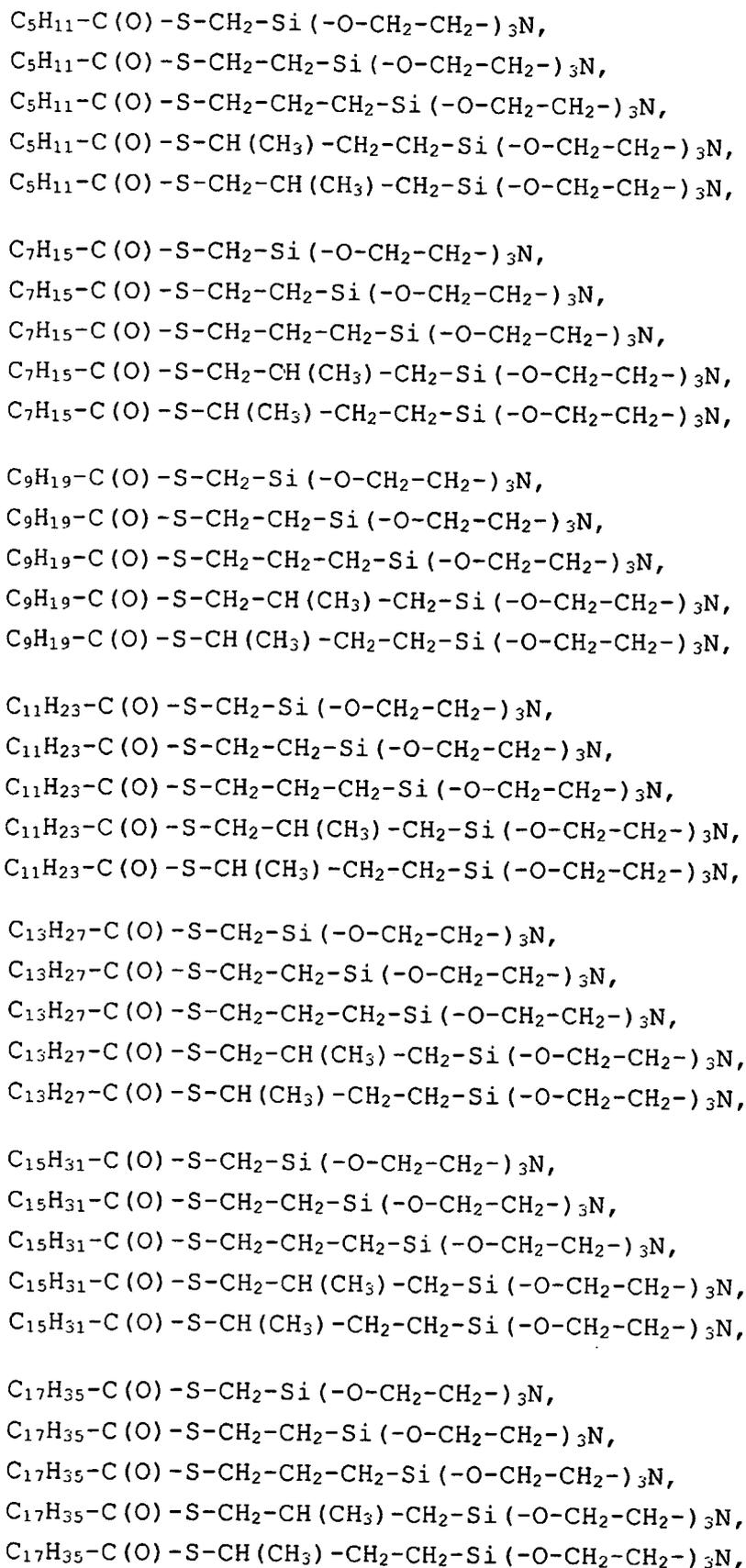
10 La proporción de los compuestos S3 en las mezclas de los silatranos de la fórmula general I con **a** = 2 puede ser de 0,5 a 60 % en peso, de manera preferida de 1 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 45 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 1 a 40 % en peso, referida a la cantidad de los silatranos empleados de la fórmula general I.

15 La proporción de los compuestos S4 en las mezclas de los silatranos de la fórmula general I con **a** = 2, puede ser de más que 0,5 % en peso, de manera preferida de más que 5 % en peso, de manera especialmente preferida de más que 9 % en peso, de manera muy especialmente preferida de más que 15 % en peso, de manera extraordinariamente preferida de más que 25 % en peso, referida a la cantidad de los silatranos empleados de la fórmula general I.

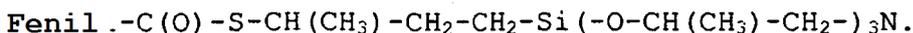
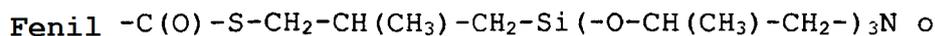
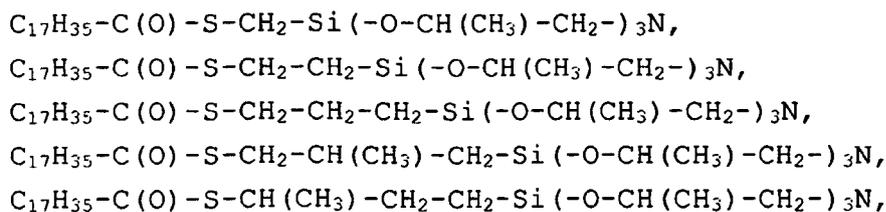
20 Los compuestos de silatranos de la fórmula general I con **a** = 1 pueden ser los que se han descrito en el documento EP 1795534 A.

25 Los compuestos de silatranos de la fórmula general I con **a** = 1 pueden ser



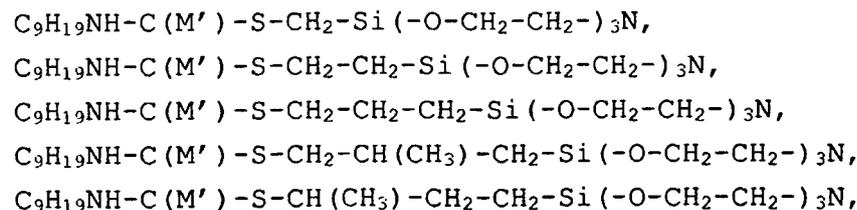
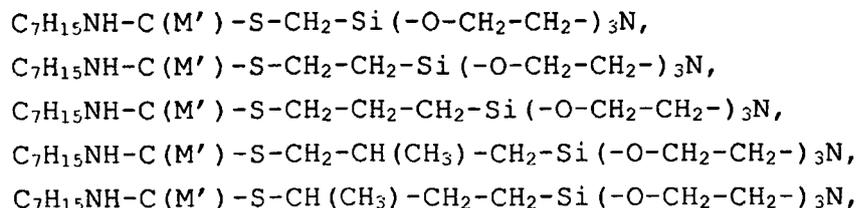
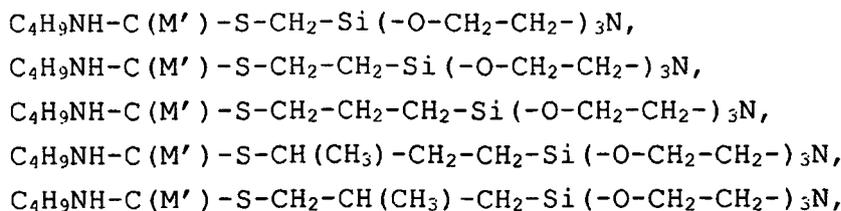
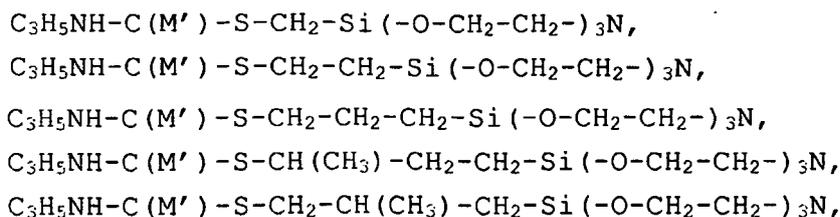
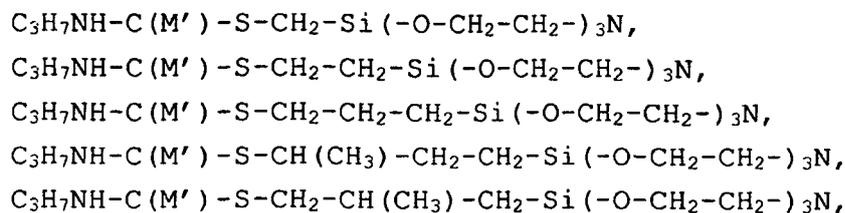


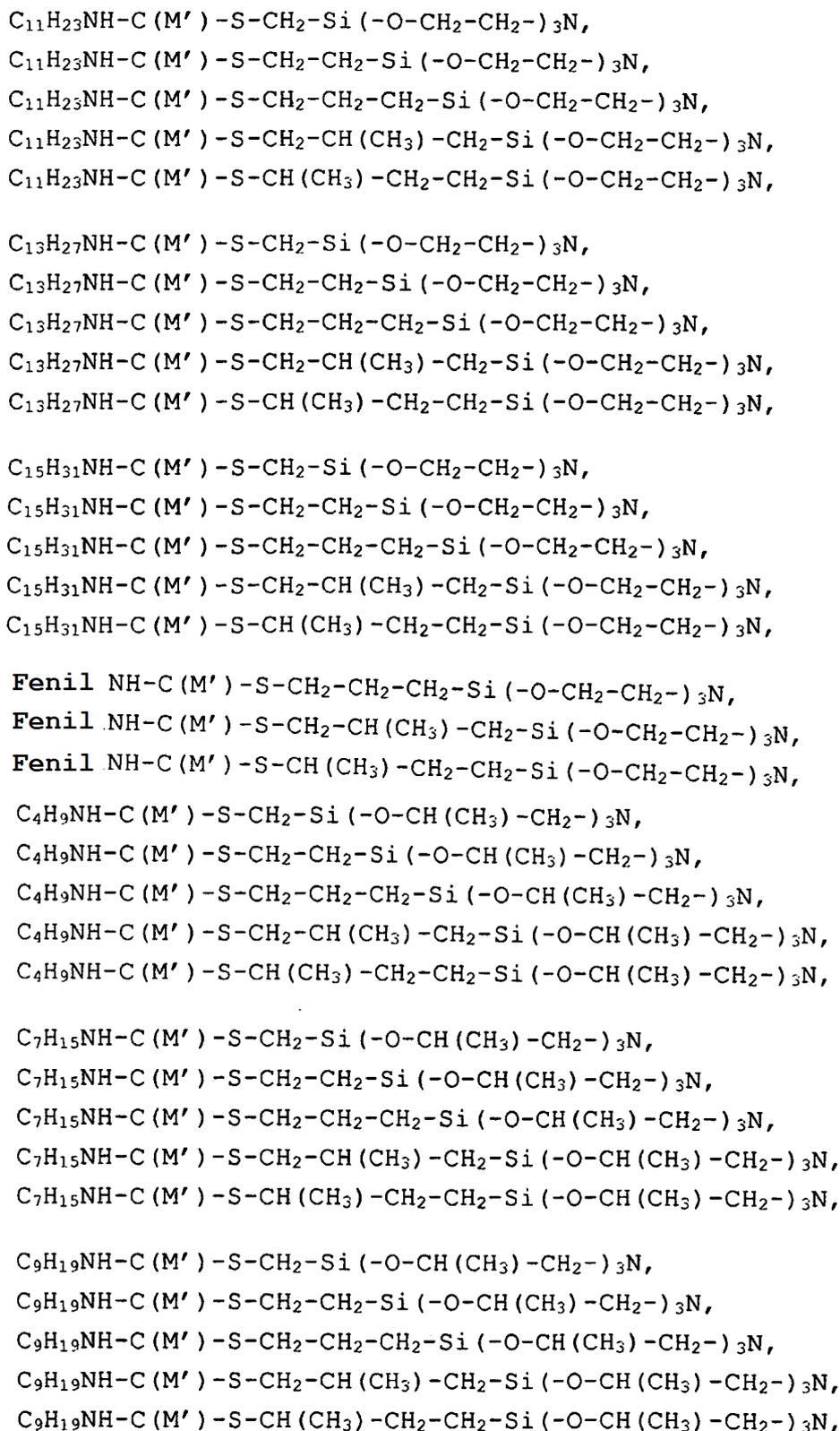
Fenil-C(O)-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂-)₃N,
Fenil-C(O)-S-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂-)₃N,
Fenil-C(O)-S-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-Si(-O-CH₂-CH₂-)₃N,
C₅H₁₁-C(O)-S-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₅H₁₁-C(O)-S-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₅H₁₁-C(O)-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₅H₁₁-C(O)-S-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₅H₁₁-C(O)-S-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₇H₁₅-C(O)-S-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₇H₁₅-C(O)-S-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₇H₁₅-C(O)-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₇H₁₅-C(O)-S-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₇H₁₅-C(O)-S-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₉H₁₉-C(O)-S-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₉H₁₉-C(O)-S-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₉H₁₉-C(O)-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₉H₁₉-C(O)-S-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₉H₁₉-C(O)-S-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₁H₂₃-C(O)-S-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₁H₂₃-C(O)-S-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₁H₂₃-C(O)-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₁H₂₃-C(O)-S-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₁H₂₃-C(O)-S-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₃H₂₇-C(O)-S-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₃H₂₇-C(O)-S-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₃H₂₇-C(O)-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₃H₂₇-C(O)-S-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₃H₂₇-C(O)-S-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₅H₃₁-C(O)-S-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₅H₃₁-C(O)-S-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₅H₃₁-C(O)-S-CH₂-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₅H₃₁-C(O)-S-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,
C₁₅H₃₁-C(O)-S-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-Si(-O-CH(CH₃)-CH₂-)₃N,

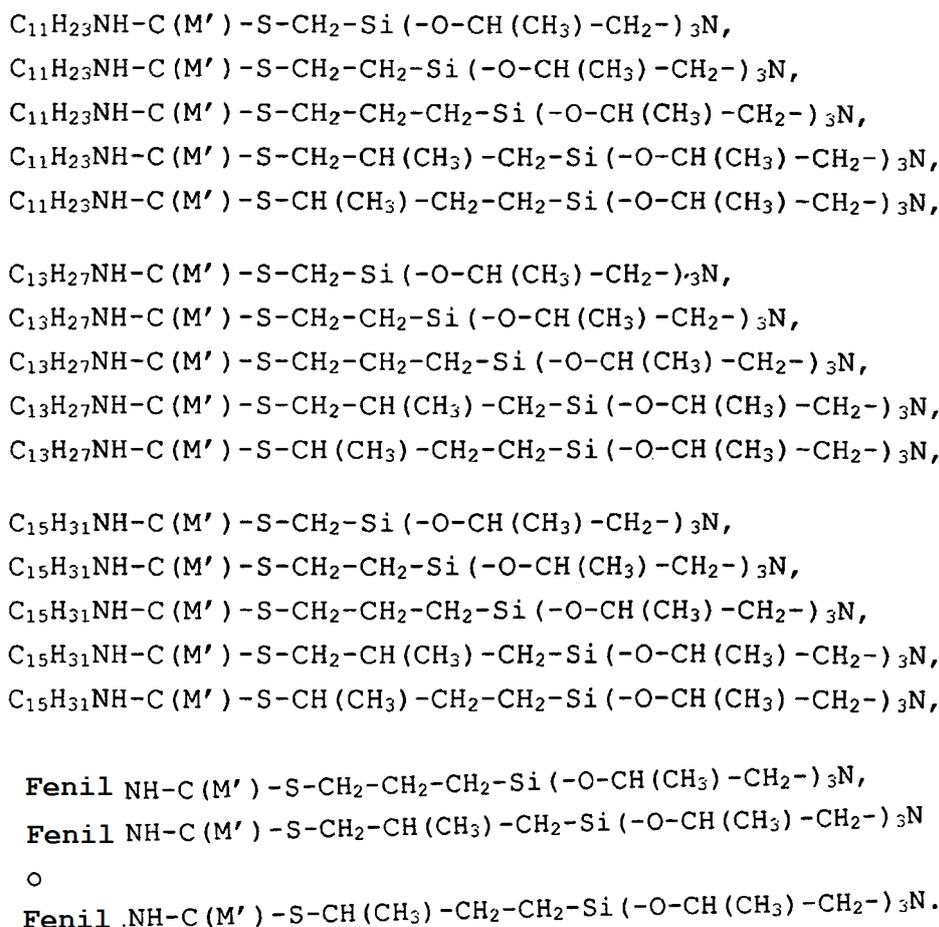


Los compuestos de silatranos de la fórmula general I con $a = 1$ y $M' = S$ u O pueden ser :

5

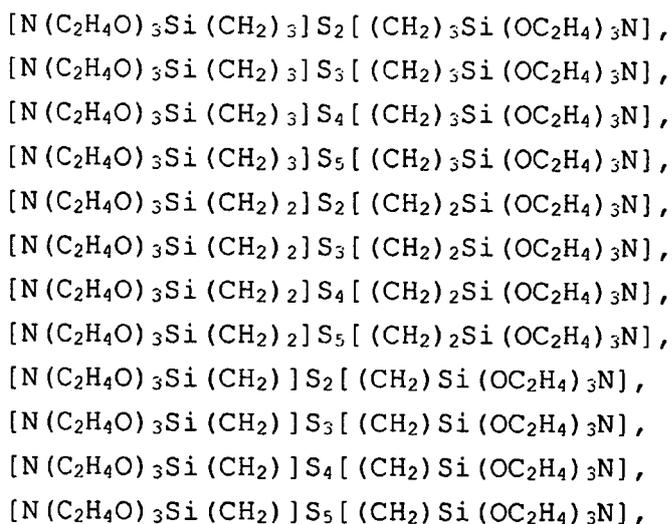


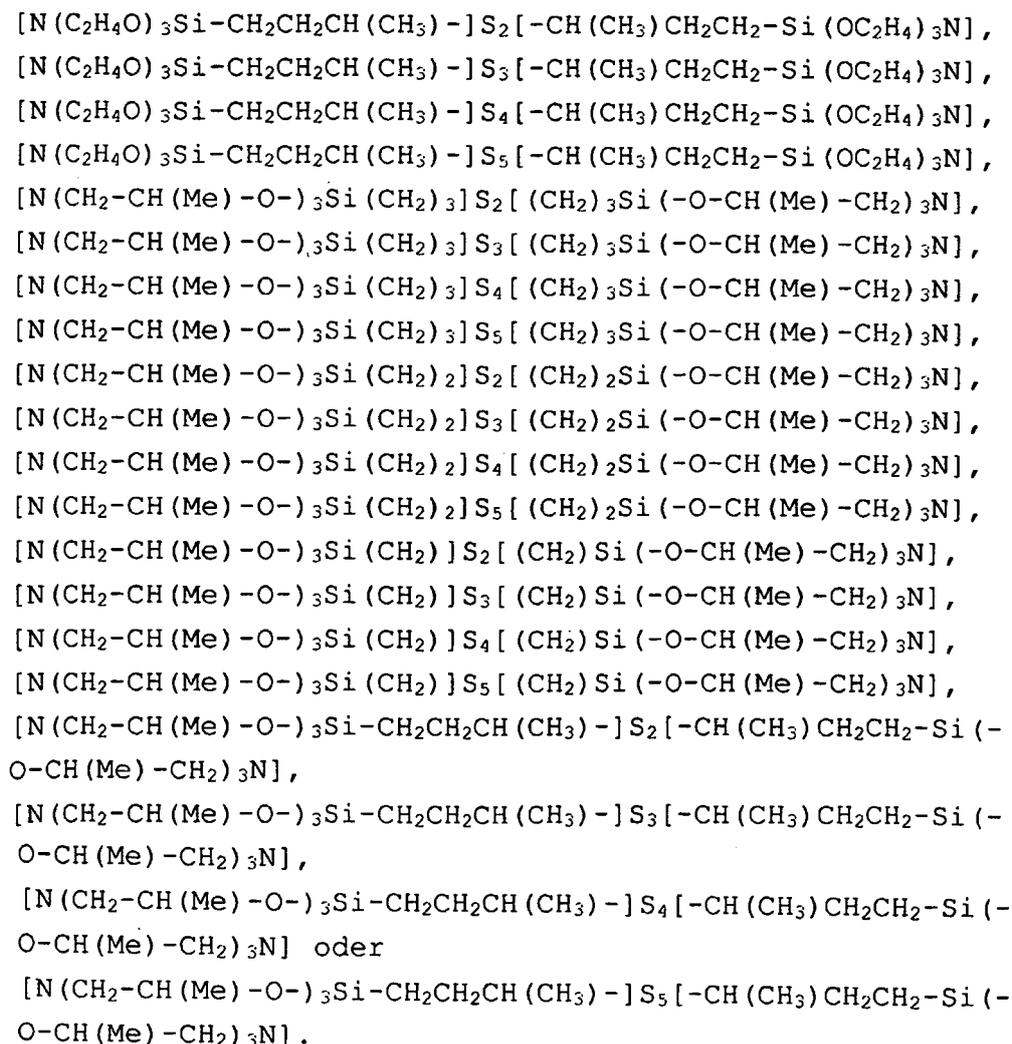




Los compuestos de silatranos de la fórmula general I con $a = 2$ pueden ser

5





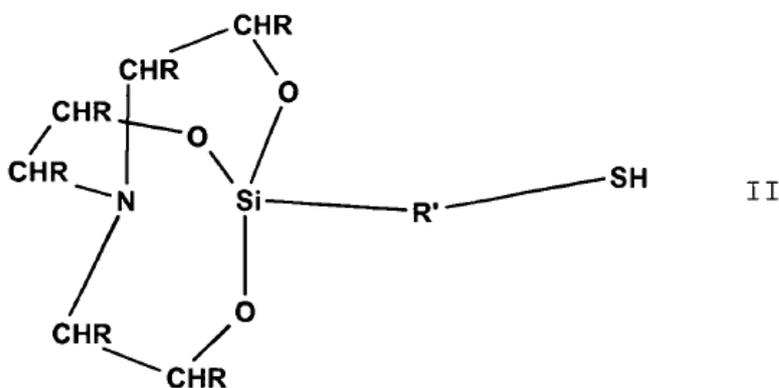
- 5 A partir de los silatranos de la fórmula I, mediante una adición de agua se pueden formar productos de condensación, es decir oligo- y polisiloxanos. Los oligo- y polisiloxanos se pueden obtener mediante oligomerización u oligomerización conjunta de los correspondientes silatranos de la fórmula general I mediante una adición de agua y la adición de aditivos y el modo de proceder conocida/o para un experto en la especialidad en este sector.
- 10 Los silatranos de la fórmula I pueden ser también mezclas de silatranos de la fórmula general I con mezclas de siloxanos oligómeros o polímeros de los silatranos de la fórmula general I.
- 15 La composición de las mezclas de los silatranos de la fórmula general I se puede determinar por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, de manera preferida por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de 1H , ^{13}C y ^{29}Si . La longitud media de la cadena $-S_x-$ en las mezclas de los compuestos orgánicos de silicio conformes al invento se puede determinar de manera preferida mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de 1H .
- 20 El contenido medio de azufre se puede determinar mediante un análisis con un aparato de la entidad LECO (LECO SC-144 DR) mediando utilización de la norma ASTM 6741-01 método B.
- 20 El contenido medio de nitrógeno se puede determinar mediante el método de Kjeldahl o mediando aprovechamiento de un analizador de elementos (en inglés "Elemental Analyser"), por ejemplo el Carlo Erba EA 1108 (mediante combustión de la sustancia y determinación de N_2).
- 25 Las partículas que contienen silatranos, pueden contener, adicionalmente a los silatranos de la fórmula general I, unos compuestos que tienen átomos de silicio sustituidos con grupos alquiloxi (alquil-O-), en menos que 10 % en peso, de manera preferida en menos que 8 % en peso, de manera especialmente preferida en menos que 5 % en peso, de manera muy especialmente preferida en menos que 3 % en peso. Estos compuestos pueden ser un componente secundario del silatrano de la fórmula general I.

Los átomos de silicio sustituidos con grupos alquiloxi (alquil-O-) pueden poseer una estructura $\text{Si}(\text{O-alquilo})_4$, $\text{Si}(\text{O-alquilo})_3$, $-\text{Si}(\text{O-alquilo})_2$ o $-\text{Si}(\text{O-alquilo})$. El alquilo preferido puede ser en este caso metilo o etilo.

Los componentes secundarios pueden ser compuestos de la fórmula $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_b\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OEt})_3$ con b = un número comprendido entre 1 y 10.

Los componentes secundarios pueden ser compuestos de la fórmula $(\text{EtO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_b\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OEt})_3$ con b = un número comprendido entre 1 y 10, en los cuales los grupos etoxi están reemplazados parcialmente por trietanolamina o triisopropanolamina. Los componentes secundarios pueden ser unos compuestos, como los que se han descrito en el documento WO 2008084885 A.

Los silatranos de la fórmula general I pueden contener menos que 15 % en peso, de manera preferida menos que 12 % en peso, de manera especialmente preferida menos que 8 % en peso, de manera muy especialmente preferida menos que 5 % en peso, de los compuestos de la fórmula general II



teniendo R y R' los significados antes indicados.

Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, pueden tener un valor de APC en el caso del transporte neumático de 0,01 a 80 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,1 a 50 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0,1 a 30 % en peso. Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, pueden tener un valor de APC en el caso del transporte neumático menor que 70 % en peso, de manera preferida menor que 50 % en peso, de manera especialmente preferida menor que 30 % en peso, de manera muy especialmente preferida menor que 10 % en peso.

Otro objeto adicional del invento es un procedimiento para la producción de las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, que está caracterizado porque se mezclan de 55 a 99 % en peso, de manera preferida de 60 a 90 % en peso, de manera especialmente preferida de 65 a 85 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 75 a 85 % en peso, referido al peso total de las partículas que contienen silatranos, de un silatrano de la fórmula general I y el caucho, y se someten a por lo menos una etapa de conformación.

La mezcladura y la conformación se pueden llevar a cabo en una etapa de procedimiento.

La conformación se puede efectuar después de la mezcladura de los componentes de la mezcla en una o varias etapas separadas del procedimiento. Mediante la conformación pueden resultar cuerpos moldeados, trozos o materiales compactados, que pueden ser machacados, desmenuzados o redondeados en otra etapa adicional del procedimiento. El machaqueo, desmenuzamiento o redondeo de las partículas se puede efectuar por medio de un granulador por tamizado, una machacadora, un molino o un plato de granulación.

La mezcladura del silatrano de la fórmula general I con el caucho y eventualmente con otros aditivos adicionales se puede efectuar en un mezclador de palas, un mezclador interno, un mezclador de capa anular, una extrusora, un mezclador de tambor, un amasador, un mezclador de Eirich, un mezclador de cuba anular, un mezclador planetario, un mezclador tubular, un mezclador por la fuerza de la gravedad, un mezclador de reja de arado, o en un molino de cilindros.

El caucho y eventualmente otros aditivos u otras mezclas de aditivos se pueden añadir al silatrano independientemente entre sí antes de o durante el proceso de mezcladura. La adición del caucho o de otros aditivos y otras mezclas de aditivos se puede efectuar por atomización con unas boquillas para un solo material o para varios materiales, por adición gota a gota, por adición dosificada continua o discontinua, mediante un transportador de tornillo sinfin o por adición mediante transportadores por vibraciones.

El caucho se puede añadir en forma disuelta. De manera preferida, el caucho puede ser disuelto en un aceite, de

manera preferida en un aceite mineral.

Las etapas de conformación pueden ser unas de laminación, prensado, extrusión, compresión, granulación por rodadura, granulación por atomización, granulación por tamizado o prensado con matrices.

5 Los cilindros empleados pueden ser lisos, o estar perfilados o perforados.

La etapa de conformación se puede efectuar en un granulador de engranajes.

10 De manera especialmente preferida, las partículas que contienen silatranos pueden ser unos materiales granulados con cilindros, materiales granulados por atomización y materiales extrudidos.

15 Los silatranos de la fórmula general I pueden ser tratados previamente por medios mecánicos antes del proceso de mezcladura, por ejemplo molidos, machacados, triturados o desmenuzados. Los silatranos de la fórmula general I pueden tener una mediana de la distribución de tamaños de partículas, medida por difracción de rayos láser, de menos que 1.000 μm , de manera preferida de menos que 500 μm , de manera especialmente preferida de menos que 250 μm , de manera muy especialmente preferida de menos que 100 μm .

20 Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, pueden ser empleadas en mezclas de cauchos.

Otro objeto adicional del invento es un procedimiento para la producción de mezclas de cauchos, que está caracterizado porque se mezclan

- 25 (a) por lo menos un caucho,
(b) por lo menos un material de carga y
(c) las partículas que contienen silatranos, conformes al invento.

Las mezclas de cauchos pueden contener polímeros y agentes auxiliares para cauchos.

Como materiales de carga para las mezclas de cauchos se pueden emplear:

30 - negros de carbono, por ejemplo, un negro de carbono de llama, un negro de carbono de horno, un negro de carbono gaseoso o un negro de carbono térmico. Los negros de carbono pueden tener una superficie específica según BET de 20 a 200 m^2/g . Los negros de carbono pueden contener eventualmente también heteroátomos, tales como, por ejemplo, Si.

35 - Ácidos silícicos amorfos, producidos por ejemplo mediante precipitación de soluciones de silicatos (ácidos silícicos precipitados) o mediante una hidrólisis ígnea (a la llama) de halogenuros de silicio (ácidos silícicos pirógenos). Los ácidos silícicos amorfos pueden tener una superficie específica de 5 a 1.000 m^2/g , de manera preferida de 20 a 400 m^2/g , (superficie específica según BET), y unos tamaños de las partículas primarias de 10 a 400 nm. Los ácidos silícicos pueden presentarse eventualmente también como óxidos mixtos con otros óxidos de metales, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio.

40 - Silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio o silicatos de metales alcalino-térreos, por ejemplo, silicato de magnesio o silicato de calcio. Los silicatos sintéticos pueden tener una superficie específica según BET de 20 a 400 m^2/g y unos diámetros de partículas primarias de 10 a 400 nm.

45 - Óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales.

50 - Silicatos naturales, tales como caolín y otros ácidos silícicos que se presentan en la naturaleza.

- Carbonatos, de manera preferida carbonato de calcio.

- Fibras de vidrio y productos de fibras de vidrio (esterillas, cordones) o microesferas de vidrio.

55 De manera preferida, se pueden emplear unos ácidos silícicos amorfos, producidos mediante precipitación de soluciones de silicatos (ácidos silícicos precipitados), con unas superficies específicas según BET de 20 a 400 m^2/g . Los ácidos silícicos amorfos se pueden emplear en unas cantidades de 5 a 150 partes en peso, en cada caso referidas a 100 partes de caucho (phr es el acrónimo de "parts hundred rubber").

60 Los materiales de carga mencionados se pueden emplear a solas o en mezcla.

65 En una forma de realización preferida, las mezclas de cauchos pueden contener de 10 a 150 partes en peso de materiales de carga oxídicos o silicáticos, eventualmente en común con 0 a 100 partes en peso de un negro de carbono, así como con 1 a 50, de manera preferida 2 a 30, de manera especialmente preferida 5 a 15 partes en peso de las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, en cada caso referidas a 100 partes en peso de caucho.

Para la producción de las mezclas de cauchos conformes al invento, junto a un caucho natural, se adecuan también unos cauchos sintéticos. Unos preferidos cauchos sintéticos se describen, por ejemplo, en la obra de W. Hofmann, Kautschuktechnologie (Tecnología de los cauchos), editorial Genter, Stuttgart 1980. Ellos comprenden, entre otros componentes,

- 5
- un polibutadieno (BR),
 - un poliisopreno (IR),
- 10
- copolímeros de estireno y butadieno (SBR), por ejemplo un SBR en emulsión (E-SBR) o un SBR en solución (L-SBR). Los copolímeros de estireno y butadieno pueden tener un contenido de estireno de 1 a 60 % en peso, de manera preferida de 2 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 40 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 15 a 35 % en peso;
- 15
- un caucho de cloropreno (CR),
 - copolímeros de isobutileno e isopreno (IIR),
- 20
- copolímeros de butadieno y acrilonitrilo con unos contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60 % en peso, de manera preferida de 10 a 50 % en peso (NBR), de manera especialmente preferida de 10 a 45 % en peso (NBR), de manera muy especialmente preferida de 19 a 45 % en peso (NBR);
 - un caucho NBR parcial o totalmente hidrogenado (HNBR);
- 25
- copolímeros de etileno, propileno y un dieno (EPDM) o copolímeros de etileno y propileno (EPM);
 - los cauchos antes mencionados, que poseen adicionalmente grupos funcionales, tales como, por ejemplo, grupos carboxi, silanol o epoxi, por ejemplo un NR epoxidado, un NBR funcionalizado con carboxi o un SBR funcionalizado con silanol (-SiOH) o respectivamente con sililalcoxi (-Si-OR),

30 así como mezclas de estos cauchos. Para la producción de superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos de coches automóviles son interesantes en particular unos cauchos L-SBR (SBR en solución) polimerizados aniónicamente, con una temperatura de transición vítrea situada por encima de -50 °C, así como sus mezclas con cauchos diénicos.

35 Las mezclas de cauchos pueden contener otros agentes auxiliares para cauchos, tales como agentes aceleradores de la reacción, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes estabilizadores frente al calor, agentes fotoprotectores, agentes protectores contra el ozono, agentes auxiliares de la elaboración, agentes plastificantes, agentes conferidores de pegajosidad, agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, agentes extendedores,

40 ácidos orgánicos, agentes retardadores, óxidos metálicos así como agentes activadores, tales como, por ejemplo, trietanolamina o hexanotriol.

Otros agentes auxiliares para cauchos pueden ser:

45 un poli(etilenglicol) o/y un poli(propilenglicol) o/y un poli(butilenglicol) con unos pesos moleculares comprendidos entre 50 y 50.000 g/mol, de manera preferida entre 50 y 20.000 g/mol, de manera especialmente preferida entre 200 y 10.000 g/mol, de manera muy especialmente preferida entre 400 y 6.000 g/mol, de manera extraordinariamente preferida entre 500 y 3.000 g/mol,

50 un poli(etilenglicol) terminado con hidrocarbilo $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{y^1}-\text{H}$ o respectivamente $\text{Alk}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{y^1}-\text{Alk}$,

un poli(propilenglicol) terminado con hidrocarbilo $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_{y^1}-\text{H}$ o respectivamente $\text{Alk}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_{y^1}-\text{Alk}$,

55 un poli(butilenglicol) terminado con hidrocarbilo $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{y^1}-\text{H}$, $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_{y^1}-\text{H}$, $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{y^1}-\text{Alk}$ o $\text{Alk-O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_{y^1}-\text{Alk}$,

60 siendo y^1 en promedio 2-25, de manera preferida y^1 en promedio 2-15, de manera especialmente preferida y^1 en promedio 3-8 y 10-14, de manera muy especialmente preferida y^1 en promedio 3-6 y 10-13, y siendo **Alk** igual a un hidrocarburo ramificado o sin ramificar, sin sustituir o sustituido, saturado o insaturado, con 1 hasta 35, de manera preferida con 4 hasta 25, de manera especialmente preferida con 6 hasta 20, de manera muy especialmente preferida 10 hasta 20, de manera extraordinariamente preferida con 11 hasta 14 átomos de carbono.

65 neopentilglicol $\text{HO-CH}_2-\text{C}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ eterificado con poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), poli(butilenglicol), o con mezclas de éstos, pentaeritritol $\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_4$ o trimetilolpropano $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$, pudiendo estar las unidades repetitivas de etilenglicol, propilenglicol o/y butilenglicol en los polialcoholes eterificados en un número comprendido entre 2 y 100, de manera preferida entre 2 y 50, de manera especialmente preferida entre 3 y 30, de manera muy

especialmente preferida entre 3 y 15.

Para el cálculo del valor medio de y^l se puede poner en relación la cantidad analíticamente determinable de las unidades de poli(alquilenglicol) con la cantidad analíticamente determinable de -Alk [= cantidad de unidades de poli(alquilenglicol)/(cantidad de -Alk)]. Para la determinación de las cantidades se pueden emplear, por ejemplo, las espectroscopias de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

Los agentes auxiliares para cauchos se pueden emplear en unas cantidades conocidas, que se orientan, entre otras cosas, a la finalidad de utilización. Unas proporciones usuales según sea el agente coadyuvante de la elaboración empleado pueden ser unas proporciones de 0,001 a 50 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,01 a 30 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0,1 a 30 % en peso, referidas al caucho (phr).

Las mezclas de cauchos pueden ser unas mezclas de cauchos vulcanizables con azufre.

Las mezclas de cauchos pueden ser unas mezclas de cauchos reticulables con peróxidos.

Como agentes reticuladores se pueden emplear azufre o unas sustancias donantes de azufre. El azufre se puede emplear en unas proporciones de 0,1 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 5 % en peso, referidas al caucho.

Como agentes aceleradores se pueden emplear 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de dibenzotiazilo, mercaptobenzotiazol de zinc, 2-(morfolinotio)benzotiazol, diisopropil-benzotiazil-sulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida, N,N-diciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida, N-terc.-butil-2-benzotiazil-sulfenamida, benzotiazil-2-sulfeno-morfolida, N-diciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida, monosulfuro de tetrametil-tiuram, disulfuro de tetrametil-tiuram, disulfuro de tetraetil-tiuram, disulfuro de tetrabutil-tiuram, disulfuro de tetrabencil-tiuram, disulfuro de tetraisobutil-tiuram, disulfuro de N,N'-dimetil-N,N'-difetil-tiuram, disulfuro de di(pentametilen)-tiuram, tetra/hexasulfuro de di(pentametilen)-tiuram, N,N'-etil-tiourea, N,N'-diethyl-tiourea, N,N'-difetil-tiourea, N'-(3,4-diclorofenil)-N,N'-dimetil-tiourea, N,N'-dibutil-tiourea, N,N,N'-tributil-tiourea, dimetil-ditiocarbamato de zinc, dietil-ditiocarbamato de zinc, dibutil-ditiocarbamato de zinc, diisobutil-ditiocarbamato de zinc, dibencil-ditiocarbamato de zinc, etil-fenil-ditiocarbamato de zinc, pentametilen-ditiocarbamato de zinc, diisononil-ditiocarbamato de zinc, diamil-ditiocarbamato de zinc, dietil-ditiocarbamato de telurio, dimetil-ditiocarbamato de cobre, dibutil-ditiocarbamato de cobre, dimetil-ditiocarbamato de bismuto, dietil-ditiocarbamato de cadmio, dietil-ditiocarbamato de selenio, pentametilen-ditiocarbamato de piperidina, dimetil-ditiocarbamato de níquel, dietil-ditiocarbamato de níquel, dibutil-ditiocarbamato de níquel, diisobutil-ditiocarbamato de níquel, dibencil-ditiocarbamato de níquel, diamil-ditiocarbamato de plomo, dimetil-ditiocarbamato de sodio, dietil-ditiocarbamato de sodio, dibutil-ditiocarbamato de sodio, diisobutil-ditiocarbamato de sodio o dibencil-ditiocarbamato de sodio.

Como segundos agentes aceleradores se pueden emplear difenil-guanidina, di-o-tolil-guanidina, o-tolil-biguanidina, N,N'-difetil-guanidina, hexametilen-tetramina, productos de condensación de acroleínas homólogas con bases aromáticas o productos de condensación de aldehídos con aminas.

Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, se pueden utilizar como agentes mediadores de adhesión entre materiales inorgánicos (por ejemplo, bolas de vidrio, fragmentos de vidrio, superficies de vidrio, fibras de vidrio, metales, materiales de carga oxídicos, ácidos silícicos) y polímeros orgánicos (por ejemplo, compuestos termoestables, compuestos termoplásticos, elastómeros) o respectivamente como agentes de reticulación y agentes modificadores de las superficies para superficies oxídicas. Los silatranos de la fórmula I se pueden utilizar como reactivos de acoplamiento en mezclas de cauchos rellenas con materiales de carga, por ejemplo, superficies de rodadura para cubiertas de neumáticos, artículos técnicos de caucho o suelas de calzados.

La adición de las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, así como la adición de los materiales de carga y los aditivos en el proceso de mezclado se pueden efectuar a unas temperaturas de la masa de 90 a 230°C, de manera preferida de 110 a 210°C, de manera especialmente preferida de 120 a 190°C. La adición de las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, se puede efectuar en común con otros agentes auxiliares para cauchos.

La mezclado de los cauchos con el material de carga, eventualmente con agentes auxiliares para cauchos y con las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, se puede llevar a cabo en unos conocidos equipos mezcladores, tales como los de cilindros, mezcladores internos y extrusoras mezcladoras.

La vulcanización de las mezclas de cauchos se puede efectuar a unas temperaturas de 90 a 230°C, de manera preferida de 110 a 210°C, de manera especialmente preferida de 120 a 190°C, eventualmente bajo una presión de 10 a 200 bares.

Las mezclas de cauchos conformes al invento se pueden utilizar para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción de cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos,

envolturas para cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de cilindros, llantas, suelas de calzados, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación y aislamiento.

Ejemplos:

Para los Ejemplos se utilizan las siguientes materias primas:

Trietanolamina:

La trietanolamina utilizada es de la entidad BASF AG y posee un contenido de agua de 0,28 mg/kg.

Polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo):

Si 266 de la entidad Evonik-Degussa GmbH

El polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266, utilizado para los ensayos, contiene según un análisis por RMN 2,2 % en peso de monosulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 80,9 % en peso de disulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 13,1 % en peso de trisulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 2,0 % en peso de tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo) y 1,2 % en peso de pentasulfuro de bis(trietoxisililpropilo). La longitud media de cadena determinada de la mezcla de polisulfuros es de 2,2 (se toma en cuenta el valor medio de S1-S10). En el polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) utilizado está contenido un 0,5 % en peso de 3-cloropropil-(trietoxisilano). El contenido de monómeros, determinable mediante ²⁹Si-RMN, es de 87,6 % en peso, referido a los átomos de Si detectados.

Ejemplo 1:

a. Preparación del silatrano de acuerdo con la fórmula I:

En un equipo compuesto por un matraz y un refrigerante de reflujo se mezclan, bajo un gas protector, 512 g de Si 266 con 319,2 g de trietanolamina (de la entidad BASF AG), 1.000 g de etanol y 4 g de NaOH a la temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 20 h a 35°C.

El producto incoloro precipitado se separa por filtración, se lava con etanol frío y se seca escalonadamente (con un gradiente de temperaturas) a hasta 100°C y hasta 5-10 mbar. Se aíslan 480 g (M = 501,6 g/mol) de un producto sólido con un contenido de disulfuro de bis(silatraniilpropilo) de > 85 % según un análisis por RMN.

El intervalo de puntos de fusión del producto aislado es de 140-146°C.

b. Producción de las partículas que contienen silatranos, conformes al invento:

En primer lugar se prepara una solución de polímero a base de 86 partes en peso de un aceite mineral basado en una parafina (Catenex S 925, de la entidad Shell) y 14 partes en peso de un polímero de SBR de la calidad 1500 (Heyplast SK 50 C de la entidad Paul Tiefenbacher). Para esto se calientan ambos componentes hasta aproximadamente 140°C y se agita hasta la disolución completa del polímero (durante aproximadamente 4 horas).

83 partes en peso del silatrano de acuerdo con la fórmula I del Ejemplo 1a se cargan y mezclan seguidamente con 17 partes en peso de esta solución de polímero. Pasa a emplearse un mezclador de la entidad Lödige con cabezas de cuchillas conectadas. La duración de la mezcladura depende de la consistencia diana del producto pulverulento. Ésta se alcanza después de aproximadamente 2 minutos. Al final del proceso de mezcladura, el producto deberá presentarse en estado exento de polvo, pero todavía capaz de corrimiento. Las partículas que contienen silatranos, mezcladas con la solución de polímero, se compactan o respectivamente granulan después de esto con un granulador de engranajes de la marca BEPEX.

Los obtenidos granulados de forma cilíndrica tienen una longitud de 1-1,5 cm. Los granulados no son pegajosos, son blandos y se pueden triturar fácilmente sin ningún gran consumo de fuerza.

Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, del Ejemplo 1b tienen una redondez media de 0,4, una elongación media de 1,75, una relación media de aspecto de 1,75 y una convexidad media de 0,95. Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, del Ejemplo 1 tienen una redondez de 0,11 a 0,96. Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, del Ejemplo 1 tienen una elongación de 1,02 a 3,02. Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, del Ejemplo 1 tienen una relación de aspecto de 1,06 a 2,94. Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, del Ejemplo 1 tienen una convexidad de 0,87 a 0,98.

Ejemplo 2: Mezclas de cauchos

La receta utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 1. En este caso, la unidad phr significa tantos por ciento en peso, referidos a 100 partes del caucho en bruto empleado. Los silanos se añaden de manera dosificada equimolarmente, es decir, con la misma cantidad de sustancia. El procedimiento general para la producción de mezclas de cauchos y de sus materiales vulcanizados se describe en la obra: "Rubber Technology Handbook" (Manual de tecnología de cauchos) de W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

Tabla 1

Sustancia	Mezcla 1 de referencia [phr]	Mezcla 2 [phr]
1ª etapa		
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	80
Disulfuro de bis(silatranil-propilo)	6,1	-
Partículas que contienen silatranos, conformes al invento, del Ejemplo 1b	-	7,35
ZnO	3	3
Ácido esteárico	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protektor G 3108	1	1
2ª etapa		
Etapa discontinua 1		
3ª etapa		
Etapa discontinua 2		
Vulkacit D	0	0
Vulkacit CZ	1,5	1,5
Perkacit TBzTD	0,2	0,2
Azufre	2,2	2,2

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

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

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

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

20 Las mezclas de cauchos se producen en un mezclador interno de acuerdo con la prescripción de mezcladura en la Tabla 2.

Tabla 2

Etapa 1	
Ajustes	
Equipo mezclador	Werner & Pfeleiderer tipo E
Número de revoluciones	80 min ⁻¹
Presión de la estampa	5,5 bares
Volumen vacío	1,58 l
Grado de llenado	0,58
Temperatura de flujo de paso	80 °C
Proceso de mezclado	
de 0 a 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
de 1 a 2 min	1/2 del ácido silícico, ZnO, ácido esteárico, Naftolen ZD, agente de acoplamiento
de 2 a 4 min	1/2 del ácido silícico, Vulkanox, Protektor limpiar
de 4 a 5 min	mezclar
de 5 a 5 min	ventilar
de 5 a 6 min	mezclar y sacar
Temperatura de la tanda discontinua	155-165 °C
Almacenamiento	durante 24 h a la temperatura ambiente

Etapa 2	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la Etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	80 min ⁻¹
Temperatura de flujo de paso	90 °C
Grado de llenado	0,56
Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	interrumpir la etapa discontinua 1
de 2 a 5 min	mantener la temperatura de la tanda a 160 °C por variación del número de revoluciones
5 min	sacar
Temperatura de la tanda discontinua	155-165 °C
Almacenamiento	Durante 4 h a la temperatura ambiente

Etapa 3	
Ajustes	
Equipo mezclador	como en la etapa 1 exceptuando:
Número de revoluciones	40 min ⁻¹
Grado de llenado	0,53
Temperatura de flujo de paso	50 °C
Proceso de mezclado	
de 0 a 2 min	etapa discontinua 2, agente acelerador, azufre
2 min	sacar y formar una lámina en bruto en un dispositivo laminador mezclador de laboratorio (diámetro 200 mm, longitud 450 mm, temperatura de flujo de paso 50 °C)
	Homogeneización: Hacer una incisión 5* a la izquierda, 5* a la derecha y sacar la lámina en bruto 6* en el caso de una ancha rendija entre cilindros (6 mm) y 3* en el caso de una estrecha rendija entre cilindros (3 mm)
Temperatura de la tanda	< 110°C

5

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

Tabla 3

Ensayo físico	Norma/condiciones
ML 1+4, 100°C 2ª etapa, 3ª etapa	DIN 53523/3, ISO 667
Comportamiento de vulcanización inicial, 130°C período de tiempo de vulcanización inicial t_5 período de tiempo de vulcanización inicial t_{35}	DIN 53523/4, ISO 667
Ensayo con un vulcametro, 165°C Dmax-Dmin (dNm) t 10% (min) y t 90% (min) t 80% - t 20% (min)	DIN 53529/3, ISO 6502
Ensayo de tracción junto al anillo, 23°C resistencia a la tracción (Mpa) alargamiento de rotura (%)	DIN 53504, ISO 37
Dureza Shore A, 23°C (SH)	DIN 53 505
Abrasión DIN	DIN ISO 4649

La Tabla 4 muestra los resultados del ensayo de técnica de cauchos.

5 Tabla 4

Mezcla nº		1	2
ML (1+4)	[ME]	67	65
t5	[min]	32,3	30,8
t35	[min]	38,6	36,8
Dmax-Dmin	[dNm]	15,9	16,3
t 10%	[min]	3,3	3,1
t 90%	[min]	7,6	7,2
t 80% - t 20%	[min]	2,1	2,0
Resistencia a la tracción	[MPa]	14,3	13,7
Alargamiento de rotura	[%]	375	370
Dureza Shore A	[SH]	62	62
Abrasión DIN	[mm ³]	90	90

10 Como se puede reconocer a partir de la Tabla 4, las mezclas de cauchos, que contienen el silatrano S2 pulverulento (la referencia) o respectivamente las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, proporcionan unas propiedades de técnica de cauchos equivalentes. Tanto los datos de las mezclas en bruto como también los de los materiales vulcanizados coinciden sorprendentemente bien. Las ventajas del silatrano S2, descritas en el documento WO 2007085521 A1, en comparación con el polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) Si 266, se pueden transferir por consiguiente a la formulación granular exenta de polvo del silatrano S2.

15 Ejemplo 3

Transportabilidad neumática

20 Se determinan las distribuciones de tamaños de partículas de unas partículas que contienen silatranos, antes y después del transporte a través de un tramo de ensayo. A través de la elevación de la proporción de polvo fino de las partículas que contienen silatranos durante el transporte neumático, se pueden sacar conclusiones acerca del comportamiento de transporte de las partículas que contienen silatranos que se emplean. El valor de APC se determina mediante utilización de un equipo neumático de ensayos de transporte [Käferstein P., Mörl L., Dalichau J., Behns W., Anexo al informe final del proyecto AiF "Zerfallsverhalten von Partikeln in Wirbelschichten" (Comportamiento de descomposición de partículas en capas fluidizadas), proyecto de investigación nº 11151 B, Magdeburgo, 1999, páginas 17 - 21], realizándose que desviándose de esto, la muestra se incorpora a través de un inyector Venturi. El equipo neumático de ensayo del transporte a presión, que se emplea, está descrito en el documento DE 102007025928.1. El equipo neumático de ensayo del transporte a presión se compone en lo esencial de

- 30 • dos canales de transporte,
- una válvula reguladora de la corriente de aire,
- un inyector de Venturi,
- un tramo de transporte ("bucle + arco")
- un equipo de medición de la difracción de luz láser,
- una caja de aire de salida
- 35 • una caja de protección contra el ruido.

La Figura 1 muestra la estructura de un equipo de transporte:

- 1 canal vibratorio tramo de carga,
- 2 canal vibratorio medición de referencia,
- 3 inyector Venturi,
- 4 espectrometro de difracción de luz láser,
- 5 5 válvula reguladora de la corriente de aire
- 6 caja de aire de salida,
- 7 tramo de carga.

La caja de protección contra el ruido tiene las dimensiones 1,9 * 1,3 * 1,0 m (L/H/B). Las conducciones tubulares a base de un acero inoxidable poseen un diámetro interno de 44 mm. El bucle tiene un perímetro de 1,5 m. El arco tiene una longitud de 0,5 m. El aire y la presión de transporte requerida se obtienen a partir de la red de aire a presión (6 bares). A través de la válvula reguladora de la corriente de aire se ajusta el caudal de la corriente de aire o respectivamente la velocidad del aire, estando estructurada la instalación para un caudal máximo de la corriente de aire de 180 m³/h. La velocidad del aire se ajusta a 14 m/s, referida a la sección transversal del tubo de 44 mm. La adición dosificada de las partículas que contienen silatranos en el tubo descendente se efectúa a través de un canal vibratorio. El canal vibratorio y la abertura del tubo descendente se alojan con la finalidad de establecer la insonorización. Para realizar el llenado del embudo se puede abrir una tapa transparente de material sintético. El régimen de transporte en el canal vibratorio se escoge de tal manera que resulte una carga con materiales sólidos de 27 g/kg de aire. Para introducir las partículas que contienen silatranos en el tramo de transporte se necesita un inyector de Venturi. El inyector tiene un diámetro en el sitio más estrecho de 22 mm y un tramo de aceleración de 50 mm (longitud desde la zona de alimentación de la muestra a través de un embudo hasta el extremo del difusor). Detrás del inyector sigue un tramo de transporte (bucle + arco), en el que las partículas que contienen silatranos son solicitadas. A continuación, las partículas que contienen silatranos acceden a través de un embudo al rayo láser ensanchado del aparato de medición de la difracción de luz láser. Se registra la distribución de tamaños de partículas. La corriente de partículas en el aire accede a través de la caja de aire de salida a la conducción de aspiración y por consiguiente al sistema de aspiración del edificio. Para realizar una medición de referencia sin ninguna solicitud de las partículas que contienen silatranos, está a disposición el segundo canal vibratorio. Aquí, el correspondiente tubo descendente conduce directamente al embudo y a la zona de medición de la difracción de luz láser y a continuación asimismo a la conducción de aspiración.

El valor de APC caracteriza al comportamiento de abrasión y de rotura de las partículas que contienen silatranos, en el caso del transporte neumático. El valor de APC es la diferencia entre la proporción de tamaños de partículas < 125 µm (porción finísima) en % en peso después de un transporte neumático de las partículas que contienen silatranos, y la proporción de tamaños de partículas < 125 µm (porción finísima) en % en peso de las partículas que contienen silatranos, no solicitadas (sin transporte neumático).

Para la determinación de la transportabilidad neumática, se investigan un silatrano de acuerdo con el Ejemplo 1a, unas partículas que contienen silatranos, conformes al invento de acuerdo con el Ejemplo 1b y una mezcla de cauchos, extrudida y desmenuzada, que contiene 3,2 % en peso de un silatrano de acuerdo con el Ejemplo 1a, en el equipo de transporte neumático antes mencionado. Los resultados se recopilan en la Tabla 5.

Tabla 5

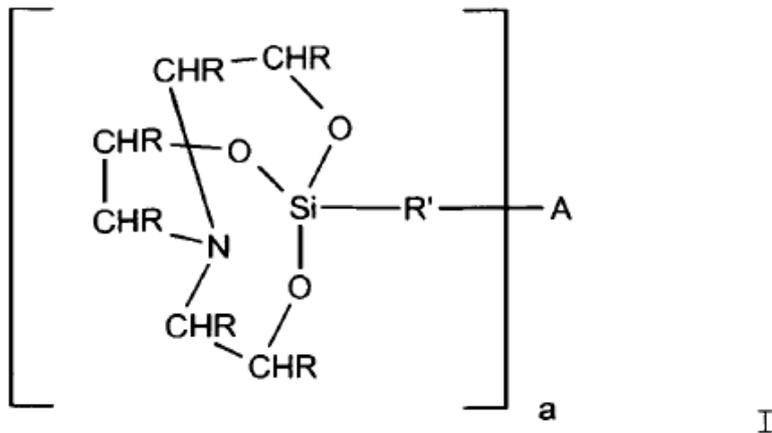
	Silatrano de acuerdo con el Ejemplo 1a	Partículas que contienen silatranos, de acuerdo con el Ejemplo 1b	Mezcla de cauchos, que contiene 3,2 % en peso de un silatrano de acuerdo con el Ejemplo 1a
	Ejemplo comparativo		Ejemplo comparativo
Porción finísima < 125 µm sin transporte neumático (% en peso)	12,3	0,2	0
Porción finísima < 125 µm después del transporte neumático (% en peso)	n.d.	0,3	n.d.
Valor de APC (% en peso)	-	0,1	-

n.d. = no determinable

El silatrano de acuerdo con el Ejemplo 1a (Ejemplo comparativo) tiene una alta porción finísima (porción de polvo fino) y, debido a la insuficiente capacidad de corrimiento, dio lugar a problemas al realizar la alimentación de las muestras para la medición de la transportabilidad neumática. La mezcla de cauchos, que contiene 3,2 % en peso de un silatrano de acuerdo con el Ejemplo 1a, tiene una porción finísima de 0 %, pero no se puede transportar neumáticamente puesto que esto conduce a pegamientos. Las partículas que contienen silatranos, conformes al invento, de acuerdo con el Ejemplo 1b, muestran una baja porción finísima y pueden ser transportadas neumáticamente, siendo muy pequeño el valor de APC.

REIVINDICACIONES

5 1. Partículas que contienen silatranos, caracterizadas porque éstas contienen por lo menos un caucho y de 55 a 99 % en peso, referido al peso total de las partículas que contienen silatranos, de un silatrano de la fórmula general I,



realizándose que los **R** son iguales o diferentes y representan H, un grupo alquilo de C₁ hasta C₁₂, cíclico, lineal o ramificado, un grupo carboxilo (-COOH), un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo aralquilo sustituido o sin sustituir,

10 los **R'** son iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbilo de C₁-C₃₀ bivalente, ramificado o sin ramificar, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático/aromático mixto,

a es igual a 1 ó 2,

15 **A**, para **a** igual a 1, es -SH, -NH₂, -SCN, -Cl, -H, -OR", -O-CH₂-CH(O)\CH₂, -O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, -NHR", -NR"₂, -CH=CH₂, -S-C(O)-R", -S-C(O)-N(R")₂ ó -S-C(S)-N(R")₂, siendo los **R"** iguales o diferentes y representando H, un grupo alquilo de C₁ hasta C₁₈, cíclico, lineal o ramificado, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, de manera preferida un grupo fenilo, o un grupo aralquilo sustituido o sin sustituir,

y

A, para **a** igual a 2, es -S_x-, siendo **x** una longitud media de la cadena de azufres de 1,1 a 5.

20 2. Partículas que contienen silatranos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque éstas tienen una elongación de 1 a 20.

25 3. Partículas que contienen silatranos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque éstas tienen una relación de aspecto de 1 a 20.

4. Partículas que contienen silatranos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque éstas tienen una convexidad de 0,1 a 1.

30 5. Partículas que contienen silatranos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque éstas tienen una redondez de 0,1 a 1.

35 6. Procedimiento para la producción de partículas que contienen silatranos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se mezclan de 55 a 99 % en peso, referido al peso total de las partículas que contienen silatranos, de un silatrano de la fórmula general I y el caucho, y se someten a una etapa de conformación.

7. Procedimiento para la producción de partículas que contienen silatranos, de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque la etapa de conformación es una de laminación, prensado, extrusión, compresión, granulación por rodadura, granulación por atomización, granulación por tamizado o prensado con matrices.

40 8. Procedimiento para la producción de mezclas de cauchos, caracterizado porque se mezclan
 (a) por lo menos un caucho,
 (b) por lo menos un material de carga y
 (c) las partículas que contienen silatranos, de acuerdo con la reivindicación 1.

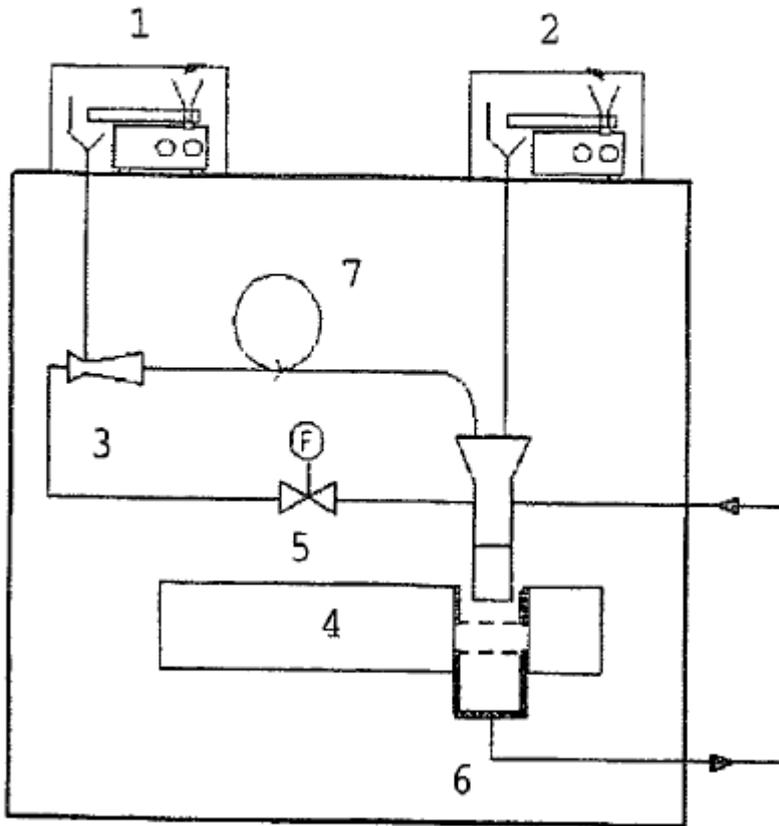


Figura 1