

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 673**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07869994 .9**  
96 Fecha de presentación: **27.12.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2099857**  
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 617649**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.03.2012**

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

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

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 376 673 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 se fechó el 7 de mayo de 2001 según 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 11/617.649, presentada el 28 de diciembre de 2006, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

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

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

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

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

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

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

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

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

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 silados, y a composiciones de neumático y componentes de neumático que contienen las composiciones de carga.

2. Antecedentes e información de material

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, parece que las partículas de la carga tienden a atraerse entre sí y a aglomerarse en la matriz elastómera. Como tal, hay una reducción en el número de enlaces de carga-elastómero creados durante el proceso de mezclamiento. 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 alcoxilalquilicos, cada uno en un extremo de una cadena de átomos de azufre. Los dos grupos alcoxilicos 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 alcoxilicos 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 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 al desgaste 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. Las 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 puede inhibir 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 ser capaces de formar más de un enlazamiento 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/o la reacción con el polímero.

La presente invención resuelve las deficiencias de las composiciones mencionadas anteriormente que implican agentes de acoplamiento silánicos de varias maneras. Los silanos de la presente invención descritos aquí no están limitados a dos grupos sililo, ni a una cadena de átomos de azufre. De hecho, la arquitectura molecular en la que múltiples cadenas de polisulfuro 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 las 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 núcleo también contiene múltiples grupos de polisulfuro que están unidos a un átomo de carbono primario. La unión disminuye significativamente el impedimento estérico del núcleo, e incrementa la reactividad de los polisulfuros con el polímero. Se cree que 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 en dos cadenas poliméricas diferentes, y también permite la unión, tal como mediante enlazamiento, a una carga.

## 15 SUMARIO DE LA INVENCION

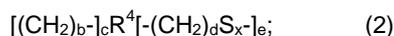
En una primera realización de la presente invención, se proporciona una composición de carga que fluye libremente preformada, tal como para uso en composiciones de neumático, que comprende:

- a) una carga;
- b) un primer silano que es un polisulfuro con núcleo silado de la fórmula general (1)

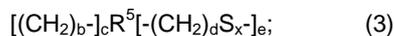


en la que:

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



25 cada caso de  $G^2$  se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente de 1 a 30 átomos de carbono que contiene un grupo polisulfuro representado por la fórmula general (3):



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;

30 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  $R^2$  es un fragmento hidrocarbonado de cadena lineal representado por  $-(CH_2)_r-$ ;

35 cada caso de  $R^4$  se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado 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, alqueno, alquino, arilo y aralquilo cíclicos de cadena ramificada o lineal en los que se han sustituido  $a + c + e - 1$  hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado polivalente de 1 a 27 átomos de carbono;

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

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

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  $X^1$  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, f, 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; f es 0 a 5; m y p son 1 a 100; n es 1 a 15; o es 0 a 10; y x es 1 a 10; y, opcionalmente,

5

c) un segundo silano que tiene la fórmula general (4)



en la que:

cada caso de R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> 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 (-SiX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>X<sup>3</sup>), en el que X<sup>1</sup> se selecciona independientemente de -Cl, -Br, -OH, -OR<sup>6</sup>, y R<sup>6</sup>C(=O)O-, en los que R<sup>6</sup> 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 X<sup>2</sup> y X<sup>3</sup> se seleccionan independientemente de hidrógeno, R<sup>6</sup>, X<sup>1</sup>, y grupos que contienen –OSi que resultan de la condensación de silanoles.

10

15

En una segunda realización de la presente invención, se proporciona una composición de caucho, tales como para uso en composiciones 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.

20

La presente invención también se refiere a una composición de neumático para formar un componente de neumático, formándose la composición 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;

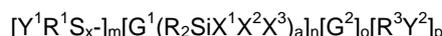
25

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 combinación de los mismos; y

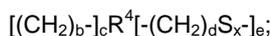
30

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



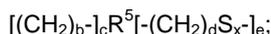
en la que:

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



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

40



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

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

45

cada caso de R<sup>2</sup> es un fragmento hidrocarbonado de cadena lineal representado por -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-;

cada caso de R<sup>4</sup> se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 1 a

alrededor de 28 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de  $a + c + e$ , e incluye grupos alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo y aralquilo cíclicos de cadena ramificada y lineal en el que se han sustituido  $a + c + e - 1$  hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado polivalente de 1 a 27 átomos de carbono;

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

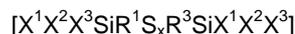
10 cada caso de  $X^1$  se selecciona independientemente de  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-OH$ ,  $-OR^6$ , y  $R^6C(=O)O-$ , en los que  $R^6$  es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

15 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  $X^1$  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  $a, b, c, d, e, f, m, n, o, p, y, x$ , está dado independientemente por:  $a, c$  y  $e$  son 1 a 3;  $b$  es 1 a 5;  $d$  es 1 a 5;  $f$  es 0 a 5;  $m$  y  $p$  son 1 a 100;  $n$  es 1 a 15;  $o$  es 0 a 10; y  $x$  es 1 a 10; y,

20 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  $-80^\circ C$  y no mayor que  $0^\circ C$ .

La composición de carga que fluye libremente preformada se puede formar además a partir de un segundo silano que tiene la fórmula general



25 en la que:

30 cada caso de  $R^1$  y  $R^3$  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 ( $-SiX^1X^2X^3$ ), en el que  $X^1$  se selecciona independientemente de  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-OH$ ,  $-OR^6$ , y  $R^6C(O)O-$ , en los que  $R^6$  es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alqueniilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada o lineal, y  $X^2$  y  $X^3$  se seleccionan independientemente de hidrógeno,  $R^6$ ,  $X^1$ , y grupos que contienen  $-OSi$  que resultan de la condensación de silanoles.

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, incluyendo neumáticos y componentes de neumático, fabricados a partir de estos elastómeros. 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.

#### 45 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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.

5 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.

10 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 similares a láminas y pueden estar compuestas de minerales 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, carbón, 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.

20 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.

25 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.

30 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.

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

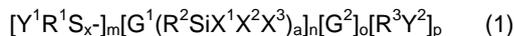
40 La expresión “composiciones de neumático” incluye aquellas composiciones útiles para la fabricación de neumáticos o componentes de neumático, e incluye composiciones de caucho que incluyen al menos un caucho, un silano o una composición de carga que fluye libremente que contiene, o deriva de, polisulfuro 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  $-80^{\circ}\text{C}$  y no mayor que  $0^{\circ}\text{C}$ . 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  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $+80^{\circ}\text{C}$  y una compresión específica de  $10 \pm 0,2\%$  a 10 Hz.

50 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;

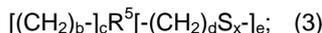
b) un primer silano que es un polisulfuro con núcleo silado de la fórmula general (1)



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



cada caso de  $G^2$  se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada polivalente de 1 a 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 20 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada o lineal en los que se substituyó un átomo de hidrógeno por un grupo  $Y^1$  o  $Y^2$ ;

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

cada caso de  $R^2$  se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado de cadena lineal divalente representado por  $-(CH_2)_f$ ;

20 cada caso de  $R^4$  se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado 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 de cadena ramificada o lineal en los que se han substituido  $a + c + e - 1$  hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado polivalente de 1 a 27 átomos de carbono;

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

30 cada caso de  $X^1$  se selecciona independientemente de grupos hidrolizables  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-OH$ ,  $-OR^6$ , y  $R^6C(=O)O-$ , en los que  $R^6$  es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, 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  $-OSi$  que resultan de la condensación de silanoles;

35 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 3;  $b$  es 1 a 5;  $c$  es 1 a 3;  $d$  es 1 a 5;  $e$  es 1 a 3;  $f$  es 0 a 5;  $m$  es 1 a 100;  $n$  es 1 a 15;  $o$  es 0 a 10;  $p$  es 1 a 100; y  $x$  es 1 a 10; y, opcionalmente,

c) un segundo silano que tiene la fórmula general (4)



en la que:

40 cada caso de  $R^1$  y  $R^3$  se elige 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, en los que un átomo de hidrógeno se substituyó por un grupo sililo ( $-SiX^1X^2X^3$ ), en el que  $X^1$  se selecciona independientemente de  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-OH$ ,  $-OR^6$ , y  $R^6C(=O)O-$ , en los que  $R^6$  es cualquier grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e incluye grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo de cadena ramificada o lineal, y  $X^2$  y  $X^3$  se seleccionan independientemente de hidrógeno,  $R^6$ ,  $X^1$ , y grupos que contienen  $-OSi$  que resultan de la condensación de silanoles.

45

El término "heterocarbono", como se usa aquí, se refiere a cualquier estructura hidrocarbonada en la que la cadena principal de enlaces 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 enlaces 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 hidrocarburo 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.

De este modo,  $R^4$  y  $R^5$  del polisulfuro de núcleo silado pueden incluir, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos polivalentes ramificados, de cadena lineal, 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, alquenilo, alquinilo, arilo y/o aralquilo de cadena lineal o ramificada.

Como se usa aquí, "alquilo" incluye grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos; "alquenilo" incluye cualquier grupo alquenilo, lineal, ramificado, o cíclico, que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, en el que el punto de sustitución puede estar en un doble enlace carbono-carbono o en cualquier otra parte en el grupo; y "alquinilo" incluye cualquier grupo alquinilo lineal, ramificado, o cíclico, que contiene uno o más triples enlaces carbono-carbono, e igualmente también, opcionalmente, uno o más dobles enlaces carbono-carbono, en el que el punto de sustitución puede estar en un triple enlace carbono-carbono, un doble enlace carbono-carbono, o en cualquier otra parte en el grupo. Los ejemplos de alquilos incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isobutilo. Los ejemplos de alquenilos incluyen, pero no se limitan a, vinilo, propenilo, alilo, metalilo, etilidenil-norbornano, etiliden-norbornilo, etilidenil-norborneno, y etiliden-norbornenilo. Algunos ejemplos de alquinilos incluyen, pero no se limitan a, acetilenilo, propargilo, y metilacetilenilo.

Como se usa aquí, "arilo" incluye cualquier 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 fenetilo, y algunos ejemplos de arenilos incluyen, pero no se limitan a, tolilo y xililo.

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

Los ejemplos representativos de  $X^1$  incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, fenoxi, benciloxi, 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.

Los ejemplos representativos de  $R^1$  y  $R^3$  incluyen los alquilos terminales de cadena lineal, sustituidos adicionalmente de forma terminal en el otro extremo, tales como  $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ , y  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ , y sus análogos sustituidos en beta, tales como  $-CH_2(CH_2)_uCH(CH_3)-$ , en los que  $u$  es cero a 17; la estructura derivable de cloruro de metalilo,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ ; cualquiera de las estructuras derivables de divinilbenceno, tales como  $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH_2CH_2-$  y  $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_3)-$ , en las que la notación  $C_6H_4$  representa un anillo bencénico disustituido; cualquiera de las estructuras derivables de éter dialílico, tales como  $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$  y  $-CH_2CH_2CHOCH_2CH(CH_3)-$ ; 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, tetrahidrodiclopentadieno, o ciclododeceno, 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  $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH(CH_3)-$ , -

$\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}-$   
 $(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ , 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 monoinsaturadas derivables de mirceno que carecen de un C=C trisustituido, tales como  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ ,  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}-$   
 $\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ , 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  $G^1$  tridentado incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de diolefinas  
 10 terminales no conjugadas, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{q+1}\text{CH}(\text{CH}_2)-$  y  $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ , en las que  $q$  es cero a  
 20; cualquiera de las estructuras derivables de divinilbenceno, tales como  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3-)$   
 $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , en las que la notación  $\text{C}_6\text{H}_4$  representa un anillo bencénico disustituido y  $\text{C}_6\text{H}_3-$  representa un anillo  
 trisustituido; estructuras derivables de butadieno, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ; cualquiera de las estructuras  
 derivables de isopreno, tales como  $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ; cualesquiera estructuras  
 15 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  $(-$   
 $\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)-$ , en las que la notación  $\text{C}_6\text{H}_9$  representa cualquier isómero del anillo ciclohexánico  
 trisustituido; cualquiera de las estructuras derivables de mirceno, tales como,  $-\text{CH}_2(\text{C}-)$   
 $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , y  $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ; las estructuras derivables de  
 trimetilolalcanos, tales como  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$ ; glicerilo, cuya estructura es  $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ , y  
 su análogo metílico, cuya estructura es  $-\text{CH}_2(-\text{CCH}_3)\text{CH}_2-$ ; y el derivado trietanolanímico,  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ .

Los ejemplos representativos de  $G^1$  polivalente incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de diolefinas  
 20 terminales no conjugadas, tales como  $-\text{CH}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{CH}_2)-$ , en la que  $q$  es de 1 a 20; cualquiera de las  
 estructuras derivables de divinilbenceno, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2)-$ , en la que la notación  $\text{C}_6\text{H}_4$   
 representa un anillo bencénico disustituido; cualquiera de las estructuras derivables de éter dialílico, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH}-)$   
 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)-$ ; cualquiera de las estructuras derivables de butadieno, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{CH}-)$   
 $\text{CH}_2-$ ; cualquiera de las estructuras derivables de piperileno, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{CH}-)\text{CH}_2(\text{CH}_3)-$ ; cualquiera de  
 25 las estructuras derivables de isopreno, tales como  $-\text{CH}_2(\text{C}-)(\text{CH}_3)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ; cualquiera de las estructuras que  
 contienen vinilo derivables de trivinilciclohexano, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH}-)(\text{vinilC}_6\text{H}_9)(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)$   
 $\text{CH}_2]_2$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2]_2$ , y  $\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH}-)\text{CH}_2]_3$ , en las que la notación  $\text{C}_6\text{H}_9$  representa cualquier isómero del  
 anillo ciclohexánico trisustituido; cualquiera de las estructuras saturadas derivables de trivinilciclohexano, tales como  
 30  $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ , y  $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)-][\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ , en las que la notación  $\text{C}_6\text{H}_9$  representa cualquier  
 isómero del anillo ciclohexánico trisustituido; cualquiera de las estructuras monoinsaturadas derivables de mirceno  
 que contienen un C=C trisustituido, tales como  $-\text{CH}_2(\text{C}-)[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{CH}-)\text{CH}_2-$ ; y pentaeritrilo, cuya estructura es  $\text{C}(\text{CH}_2)_4$ .

Los ejemplos representativos de  $G^2$  didentado incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de diolefinas  
 35 terminales no conjugadas, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{q+1}\text{CH}_2(\text{CH}_2)-$  y  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_q\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ , en las que  $q$  es cero a  
 20; cualquiera de las estructuras derivables de divinilbenceno, tales como  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , en la que la  
 notación  $\text{C}_6\text{H}_4$  representa un anillo bencénico disustituido; cualquiera de las estructuras derivables de butadieno,  
 tales como  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ; cualquiera de las estructuras derivables de isopreno, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$   
 y  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ; cualesquiera estructuras derivables de trivinilciclohexano, tales  
 40 como  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{vinilC}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_3$ , en las que la notación  $\text{C}_6\text{H}_9$  representa cualquier  
 isómero del anillo ciclohexánico trisustituido; cualquiera de las estructuras derivables de mirceno, tales como,  
 $-\text{CH}_2(\text{CH})[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ; y el derivado trietanolanímico,  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ .

Los ejemplos representativos de  $G^2$  tridentado incluyen, pero no se limitan a, estructuras derivables de diolefinas  
 45 terminales no conjugadas, tales como  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{q+1}\text{CH}(\text{CH}_2)-$ , en la que  $q$  es cero a 20; estructuras derivables de  
 trivinilciclohexano, tales como  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$ , en la que la notación  $\text{C}_6\text{H}_9$  representa cualquier isómero del anillo  
 ciclohexánico trisustituido; las estructuras derivables de trimetilolalcanos, tales como  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$  y  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3$ ; y el derivado trietanolanímico,  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ .

Los ejemplos representativos de polisulfurosilanos con núcleo silado de la presente invención incluyen, pero no se  
 50 limitan a, cualquiera de los isómeros de 2-trietoxisilil-1,3-bis-(3-trietoxisilil-1-propiltetratria)propano, 4-(2-trietoxisilil-1-  
 etil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratriadecil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6-  
 tetratriadecil)ciclohexano; 4-(2-dietoximetilsilil-1-etil)-1,2-bis-(13-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratriadecil)ciclohexano; 4-(2-  
 trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(10-trietoxisilil-3,4,5,6,7-pentatiadecil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(10-  
 trietoxisilil-3,4,5,6,7-pentatiadecil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-  
 55 tetrtianonil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetrtianonil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-  
 1-etil)-1,4-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetrtianonil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-  
 tritiaoctil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-2,4-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-  
 1,4-bis-(8-trietoxisilil-3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(7-trietoxisilil-3,4-  
 ditiaheptil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,4-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-  
 2,4-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano; 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-1-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)-2-(8-trietoxisilil-  
 60 3,4,5-tritiaoctil)ciclohexano; 4-(2-trietoxisilil-1-etil)-1,2-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetrtianonil)benceno; tetrasulfuro de

bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2--(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; trisulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; disulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; disulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo]; trisulfuro de bis-2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo]; tetrasulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo]; tetrasulfuro de bis-[2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-2--(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)fenil]etilo]; trisulfuro de bis-2-[4-(2-trietoxisilil-1-etil)-3-bis-(9-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexil]etilo]; disulfuro de bis-[2-[4-(2-dietoximetilsilil-1-etil)-2-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexil]etilo].

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

En otra realización de la presente invención, se describen las Fórmulas (1), (2) y (3), en las que cada caso de  $R^1$  y  $R^3$  se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a alrededor de 5 átomos de carbono que incluye grupos alquilo, 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 3; cada caso de  $R^4$  se escoge independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 3 a alrededor de 10 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de  $a + c + e$ , e incluye alquilo cíclico o arilo en el que se han sustituido  $a + c + e - 1$  hidrógenos; cada caso de  $R^5$  se escoge independientemente de un fragmento hidrocarbonado polivalente de 3 a alrededor de 10 átomos de carbono que se obtuvo mediante sustitución de átomos de hidrógeno igual a la suma de  $c + e$ , e incluye grupos alquilo, 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 independientemente del conjunto de grupos hidrolizables que consisten en  $-\text{OH}$  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 del grupo que consiste en los miembros enumerados anteriormente para  $R^6$ , los miembros enumerados anteriormente para  $X^1$ , y grupos que contienen  $-\text{OSi}$  que resultan de la condensación de silanoles; cada caso de los subíndices  $a, b, c, d, e, f, m, n, o, p, y, x$ , está dado independientemente por:  $a$  es 1 a alrededor de 2;  $b$  es 1 a alrededor de 3;  $c$  es 1;  $d$  es 1 a alrededor de 3;  $e$  es 1;  $f$  es 0 a alrededor de 3;  $m$  es 1;  $n$  es 1 a alrededor de 10;  $o$  es 0 a alrededor de 1;  $p$  es 1, y  $x$  es 1 a alrededor de 4.

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, ( $-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ ), en el que  $X^1$  se escoge independientemente de cualquiera de grupos hidrolizables seleccionados 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 un grupo alquilo, alqueno, arilo o aralquilo de cadena lineal o ramificada, y  $X^2$  y  $X^3$  se toman independientemente de hidrógeno, los miembros enumerados anteriormente para  $R^6$ , los miembros enumerados anteriormente para  $X^1$ , y grupos que contienen  $-\text{OSi}$  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 pueden mitigar aún más las interacciones estéricas, y también añaden flexibilidad a la estructura química del silano, lo que puede potenciar 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 puede hacer 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. Las estructuras en las que el grupo polisulfuro está enlazado

directamente a estructuras anulares de átomos de carbono secundarios y terciarios, especialmente estructuras aromáticas, pueden ser rígidas y estéricamente impedidas. Los aceleradores y agentes de curado no se pueden orientar fácilmente por sí mismos con el grupo polisulfuro para efectuar la reacción, y el polisulfuro con núcleo silado no se puede orientar fácilmente él mismo para satisfacer los sitios de unión disponibles en la sílice y el polímero. Esto tendería a dejar grupos de azufre sin unir al polímero, reduciendo de ese modo la eficiencia mediante la cual se lleva a cabo el principio de enlazamiento múltiple de silano a polímero vía múltiples grupos de azufre en el silano.

La función de los otros silanos en la 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. Sin estar atados por la teoría, se cree que la naturaleza no reactiva de las cargas se puede demostrar 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, que se incorpora aquí como referencia. 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  $3502\text{ cm}^{-2}$  de la sílice cuando se toma a  $105^\circ\text{C}$  y cuando se toma a  $500^\circ\text{C}$ , 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.

Las cargas reforzantes útiles en la presente invención incluyen cargas en las que los silanos pueden ser 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, puede ser 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 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 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En una realización adicional de la presente invención, las cargas pueden estar en forma hidratada.

El área superficial de porosidad de mercurio es la superficie específica determinada mediante porosimetría de mercurio. Usando este método, el mercurio penetra en los poros de la muestra después de un tratamiento térmico para eliminar los volátiles. Las condiciones de montaje se pueden describir adecuadamente usando una muestra de alrededor de 100 mg; eliminando los volátiles durante alrededor de 2 horas a alrededor de  $105^\circ\text{C}$  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 media de porosidad de mercurio para la sílice debería estar en el intervalo de alrededor de 100 a alrededor de  $300\text{ m}^2/\text{g}$ .

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

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

En una realización de la invención, las composiciones de carga pueden utilizar el polisulfuro con núcleo 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 partículas de alrededor de 15 a alrededor de 95 por ciento en peso de la carga sílicea, 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 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 síliceas a negro de humo de al menos alrededor de 3 a 1. En todavía otra realización, una relación en peso de cargas síliceas a negro de humo de al menos alrededor de 10 a 1. En todavía otra realización de la presente invención, la relación en peso de cargas síliceas a negro de humo puede oscilar de alrededor de 3 a 1 a alrededor de 30 a 1.

En una realización de la invención, la carga puede incluir 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 silado de la presente invención, y opcionalmente un segundo silano, con la condición de que la mezcla de los componentes sumen 100 por cien. La carga sílicea 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, en grados variables, con él, por ejemplo el caso con soportes que poseen funcionalidad superficial hidroxílica metálica, por ejemplo sílices y otras partículas síliceas 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 la fabricación de componentes de neumático o en la fabricación de neumáticos, que comprende:

- (a) un componente de caucho;
- (b) una composición de carga que fluye libremente con un polisulfuro con núcleo silado de Fórmula (1);
- (c) y, opcionalmente, un segundo silano de Fórmula (4).

El polisulfurosilano o polisulfurosilanos con núcleo 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 se pueden añadir durante diversas etapas de mezclamiento. Si los polisulfurosilanos con núcleo silado y, opcionalmente, otros silanos y carga se añaden separadamente a la mezcla de caucho durante el mezclamiento del caucho y la carga, o la etapa de procesamiento, se considera que el polisulfurosilano o polisulfurosilanos con núcleo silado se combina o combinan entonces de una manera in situ con la carga.

De acuerdo con 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 silado de Fórmula (1);
- (c) opcionalmente, silanos de Fórmula (4);
- (d) agentes de curado; y
- (e) opcionalmente, otros aditivos.

Los cauchos útiles con 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.

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 alrededor de 5 a alrededor de 50 por ciento, y en otra realización de alrededor de 9 a alrededor de 36 por ciento. Según otra realización de la presente invención, el polímero se puede seleccionar de 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.

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.

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 elevado de vinilo (50-75 por ciento de vinilo), copolímeros de estireno/isopreno, caucho de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo preparado mediante polimerización en emulsión, y caucho de copolímero de butadieno/acrilonitrilo. Para algunas aplicaciones, se puede usar un estireno/butadieno derivado mediante polimerización en emulsión (ESBR) que tiene un contenido relativamente convencional de estireno de alrededor de 20 a 28 por ciento de estireno unido, o un ESBR que tiene un contenido medio a relativamente elevado de estireno unido de alrededor de 30 a 45 por ciento.

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

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 alrededor de 120 partes por cien partes de caucho (phr), o alrededor de 5 a alrededor de 100 phr. 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 superficie específica de BET, según se mide usando gas nitrógeno, en el intervalo de alrededor de 40 a alrededor de 600 m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup>/g. El método de BET para medir la superficie específica se describe en el Journal of the American Chemical Society, Volumen 60, página 304 (1930). La sílice también se puede caracterizar típicamente por tener un valor de absorción de ftalato de dibutilo (DBP) en un intervalo de alrededor de 100 a alrededor de 350, y más habitualmente alrededor de 150 a alrededor de 300. Además, es de esperar que la sílice, así como la alúmina y el aluminosilicato mencionados anteriormente, tenga una superficie específica de CTAB en un intervalo de alrededor de 100 a alrededor de 220. La superficie específica de CTAB es la superficie externa según se mide mediante bromuro de cetiltrimetilamonio con un pH de alrededor de 9. El método se describe en ASTM D 3849.

Las composiciones de caucho de la presente invención se pueden preparar mezclando uno o más polisulfurosilanos con núcleo 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 silado, y 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 silado presente en la combinación resultante debería ser alrededor de 0,05 a alrededor de 25 partes en peso por cien partes en peso de polímero orgánico (phr); y 1 a 10 phr en otra realización. Todavía en otra realización, las composiciones de la carga se pueden usar en cantidades que oscilan desde alrededor de 5 hasta alrededor de 120 phr, y todavía en otra realización, las composiciones de la carga se pueden usar en cantidades que oscilan desde alrededor de 25 hasta alrededor de 110 phr, o alrededor de 25 hasta alrededor de 105 phr.

En la práctica, los productos de caucho vulcanizado con azufre, tales como neumáticos, se pueden preparar 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 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 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 alrededor de 130°C, a fin de evitar o retardar el curado prematuro del caucho curable con azufre, alguna veces denominado como carbonización. La mezcla de caucho, también denominada como un compuesto o composición de caucho, se deja típicamente enfriar, algunas veces después o durante un 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 enlaces S-S (es decir, disulfuro, trisulfuro, tetrasulfuro, etc.; polisulfuro) en los polisulfurosilanos con núcleos silados y cualesquiera otras fuentes de azufre libres en la mezcla de caucho.

El 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.

La primera reacción es una reacción relativamente rápida, y se cree que tiene lugar entre la carga y el grupo alcóxido de silicio de los polisulfuros con núcleos silados. Tal reacción se puede producir a una temperatura relativamente baja, tal como, por ejemplo, a alrededor de 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 silado y el caucho vulcanizable con azufre a una temperatura más elevada, por ejemplo por encima de alrededor de 140°C.

Se puede usar otra fuente de azufre, por ejemplo en forma de azufre elemental, tal como, pero sin limitarse a, S<sub>8</sub>. Un dador 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 dadores de azufre pueden ser, por ejemplo, aunque no se limitan a, aceleradores de la vulcanización de polisulfuro y polisulfuros organosilánicos con al menos dos átomos de azufre conectores en su puente de polisulfuro. La cantidad de adición de fuente de azufre libre a la mezcla se puede controlar o manipular como materia de elección relativamente de forma independiente de la adición del polisulfurosilano con núcleo silado mencionado anteriormente. De este modo, por ejemplo, la adición independiente de una fuente de azufre se puede manipular mediante la cantidad de adición de la misma y mediante la secuencia de adición con relación a la adición de otros ingredientes a la mezcla de caucho.

En una realización de la invención, la composición de caucho puede comprender por lo tanto alrededor de 100 partes en peso (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 vinílico aromático, alrededor de 5 a alrededor de 120, 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 silado como se describe en la presente invención.

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 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 silado de la presente invención basado en el peso total de la composición de carga.

La composición de caucho se puede preparar mezclando primero caucho, carga y polisulfurosilano con núcleo silado, o caucho, carga pretratada con toda o una porción del polisulfurosilano con núcleo silado y cualquier polisulfurosilano con núcleo silado que quede, en una primera etapa de 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 silado y cualquier polisulfurosilano con núcleo 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 130°C y alrededor de 200°C, y el curado se logra en alrededor de 5 a alrededor de 60 minutos.

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

Se pueden añadir otros ingredientes opcionales en las composiciones de caucho de la presente invención,

incluyendo auxiliares del curado, es decir, compuestos de azufre, incluyendo 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.

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

Opcionalmente, se pueden usar aquí aceleradores de la vulcanización, es decir, dadores de azufre adicionales. Se aprecia que pueden 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 alquifenol, isopropilxantato de cinc (ZIX), N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (DCBS), N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS), N-terc-butil-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-mercaptotolumidazol, ditiobis(N-metilpiperazina), ditiobis(N-beta-hidroxiethylpiperazina) y ditiobis(dibencilamina). Otros dadores de azufre adicionales pueden ser, por ejemplo, derivados de tiuram y de morfolina. Representativos de tales dadores 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 entremedias en una realización, y de alrededor de 0,8 a alrededor de 1,5 phr y todos los subintervalos entremedias 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 acelerador secundario, el acelerador secundario puede ser una guanidina, ditiocarbamato y/o compuestos de tiuram. Preferiblemente, como acelerador secundario se utiliza disulfuro de tetrabenciltiuram, en combinación con N-terc-butil-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 igualmente para todas las otras partes del neumático. Los neumáticos se pueden construir, moldear, dar forma y curar mediante diversos métodos que son conocidos y serán fácilmente manifiestos para aquellos que tienen pericia en tal técnica.

- 5 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 la carga preformada 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  
10 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  
15 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  $-80^{\circ}\text{C}$  y no mayor que  $0^{\circ}\text{C}$ . 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  $-80^{\circ}\text{C}$  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.  
20

### EJEMPLOS

- 25 Los ejemplos presentados más abajo demuestran ventajas significativas de los silanos 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

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

- 30 Este ejemplo ilustra la preparación de un disulfuro con núcleo silado a partir de un silano que contiene dos grupos vinilo a través de la formación de un tioacetatosilano intermedio. La preparación del (2-trimetoxisililetil)divinilciclohexano se realizó mediante hidrosilación. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 5 l, equipado con una barra de agitación magnética, una sonda/controlador de la temperatura, un manto calefactor, un embudo de adición, un condensador, y una entrada de aire, se cargaron 1,2,4-trivinilciclohexano (2.001,1 gramos, 12,3 moles) y catalizadores VCAT (1,96 gramos, 0,01534 gramos de platino). Se burbujeó aire en el vinilsilano por  
35 medio de la entrada de aire, en el que el tubo estaba por debajo de la superficie del silano. La mezcla de reacción se calentó hasta  $110^{\circ}\text{C}$ , y el trimetoxisilano (1.204 gramos, 9,9 moles) se añadió durante un período de 3,5 horas. La temperatura de la mezcla de reacción aumentó hasta un valor máximo de  $130^{\circ}\text{C}$ . La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se añadió 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxilbencil)benzeno (3 gramos, 0,004 moles). La mezcla de reacción se destiló a  $122^{\circ}\text{C}$  y 1 mmHg de presión para dar 1.427 gramos de (2-trimetoxisililetil)divinilciclohexano. El rendimiento fue 51 por ciento.  
40

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

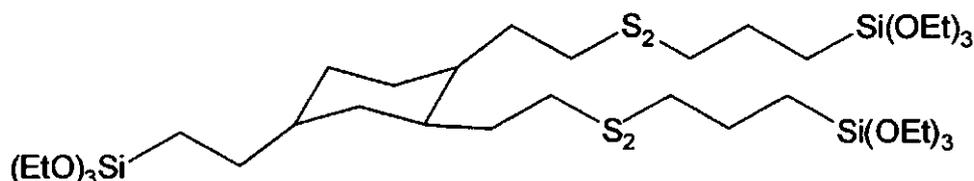
- El (2-trietoxisililetil)-bis-(3-tia-4-oxopentil)ciclohexano se preparó mediante adición de ácido tioacético al divinilsilano.  
50 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 l, equipado con una barra de agitación magnética, una sonda/controlador de la temperatura, un manto calefactor, un embudo de adición, un condensador, una entrada de aire y un depurador de hidróxido sódico, se cargó ácido tioacético (210 gramos, 2,71 moles). El (2-trietoxisililetil)divinilciclohexano (400 gramos, 1,23 moles) se añadió lentamente durante un período de 30 minutos y a temperatura ambiente por medio de un embudo de adición. La reacción fue una reacción exotérmica. La  
55 temperatura de la mezcla aumentó hasta  $94,6^{\circ}\text{C}$ . La mezcla se agitó durante 2,5 horas y se dejó enfriar hasta  $38,8^{\circ}\text{C}$ . Se añadió ácido tioacético adicional (10 gramos, 0,13 moles), y se observó una ligera reacción exotérmica. La mezcla de reacción se agitó toda la noche (18 horas) a alrededor de  $25^{\circ}\text{C}$ . El análisis indicó que la mezcla de

reacción contenía menos de 2 por ciento de ácido tioacético. Su pureza global fue 91 por ciento. La mezcla de reacción se purificó adicionalmente mediante una destilación usando un aparato Kugel a presión reducida.

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

15 El producto, (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano, oligómeros y polisulfuros relacionados, y mezcla de polisulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo), se preparó haciendo reaccionar el dimercaptanosilano con una base, azufre y 3-cloropropiltriethoxisilano. En un matraz de fondo redondo de 3 litros, equipado con un agitador mecánico, una sonda/controlador de la temperatura, un embudo de adición, una cabeza de destilación y un condensador de Friedrich, y una entrada de nitrógeno, se cargó (2-trietoxisililetil)-bis-(2-mercaptoetil)ciclohexano (504,3 gramos, 1,28 moles). Con agitación rápida, una disolución de etóxido sódico al 21% en etanol (829 gramos, 2,56 moles), 150 gramos adicionales de etanol y azufre (polvo sublimado de Aldrich Chemical, 86,4 gramos, 2,7 moles). La disolución se puso a reflujo 3,5 horas, y después 3-cloropropiltriethoxisilano (616,5 gramos, 2,56 moles) durante un período de 1,5 horas, y después se puso a reflujo 17,5 horas. La disolución se enfrió y se filtró a presión a través de un filtro de 2 micrómetros, y después un filtro de 0,1 micrómetros. El filtrado se separó entonces a 60°C y 9 mmHg para eliminar el etanol. El producto (1027 gramos) se analizó mediante HPLC, y el cromatograma se muestra en la Figura 1.

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



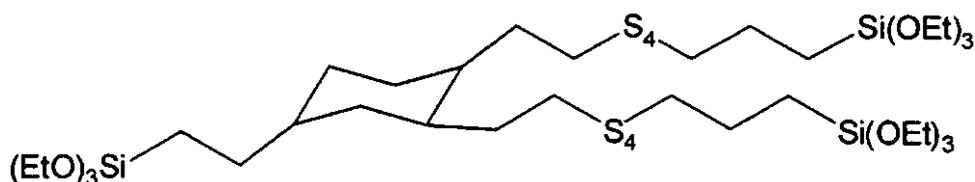
#### Ejemplo 2

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

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

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

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



## Ejemplo Comparativo A-E, Ejemplos 3-7

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

5 Se usaron una formulación modelo de banda de rodadura de neumático de pasajero de baja resistencia a la rodadura como se describe en la Tabla 1 y un procedimiento de mezclado para evaluar ejemplos representativos de los silanos de la presente invención. El silano en el Ejemplo 2 se mezcló según lo siguiente en una mezcladora "B" BANBURY® (Farrell Corp.) con un volumen de cámara de 103 pulgadas cúbicas (1690 cc). El mezclado 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  
10 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 forzosamente durante 60 segundos. La velocidad de la mezcladora se redujo hasta 35 rpm, y después el silano y los aceites de la mezcla madre se añadieron a la mezcladora y se forzaron durante 60 segundos. La garganta de la mezcladora se llenó de polvo y los ingredientes se mezclaron forzosamente hasta que la temperatura alcanzó 149°C. Los ingredientes se mezclaron entonces durante  
15 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.

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. 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.

25 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. El silano del Ejemplo 2 se formuló en la formulación de banda de rodadura de neumático según el procedimiento anterior. El comportamiento del silano preparado en el Ejemplo 2 se comparó con el comportamiento de los silanos que estaban en práctica en la técnica anterior, disulfuro de bis-(3-trietoxisilil-1-propilo) (TESPD), y propiltrietsilano, Ejemplos Comparativos A-E. Los procedimientos de ensayo se describieron en los siguientes métodos ASTM:

Carbonización de Mooney	ASTM D1646
Viscosidad de Mooney	ASTM D1646
Reómetro de Disco Oscilante (ODR)	ASTM D2084
Módulo de Almacenamiento, Módulo de Pérdida, Tracción y Alargamiento	ASTM D412 y D224
Abrasión DIN	procedimiento 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.

Tabla 1

Número de ejemplo	Ej. comp. A	Ejemplo 3	Ej. comp. B	Ejemplo 4	Ej. comp. C	Ej. comp. D	Ejemplo 5	Ej. comp. E	Ejemplo 6	Ejemplo 7
<u>Ingredientes</u>										
<u>Mezcla madre</u>										
SMR-10, caucho natural	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Budene 1207, polibutadieno	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00
Buna VSL 5025-1, sSBR extendido con aceite	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63	75,63
N339, negro de humo	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Ultrasil VN3 GR, sílice	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00	85,00
Sundex 8125TN, aceite de proceso	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37	6,37
Erucical H102, aceite de colza	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Flexzone 7P, antiozonante	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
TMQ	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Cera mejorada a prueba de radiación solar	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Kadox 720C, óxido de cinc	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Industrene R. ácido esteárico	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Aktioplast ST, dispersante	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Silano TESP	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Silano, propiltrietoxisilano	-	-	-	-	-	5,22	8,5	8,5	8,5	8,5
Silano Ejemplo 2	-	8,50	-	8,50	-	-	-	-	-	-
<u>Catalizadores</u>										
ciclohexilamina	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Naugex MBT								0,1	0,1	0,1
MBTS								1,26	1,26	1,26
TMTD					1,82	1,82	1,82			

Número de ejemplo	Ej. comp.	Ejemplo	Ej. comp.	Ejemplo	Ej. comp.	Ejemplo	Ej. comp.	Ejemplo	Ej. comp.	Ejemplo	Ej. comp.	Ejemplo	Ej. comp.	Ejemplo	Ej. comp.	Ejemplo	Ej. comp.	Ejemplo	Ej. comp.	
	A	3	B	4	C	D	E	5	E	6	E	7								
TMTM			1,58	1,58																
Difenilguanidina	phr																			
Citato de propilo	phr	2,54																		
Azufre Rubbermakers 167	phr	2,54																		
total	phr	252,29	251,32	253,82	251,56	250,78	255,10	254,06	255,10	257,60	255,60	255,60								
Densidad aparente	g/cm3	1,20	1,20	1,20	1,202	1,199	1,207	1,204	1,207	1,208	1,204	1,204								
<b>Propiedades Físicas</b>																				
Viscosidad de Mooney a 100 Celsius																				
ML1+3	unidades	71,2	72,4	77,1	72,2	110,5	68,9	95,6	68,9	82,8	761									
Torque Mínimo	mooney	2,8	299	2,9	3,2	11,7	2,7	3,62	2,7	333	2,87									
(Mooney Bajo)	dNm																			
Torque Máximo	dNm	645	8	14,57	12,27	16,77	19,01	19	19,01	24,72	15,52									
(Mooney Alto)																				
Torque (Max-Min)	dNm	3,65	5,01	11,67	9,07	5,07	16,31	15,38	16,31	21,39	12,85									
1.13 DNM RISE	min	0,82	0,54	0,6	0,47	0,11	0,52	0,44	0,52	0,38	0,57									
2.26 DNM RISE	min	3,53	1,32	0,99	0,84	0,15	0,68	0,61	0,68	0,51	1									
Curado, 160 Celsius durante 20 minutos																				
T-10	min	0,39	0,36	0,67	0,44	0,11	0,63	0,53	0,63	0,52	0,67									
T-40	min	1,55	1,33	1,92	1,36	0,52	1,2	1,3	1,2	1,24	3,31									
T-95	min	24,59	23,53	22,36	18,69	4,64	13,71	18,85	13,71	19,61	21,75									
tiempo de curado	min	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20									
Módulo al 50%	MPa	0,4	0,4	0,9	0,7	0,5	1,3	1,367	1,3	1,767	0,967									

Número de ejemplo	Ej. comp. A	Ejemplo 3	Ej. comp. B	Ejemplo 4	Ej. comp. C	Ej. comp. D	Ejemplo 5	Ej. comp. E	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Módulo al 100%	0,4	1	0,4	1,3	0,9	0,5	2,4	2,3	3,367	1,367
Módulo al 300%	0,5	3,2	0,5	4,767	2,7	0,7	11,93	10,03	14,8	5,133
Índice de refuerzo	1,3	3,2	1,3	3,7	3	1,4	5	4,	4	38
Tracción	0,7	4,467	0,7	14,13	11,47	3,3	16,73	16,17	16,03	13,77
Alargamiento	849,2	440,3	875,2	666,5	887,9	1280	414,9	477,7	349,6	635,6
M300-M100	0,1	22	0,1	3,5	1,8	0,2	9,5	77	11,4	3,8
Durómetro Shore "A"	36,7	51,7	41,1	59,3	54,8	49,6	67,4	67,9	70,9	59,8
Rebote de Zwick, Temperatura Ambiente	23,8	30,9	22,3	32	28,8	24,2	36,4	28,9	33,8	30,4
Rebote de Zwick, 70 Celsius	26,4	37,5	25,4	40,4	36,4	27,2	49,2	45,2	52,4	41,9
Rebote Delta 70 C - RT	2,6	6,6	3,1	10,4	7,6	3	12,8	16,3	18,6	11,5
Energía a la ruptura	4,6	10,15	4,65	41	45,69	2125	31,19	36,23	27,03	38,65

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

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

10 Ejemplo 8

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

Característica	Valor
Superficie específica de BET	180 m <sup>2</sup> /g
Superficie específica de CTAB	160 m <sup>2</sup> /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 <sub>2</sub>	98,5%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4%
pH	6,5

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 silado del Ejemplo 2 (50 gramos), en una porción, y el tarro se cerró y se agitó manualmente durante 30 segundos.

15 El compuesto resultante es un sólido seco que fluye libremente, que no se pega a las paredes del recipiente.

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 manto calefactor hasta 88°C. El cartucho se secó en un

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

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

Ejemplo 9

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

Característica	Valor
Superficie específica de BET	180 m <sup>2</sup> /g
Superficie específica de CTAB	160 m <sup>2</sup> /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 <sub>2</sub>	98,5%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4%
pH	6,5

5 en un tarro de boca ancha de 1 litro. A la sílice se añadió el polisulfuro con núcleo silado del Ejemplo 2 (4,25 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 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 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 silado y la sílice han reaccionado para formar un artículo en el que los dos componentes están unidos covalentemente entre sí.

Ejemplo 10

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

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

15 en un tarro de boca ancha de 1 litro. A la sílice se añadió el polisulfuro con núcleo silado del Ejemplo 1 (2 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 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 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 silado y la sílice han reaccionado para formar un artículo en el que los dos componentes están unidos covalentemente entre sí.

Ejemplo 11

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

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

25 en un tarro de boca ancha de 1 litro. El tarro abierto que contiene el 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 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.

30 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 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 manto calefactor hasta 88°C. El cartucho se secó en un horno a prueba de explosiones, a 110°C hasta peso constante. La pérdida de peso se calculó como porcentaje de silano extraíble.

La mezcla del polisulfuro con núcleo 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 12

5 El uso de mezclas de polisulfuros con núcleos silados y sílices 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 17 phr de polisulfuro con núcleo silado y sílice del Ejemplo 8 sustituye al silano del Ejemplo 2, y la cantidad de sílice Ultrasil VN3 GR se ajustó a 76,5 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 silado sobre un soporte de sílice.

Ejemplo 13

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

15 Se usó una formulación modelo de banda de rodadura de neumático de pasajero de baja resistencia a la rodadura que se describe en la Tabla 1, excepto que una mezcla de 93,5 phr de polisulfuro con núcleo silado y sílice del Ejemplo 9 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 silado que se preforma y se ha acoplado a la carga de sílice.

Ejemplo 14

El uso de mezclas de polisulfuros con núcleos silados y sílice 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 que se describe en la Tabla 1, excepto que una mezcla de 93,5 phr de polisulfuro con núcleo silado y sílice del Ejemplo 10 sustituye al silano del Ejemplo 2 y la sílice Ultrasil VN3 GR, para evaluar el comportamiento del polisulfuro con núcleo silado en una carga 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 silado que se preforma y se ha acoplado a la carga de sílice antes de la adición a la mezcla de caucho.

30 Ejemplo 15

El uso de mezclas de polisulfuros con núcleos silados y negro de humo 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 que se describe en la Tabla 1, excepto que una mezcla de 25,7 phr de polisulfuro con núcleo silado y negro de humo del Ejemplo 11 sustituye al silano del Ejemplo 2 y las 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 silado sobre un soporte de negro de humo.

Ejemplo Comparativo F, Ejemplos 16 y 17

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

45 Se usó una formulación modelo de banda de rodadura de neumático de pasajero con baja resistencia a la rodadura como se describe en la Tabla 2 y un procedimiento de mezclado para evaluar ejemplos representativos de los silanos de la presente invención. El silano en los Ejemplos 16 y 17 se mezclaron según lo siguiente en una mezcladora instrumentada "OOC" BANBURY® (Farrell Corp.) con un volumen de cámara de 158 pulgadas cúbicas (2.600 cc). El mezclado del caucho se realizó en tres 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 de forma forzada durante 30 segundos. Se añadieron la sílice y el silano a la mezcladora, y se mezclaron forzosamente durante 30 segundos. Se añadieron los otros ingredientes en la mezcla madre de la Tabla 2, excepto los aceites, a la mezcladora, y se mezclaron forzosamente durante 60 segundos. La velocidad de la mezcladora se redujo hasta 65 rpm, y después los aceites de la mezcla madre se añadieron a la mezcladora y se mezclaron forzosamente durante 60 segundos. La garganta de la mezcladora se llenó de polvo y los ingredientes se mezclaron forzosamente hasta que la temperatura alcanzó 150°C. Los ingredientes se mezclaron entonces durante 3 minutos y 30 segundos

## ES 2 376 673 T3

adicionales. La velocidad de la mezcladora se ajustó para mantener la temperatura entre 150 y 155°C. El caucho se vació (se retiró de la mezcladora), se formó una lámina en un molino laminador ajustado a alrededor de 85° a 90°C, y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

5 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 se ajustó a 25 psi. La mezcla madre se mezcló de forma forzada durante 150 segundos mientras que la temperatura de la mezcla madre se llevó hasta 150°C, y después la velocidad de la mezcladora se redujo hasta 50 rpm y el caucho se mezcló durante 40 segundos a temperaturas entre 150 y 155°C. Después del mezclado, el caucho se vació (se retiró de la mezcladora), se formó una lámina en un molino laminador ajustado a alrededor de 85° a 90°C, y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

10 En la tercera etapa, la velocidad de la mezcladora se ajustó a 50 rpm, el agua de refrigeración se ajustó a 71°C, y la presión se ajustó a 25 psi. El caucho de la mezcla madre y los agentes de curado se mezclaron forzosamente durante 190 segundos mientras que la temperatura de la mezcla final se llevó hasta 115°C. Después de mezclar, el caucho se vació (se retiró de la mezcladora), se formó una lámina en un molino laminador ajustado a alrededor de 85°C a 90°C, y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. La condición de curado fue 160°C durante 20 minutos. Los polisulfuros con núcleos silados procedentes de los Ejemplos 16 y 17 se compusieron en la formulación de banda de rodadura de neumático según el procedimiento anterior, y su comportamiento se comparó con el comportamiento de un silano que estaba en uso en la técnica anterior, disulfuro de bis-(3-trietoxisilil-1-propilo) (TESPD). Ejemplo Comparativo F. Los procedimientos de ensayo se describieron en los siguientes métodos ASTM:

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

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

Tabla 2				
Número de ejemplo		Ej. comp. F	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Ingredientes	Unidades			
<u>Mezcla madre</u>				
TSR	phr	10,00	10,00	10,00
BR ND 45 CON CIS ELEVADO	phr	35,00	35,00	35,00
BUNA VSL 5025-1	phr	75,62	75,62	75,62
N 339	phr	12,00	12,00	12,00
ULTRASIL VN 3 GR	phr	85,00	85,00	85,00
ACEITE AROMÁTICO	phr	6,37	6,37	6,37
ACEITE DE COLZA	phr	5,00	5,00	5,00
6PPD	phr	2,00	2,00	2,00
TMQ	phr	2,00	2,00	2,00
CERA PROTECTORA DE OZONO	phr	2,50	2,50	2,50
ÓXIDO DE CINCO INDIRECTO	phr	2,50	2,50	2,50
ÁCIDO ESTEÁRICO	phr	1,00	1,00	1,00

ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS y JABONES DE Zn	phr	4,00	4,00	4,00
Silano TESPd	phr	6,00		
Ejemplo 1 de Silano	phr		6,48	6,20
<u>Catalizadores</u>	phr			
TBzTD	phr			0,20
DPG	phr	2,00	2,00	2,00
TBBS	phr		2,00	2,00
CBS	phr	2,00		
Azufre	phr	2,20	1,37	1,39
<u>Propiedades del Caucho</u>				
Propiedades Físicas Curado a 160°C durante 20 minutos				
Durómetro Shore "A"	shore A	66,30	65,60	65,90
Rebote	Porcentaje	27,90	31,50	33,10
Módulo al 100%	MPa	2,05	2,26	2,42
Módulo al 300%	MPa	9,03	10,43	11,45
Índice de refuerzo		4,40	4,62	4,73
Tracción	MPa	14,20	17,30	17,20
Alargamiento	Porcentaje	464	486	450

La Tabla 2, que enumera el Ejemplo Comparativo F y los Ejemplos 16 y 17, presenta los parámetros de comportamiento de disulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo), polisulfuro con núcleo silado de la presente invención en combinación con el tiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD). Las propiedades físicas del caucho compuesto con polisulfuros con núcleos silados de los Ejemplos 16 y 17 son consistente y sustancialmente mayores que el silano de control.

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

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

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

Aunque la realización preferida de la presente invención se ha ilustrado y descrito con detalle, para los expertos en la técnica serán manifiestas diversas modificaciones de, por ejemplo, componentes, materiales y parámetros, y se pretende cubrir en las reivindicaciones anejas todas las citadas modificaciones y cambios que provienen del alcance de esta invención.

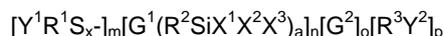
## REIVINDICACIONES

1. Una composición de neumático para formar un componente de neumático, formándose la composición 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;

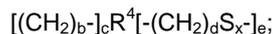
incluyendo la carga activa al menos una de carga activa seleccionada de negros de humo, sílices, cargas a base de silicio, y óxidos metálicos presentes en una cantidad combinada de al menos 35 partes en peso por 100 partes en peso de caucho vulcanizable total, de la cual al menos 10 partes en peso es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

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



en la que:

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



cada caso de  $G^2$  se selecciona independientemente de una especie hidrocarbonada 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 20 átomos de carbono;

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  $R^2$  es un fragmento hidrocarbonado de cadena lineal representado por  $-(CH_2)_f-$ ;

cada caso de  $R^4$  se selecciona independientemente de un fragmento hidrocarbonado 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, alqueniilo, alquinilo, arilo y aralquilo cíclicos de cadena ramificada o lineal en los que se han sustituido  $a + c + e - 1$  hidrógenos, o un fragmento heterocarbonado polivalente de 1 a 27 átomos de carbono;

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

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

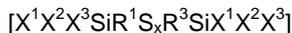
cada caso de  $X^2$  y  $X^3$  se selecciona independientemente de hidrógeno,  $R^6$ , en los que  $R^6$  es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,  $X^1$ , en los que  $X^1$  se selecciona independientemente de  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-OH$ ,  $-OR^6$ , y  $R^6C(=O)O-$ , 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  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $o$ ,  $p$ , y  $x$ , está dado independientemente por:  $a$ ,  $c$  y  $e$  son 1 a 3;  $b$  es 1 a 5;  $d$  es 1 a 5;  $f$  es 0 a 5;  $m$  y  $p$  son 1 a 100;  $n$  es 1 a 15;  $o$  es 0 a 10; y  $x$  es 1 a 10; y

formulándose la composición de neumático para ser vulcanizable para formar un compuesto de componente de neumático que tiene una dureza Shore A no menor que 40 y menor y no mayor que 95, y

una temperatura de transición vítrea  $T_g$  ( $E''_{max}$ ) no menor que  $-80^{\circ}\text{C}$  y no mayor que  $0^{\circ}\text{C}$ .

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



5 en la que cada caso de  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^3$  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 ( $-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ ), en el que  $\text{X}^1$  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  $\text{R}^6$  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  $\text{X}^2$  y  $\text{X}^3$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno,  $\text{R}^6$ ,  $\text{X}^1$ , y grupos que contienen  $-\text{OSi}$  que resultan de la condensación de silanoles.

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

4. La composición de neumático de 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 de 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.

6. La composición de neumático de 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.

7. La composición de neumático de la reivindicación 1, que incluye además al menos un acelerador.

8. La composición de neumático según la reivindicación 1, en la que el polisulfuro con núcleo silado comprende cualquier isómero de (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4-ditiaheptil)ciclohexano.

9. La composición de neumático según la reivindicación 1, en la que el primer silado comprende cualquier isómero de (2-trietoxisililetil)-bis-(7-trietoxisilil-3,4,5,6-tetratianonil)ciclohexano.

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

FIG. 1

