



11 Número de publicación: 2 377 770

(51) Int. Cl.: C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)

96 Número de solicitud eur 96 Fecha de presentación: 97 Número de publicación	97 Número de publicación de la solicitud: <b>2190912</b>					
(54) Título: Agentes de acoplamiento de silano para go	omas cargadas					
③0 Prioridad: 13.09.2007 EP 07116343	Titular/es: BASF SE 67056 Ludwigshafen, DE					
Fecha de publicación de la mención BOPI: 30.03.2012	72 Inventor/es:  GERSTER, Michèle y  MIHALIC, Manuel					
Fecha de la publicación del folleto de la patente: 30.03.2012	74) Agente/Representante: Carvajal y Urquijo, Isabel					

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**

Agentes de acoplamiento de silano para gomas cargadas

10

15

30

35

40

La presente invención se relaciona con composiciones que comprenden una goma susceptible de degradación oxidativa, térmica, dinámico, o inducida por luz y/o ozono, un agente de relleno reforzador blanco, y como agente de acoplamiento al menos un silano tiosustituído o un producto de hidrólisis oligomérica del mismo; con nuevos agentes de acoplamiento; y con un proceso para asegurar el acoplamiento de un agente de relleno reforzador blanco o composiciones de goma reforzadas mediante un agente de relleno blanco, que comprende incorporar en la goma al menos un silano tiosustituído o un producto de hidrólisis oligomérica del mismo y la vulcanización de la composición. La presente invención se relaciona también con un proceso para la manufactura de un compuesto de goma cargado con una procesabilidad mejorada (descenso de la viscosidad de Mooney), lo que comprende mezclar en una etapa (a) una goma, (b) un agente de relleno reforzador blanco, y (c) como agente de acoplamiento al menos un silano tiosustituído o un producto de hidrólisis de oligomérica del mismo.

La industria de los neumáticos ha experimentado un desarrollo decisivo a finales de los años noventa mediante el descubrimiento por parte del fabricante Europeo de neumáticos Michelin del uso benéfico de la sílica como agente de relleno blanco reforzador en neumáticos de rodamiento [véase, por ejemplo, la US 5,227,425]. En efecto, los neumáticos con formulaciones de rodamiento con relleno de sílica ofrecen ventajas de rendimiento sobre los basados en un relleno con negro de carbono convencional. También muestran un balance importante mejorado entre la resistencia al rodamiento (consuno de combustible reducido) y la resistencia a la abrasión contra el agarre en húmedo (seguridad en la conducción mejorada sobre caminos húmedos).

Debido a que las superficies de las partículas de la sílica precipitada tienen grupos silanol hidrofílicos, lo que da como resultado una interacción fuerte entre agente de relleno – agente de relleno a través de enlaces de hidrógeno, su afinidad a la matriz de goma no polar está limitada y su dispersión en los compuestos de goma es mucho peor que la del negro de carbono. Con el fin de mejorar la compatibilidad de la sílica en la goma y así asegurar su buena dispersión dentro de la matriz polimérica y para mejorar el efecto de refuerzo, es necesario utilizar agentes de acoplamiento.

Los agentes de acoplamiento basados en silano utilizados en la industria de la goma son usualmente organosilanos bifuncionales, tales como bis (3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT; o Si 69 de Evonik), bis (3trietoxisililpropil)disulfuro (TESPD; o Si 75 de Evonic. Típicamente estos bis-organosilanos se utilizan para potenciar las características de reforzamiento de la goma de la sílica haciéndolo reaccionar tanto con la superficie de la sílica como con las moléculas de goma. La parte crítica de estos sistemas es mantener el control para que estas dos reacciones ocurran cuando se desea y no antes. Es en efecto bien conocido que el TESPT, con su unidad estructural tetrasulfuro sensible al calor es un compuesto abrasible que puede inducir una vulcanización prematura (preabrasión) si no se aplica un proceso de mezclado de etapas múltiples complicado bien controlado. Con el TESPD, que tiene un puente de dos átomos de azufre más estable en el silano, el entrecruzamiento prematuro de la goma y/o el preacoplamiento del agente de acoplamiento a la goma también tiende a ocurrir pero a temperaturas de mezcla más altas o en tiempos más largos a temperatura más baja. El curado prematuro (preabrasión) y/o el preacoplamiento del agente de acoplamiento a la goma no son deseables durante el procesamiento de la goma pero no pueden ser evitados totalmente con los agentes de acoplamiento del estado de la técnica a menos que se apliquen procesos de mezclas engorrosos de etapas múltiples. Por lo tanto hay necesidad de desarrollar agentes de acoplamiento con una seguridad de procesamiento más alta de tal forma que los procesos de mezcla de etapas múltiples desventajosos puedan ser simplificados y se reduzcan los tiempos de mezcla o se apliquen menos pasos de mezcla.

La WO-A-2005/059022 y la WO-A-2007/039416 divulgan agentes de acoplamiento para sílica en goma.

Los agentes de acoplamiento conocidos para los elastómeros con relleno mineral no satisfacen en cada aspecto los altos requerimientos que un agente de acoplamiento requiere satisfacer, especialmente con respecto a las propiedades mecánicas finales del elastómero, tales como por ejemplo elongación en la ruptura, modulus, en definición de la compresión, dureza, resistencia a la abrasión y propiedades mecánicas dinámicas (resistencia al calor, tanδ por temperatura). Adicionalmente, la buena seguridad del procesamiento durante el mezclado de la goma con el agente de relleno y el agente de acoplamiento también es muy buscada.

Se ha encontrado ahora que un grupo específico de silanos tiosustituidos o productos de hidrólisis oligoméricos de los mismos son particularmente adecuados como agentes de acoplamiento para asegurar el acoplamiento de un agente de relleno blanco de reforzamiento con una goma. Estos agentes de acoplamiento con sus ventanas de procesamiento agrandadas y alta estabilidad térmica pueden mezclarse en un proceso de una etapa y/o a una temperatura más alta lo que ventajosamente ayuda a acortar el tiempo de procesamiento y/o a disminuir la emisión de VOC sin un acoplamiento prematuro indeseable a la goma

La presente invención proporciona un compuesto de la fórmula I

$$\begin{bmatrix} R_{2}^{2} \\ R_{3}^{-} Si - R_{5}^{-} S(O)_{m} - R_{6}^{-} - R_{7}^{-} \end{bmatrix}_{n} R_{1}$$
 (I),

en donde n es 1,

5

 $R_1$  es hidrógeno,  $C_1.C_{25}$ alquilo,  $C_1.C_{25}$ alquilo sustituido con furilo, morfolina,  $C_1.C_4$ di-alquilamino,  $C_1.C_4$ trialquilamonio o M+ -O3S-;  $C_2.C_{25}$ alquilo interrumpido por oxígeno;  $C_5.C_{12}$ cicloalquilo,  $C_2.C_{25}$ alquenilo, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4;  $C_7.C_{15}$ arilalquil no sustituido o sustituido con halógeno, nitro,  $C_1.C_4$ alquilo o  $C_1.C_4$ alquilo;  $C_7.C_{12}$ fenoxialquilo,  $C_7.C_9$ bicicloalquil no sustituido o sustituido con  $C_1.C_4$ alquilo;

$$-R_{5} = \begin{array}{c} R_{2} \\ S_{1} - R_{3} \end{array}$$

o donde R7 es un enlace directo,

R<sub>1</sub> es -CN, -SOR<sub>8</sub>, -SO2R<sub>8</sub>, -NO2 o -COR<sub>8</sub>;

## donde n es 2,

R<sub>1</sub> es C<sub>1</sub>.C<sub>25</sub>alquileno, C<sub>1</sub>.C<sub>25</sub>alquileno sustituido con C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub>alquil; C<sub>2</sub>.C<sub>25</sub>alquileno sustituido con C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub>alquilo e interrumpido por oxígeno; C<sub>2</sub>.C<sub>25</sub>alquileno interrumpido por oxígeno, azufre, fenileno o ciclohexileno;

o donde  $R_6$  y  $R_7$  son un enlace directo,  $R_1$  es

15

20

 $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son cada uno independientemente de los otros  $C_1.C_{25}$ alquilo,  $C_2.C_{25}$ alquilo interrumpido por oxígeno;  $C_5.C_{12}$ cicloalquilo,  $C_2.C_{25}$ alquenilo, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4,  $C_7.C_9$ fenilalquilo,  $C_1.C_{25}$ alcoxi,  $C_3.C_{25}$ alcoxi interrumpido por oxígeno;  $C_5.C_{12}$ cicloalcoxi,  $C_2.C_{25}$ alqueniloxi, fenoxi no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4,  $C_7.C_9$ fenilalcoxi, halógeno,  $C_2.C_{25}$ alcanoiloxi o benzoiloxi no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4; o al menos dos de  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son -O- $R_{15}$ -O-; o  $R_2$  es adicionalmente

$$-O-R_{16} \left[ O-S_{i} - R_{5} - S(O)_{m} - R_{6} - R_{7} \right]_{n} R_{1};$$

o R<sub>3</sub> es adicionalmente

$$-O-R_{16} \left[ -O-S_{16}^{R_{2}} -R_{5}-S(O)_{m}-R_{6}-R_{7} \right]_{R_{1}};$$

o R<sub>4</sub> es adicionalmente

$$-O-R_{16} = O-S_{16}^{R_{2}} - R_{5}-S(O)_{m} - R_{6}-R_{7} - R_{1};$$

5

con la condición de que al menos uno de

 $R_2$ ,  $R_3$  o  $R_4$  es  $C_1$ . $C_{25}$ alcoxi,  $C_3$ . $C_{25}$ alcoxi interrumpido por oxígeno;  $C_5$ . $C_{12}$ cicloalcoxi,  $C_2$ . $C_{25}$ alqueniloxi, fenoxi no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4,  $C_7$ . $C_9$ fenilalk-oxi, halógeno,  $C_2$ . $C_{25}$ alcanoiloxi o benzoiloxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ ;

10 R<sub>5</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>alquileno, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>cicloalquileno, fenileno no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4;

R<sub>6</sub> es

en donde el grupo metileno siempre está enlazado a R<sub>7</sub>,

R<sub>7</sub> es un enlace directo o

5

 $R_8$  es  $C_1$ - $C_{25}$  alquilo,  $C_2$ - $C_{25}$  alquilo interrumpido por oxígeno;  $C_5$ - $C_{12}$  cicloalquilo,  $C_2$ - $C_{25}$  alquenilo,  $C_2$ - $C_{25}$  alquinilo,  $C_3$ - $C_{25}$  alquinilo,  $C_4$ - $C_5$ - $C_5$ - $C_6$ - $C_7$ - $C_9$ -fenilalquilo, fenilo no sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

R<sub>9</sub> es C<sub>1-</sub>C<sub>5</sub>alquilo,

R<sub>10</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub> alquilo,

10 R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno, CF<sub>3</sub>, C<sub>1.</sub>C<sub>12</sub>alquilo o fenilo, o R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, junto con el átomo de carbono al cual están enlazados, forman un anillo cicloalquilidano C5-C8 que es no sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C1-C4,

R<sub>13</sub> es un enlace directo, oxígeno o -N(R<sub>14</sub>)-,

R<sub>14</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub>alquilo,

15 R<sub>15</sub> es C<sub>1-</sub>C<sub>25</sub> alquileno o C<sub>1-</sub>C<sub>25</sub> alquileno sustituido con C<sub>1-</sub>C<sub>25</sub> alquil;

R<sub>16</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> alquileno o C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> alquileno sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> alquil;

R<sub>17</sub> es hidrógeno, halógeno, nitro o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub> alcoxi,

R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno, C<sub>1</sub>.C<sub>12</sub> alquilo, C<sub>3</sub>.C<sub>12</sub> alquenilo o fenilo,

R<sub>20</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub> alquilo,

20 R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno o C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub> alquilo,

R<sub>24</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub> alquilo,

R<sub>25</sub> es C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub> alquilo,

R<sub>26</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub> alquilo,

M es sodio, potasio o amonio,

25 m es 0, 1 o 2; y

n es 1 o 2; o un producto oligomérico de hidrólisis del compuesto de la fórmula I.

Los productos de hidrólisis oligomérica de los compuestos de la fórmula I son aquellos en los cuales al menos uno de los radicales en el átomo de silicio  $(R_2, R_3 \circ R_4)$  es reemplazado por un grupo OH.

grupos que pueden entonces condensarse fácilmente con, por ejemplo, otro

grupos para formar compuestos oligoméricos. Tales condensados o productos de hidrólisis oligoméricos son por lo

5 tanto, por ejemplo

10

30

Alquilo que tiene hasta 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo o eicosilo.

 $C_{1}$ - $C_{25}$  Alquilo sustituido con furilo, morfolina,  $C_{1}$ - $C_{4}$  dialquilamino,  $C_{1}$ - $C_{4}$  trialquilamonio o  $M^{+}$  - $O_{3}$ S- es un radical ramificado o no ramificado, tal como furilmetilo, furiletilo, furilpropilo, 2,4-difuril-hexilo, N-morfolinilbutilo, N-morfolinilbutilo, N-morphinilhexilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-dimetilaminobutilo, 5-dimetilaminopentilo, 6-dietilaminohexilo, trimetilamoniopropilo o potasio sulfooxilpropilo.

Alquenilo que tiene de 2 a 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado tal como, por ejemplo, vinilo, propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-2,4-pentadienilo, 3-metil-2-butenilo, n-2-octenilo, n-2-dodecenilo, iso-dodecenilo, oleilo, n-2-octadecenilo o n-4-octadecenilo.

Fenilo sustituido con C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub> Alquilo, que contiene preferiblemente de 1 a 3, especialmente 1 o 2, grupos alquilo, es, por ejemplo, o-, m- o p-metilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2-metil-6-etilfenilo, 4-tert-butilfenilo, 2-etilfenilo o 2,6-dietilfenilo.

C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> Fenoxialquilo es, por ejemplo, fenoximetilo, fenoxietilo, fenoxipropilo, fenoxibutilo, fenoxipentilo, o fenoxihexilo.

C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> Bicicloalquileno es, por ejemplo, bicicloheptileno o biciclooctileno.

25 C<sub>7-</sub>C<sub>9</sub> bicicloalquilo sustituido con C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub> Alquilo es, por ejemplo,

 $C_1$ - $C_{25}$  Alquileno o  $C_1$ - $C_{25}$  alquileno sustituido con  $C_1$ - $C_4$ alquilo que contiene preferiblemente de 1 a 3, especialmente 1 o 2, radicales grupos alquilo ramificados o no ramificados, es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo metileno, etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, octadecametileno, 1-metiletileno o 2-metiletileno.

 $C_2$ - $C_2$ 5 Alquileno sustituido con  $C_1$ - $C_4$ alquilo e interrumpido por oxígeno es, por ejemplo, - $CH_2CH_2$ - $O-CH_2C(CH_3)_2CH_2$ - $O-CH_2CH_2$ -.

$$-\mathsf{CH}_{\overline{2}} - \mathsf{CH}_{\overline{2}} - \mathsf{C$$

0

5

35

C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>Cicloalquilo es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexilo o ciclooctilo. Se da preferencia a ciclohexilo.

C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Fenilalquilo es, por ejemplo, bencilo, α-metilbencilo, α,α-dimetilbencilo o 2-feniletilo.

Alcoxi que contiene hasta 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, pentiloxi, isopentiloxi, hexiloxi, hexiloxi, hexiloxi, octiloxi, deciloxi, tetradeciloxi, hexadeciloxi o octadeciloxi.

C<sub>3</sub>.C<sub>25</sub> Alcoxi interrumpido por oxígeno es, por ejemplo, CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-,

 $CH_{3}-(O-CH_{2}CH_{2}-)_{2}O-CH_{2}CH_{2}O-, \ CH_{3}-(O-CH_{2}CH_{2}-)_{3}O-CH_{2}CH_{2}O-o \ CH_{3}-(O-CH_{2}CH_{2}-)_{4}O-CH_{2}CH_{2}O-o \ CH_{3}-(O-CH_{2}CH_{2}-)_{4}O-o \ CH_{3}-(O-CH_{2}CH_{2}-)_{$ 

15 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> Cicloalcoxi es, por ejemplo, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi, cicloheptiloxi, ciclooctiloxi, ciclononiloxi, ciclodeciloxi, cicloundeciloxi o ciclododeciloxi. Se da preferencia a ciclohexiloxi.

Alqueniloxi que contiene de 2 a 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo viniloxi, propeniloxi, 2-buteniloxi, 3-buteniloxi, isobuteniloxi, n-2,4-pentadieniloxi, 3-metil-2-buteniloxi, n-2-octeniloxi, n-2-dodeceniloxi, isododeceniloxi, oleiloxi, n-2-octadeceniloxi o n-4-octadeceniloxi.

Fenoxi sustituido con alquilo C1-C4, que contiene preferiblemente de 1 a 3, especialmente 1 o 2, grupos alquilo, es, por ejemplo, o-, m- o p-metilfenoxi, 2,3-dimetilfenoxi, 2,4-dimetilfenoxi, 2,5-dimetilfenoxi, 2,6-dimetilfenoxi, 3,4-dimetilfenoxi, 3,5-dimetilfenoxi, 2-metil-6-etilfenoxi, 4-tert-butilfenoxi, 2-etilfenoxi o 2,6-dietilfenoxi.

 $C_7$ . $C_9$ Fenilalcoxi es, por ejemplo, benciloxi,  $\alpha$ -metilbenciloxi,  $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbenciloxi o 2-feniletoxi.

Halógeno es, por ejemplo, cloro, bromo o yodo. Se da preferencia a cloro.

Alcanoiloxi que contiene de 2 a 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo acetoxi, propioniloxi, butanoiloxi, pentanoiloxi, hexanoiloxi, heptanoiloxi, octanoiloxi, nonanoiloxi, decanoiloxi, undecanoiloxi, dodecanoiloxi, tridecanoiloxi, tetradecanoiloxi, pentadecanoiloxi, hexadecanoiloxi, heptadecanoiloxi, octadecanoiloxi, eicosanoiloxi o docosanoiloxi.

Benciloxi sustituido con alquilo C1-C4 que contiene preferiblemente de 1 a 3, especialmente 1 o 2, grupos alquilo, 30 es, por ejemplo, o-, m- o p-metilbenzoiloxi, 2,3-dimetilbenzoiloxi, 2,4-dimetilbenzoiloxi, 2,5-dimetilbenzoiloxi, 2,6-dimetilbenzoiloxi, 3,4-dimetilbenzoiloxi, 3,5-dimetilbenzoiloxi, 2-metil-6-etilbenzoiloxi, 4-tert-butilbenzoiloxi, 2-etilbenzoiloxi o 2,6-dietilbenzoiloxi.

Fenileno sustituido con alquilo C1-C4 que contiene preferiblemente de 1 a 3, especialmente 1 o 2, grupos alquilo, es, por ejemplo, 2-metilfenileno, 2-etilfenileno, 2-propilfenileno, 2-butilenefenileno, 2,6-dimetilfenileno, 2,5-dimetilfenileno o 2,3-dimetilfenileno.

 $C_1$ - $C_{25}$  Alquileno sustituido con  $C_1$ - $C_{25}$  alquilo,  $C_2$ - $C_{25}$  alcoxicarbonilo o fenilo es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo - $CH_2(COOCH_3)$ -, - $CH_2(COOCH_2CH_3)$ -, 2-metiletileno o 2-feniletileno.

Alquinilo que tiene de 2 a 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado tal como, por ejemplo, acetililo, propargilo, 2-butinilo, 3-butinilo, isobutinilo, n-2,4-pentadiinilo, 3-metil-2-butinilo, n-2-octinilo, n-2-dodecinilo, iso-dodecinilo, n-2-octadecinilo o n-4-octadecinilo.

 $C_5$ - $C_{12}$  cicloalquileno es por ejemplo ciclopentileno, ciclohexileno, cicl

Un anillo cicloalquilidano C5-C8 sustituido por  $C_1$ . $C_4$  alquilo, que contiene preferiblemente de 1 a 3, especialmente 1 o 2, radicales grupos alquilo ramificados o no ramificados, es, por ejemplo, ciclopentilidano, metilciclopentilidano, dimetilciclopentilidano, ciclohexilidano, metilciclohexilidano, dimetilciclohexilidano, trimetilciclohexilidano, tertbutilciclohexilidano, cicloheptilidano o ciclooctilidano. Se da preferencia a ciclohexilidano y tertbutilciclohexilidano.

Arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> no sustituido o sustituido con halógeno, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcoxi que contiene preferiblemente de 1 a 3, especialmente 1 o 2, sustituyentes, es, por ejemplo, bencilo, p-clorbencilo, 3,4-dimetoxibencilo, p-bromobencilo, 2-naftilbencilo, 3-nitrobencilo, 4-isopropilbencilo, 4-metoxibencilo, 1-naftilbencilo o antracilmetilo.

Compuestos interesantes de la fórmula I son compuestos de la fórmula I, en donde n es 1,

15 R<sub>1</sub> es hidrógeno, C<sub>1</sub>.C<sub>18</sub>alquilo, C<sub>1</sub>.C<sub>18</sub>alquilo sustituido con furilo, morfolina, C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub>dialquilamino,

 $C_1$ . $C_4$ trialquilamonio o M+ -O3S-;  $C_2$ . $C_{18}$ alquilo interrumpido por oxígeno;  $C_5$ - $C_8$ cicloalquilo,  $C_2$ . $C_{18}$ alquenilo, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4;  $C_7$ . $C_{15}$  arilalquilo no sustituido o sustituido con halógeno, nitro,  $C_1$ . $C_4$ alquilo o  $C_1$ . $C_4$ alcoxi;  $C_7$ . $C_{12}$ fenoxialquilo,  $C_7$ . $C_9$ bicicloalquil no sustituido o sustituido con o  $C_1$ . $C_4$ alquilo;

$$-R_{5}-\underset{R_{4}}{\overset{R_{2}}{\underset{|}{\text{N}}}}-R_{3}$$

$$-CH_2 \longrightarrow OH \xrightarrow{R_{10}} R_{9}$$

o donde R<sub>7</sub> es un enlace directo, R<sub>1</sub> es -CN, -SOR<sub>8</sub>, -SO2R<sub>8</sub>, -NO2 o -COR<sub>8</sub>;

donde n es 2,

 $R_1$  es  $C_1$ . $C_{18}$ alquileno,  $C_1$ . $C_{18}$ alquileno sustituido con  $C_1$ . $C_{44}$ alquil;  $C_1$ . $C_{18}$  alquileno sustituido con  $C_1$ . $C_{44}$ alquileno interrumpido por oxígeno;  $C_2$ . $C_{18}$ alquileno interrumpido por oxígeno, azufre, fenileno o ciclohexileno;

o donde R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son un enlace directo, R<sub>1</sub> es

20

5

 $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son cada uno independientemente de los otros  $C_1.C_{18}$ alquilo,  $C_2.C_{18}$ alquilo interrumpido por oxígeno; C5-C8cicloalquilo,  $C_2.C_{18}$ alquenilo, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4,  $C_7.C_9$ fenilalquilo,  $C_1.C_{18}$ alcoxi, C3-C18alcoxi interrumpido por oxígeno; C5-C8cicloalcoxi,  $C_2.C_{18}$ alqueniloxi, fenoxi no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4,  $C_7.C_9$ fenilalcoxi, halógeno,  $C_2.C_{18}$ alcanoiloxi o benzoiloxi no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4; con la condición de que al menos uno de  $R_2$ ,  $R_3$  o  $R_4$  es  $C_1.C_{18}$ alcoxi, C3-C18alcoxi interrumpido por oxígeno; C5-C8cicloalcoxi,  $C_2.C_{18}$ alqueniloxi, fenoxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ ,  $C_7.C_9$ fenilalcoxi, halógeno,  $C_2.C_{18}$ alcanoiloxi o benzoiloxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ ;

R<sub>5</sub> es C<sub>1</sub>.C<sub>18</sub>alquileno, C5-C8cicloalquileno, fenileno no sustituido o sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>6</sub> is

10

5

$$\begin{array}{c|c} R_{20} & CH & R_{21} & R_{22} \\ \hline R_{18} & CH_{2} & R_{23} & R_{24} & CH \\ \hline \end{array}$$

ó

 $15 \qquad \text{en donde el grupo metileno siempre está enlazado a $R_7$},\\$ 

R<sub>7</sub> es un enlace directo o

 $R_8$  es  $C_1.C_{18}$  alquilo,  $C_2.C_{18}$  alquilo interrumpido por oxígeno; C5-C8 cicloalquilo,  $C_2.C_{18}$  alquenilo,  $C_2.C_{18}$  alquinilo,  $C_7.C_9$  fenilalquilo, fenilo no sustituido con alquilo  $C_1.C_4$ ,

20 R<sub>9</sub> es C<sub>1-</sub>C<sub>5</sub>alquilo,

R<sub>10</sub> es hidrógeno o metilo,

 $R_{11}$  y  $R_{12}$  son cada uno independientemente del otro hidrógeno, CF3, C1-C8alquilo o fenilo, o  $R_{11}$  y  $R_{12}$ , junto con el átomo de carbono al cual están enlazados, forman un anillo cicloalquilidano C5-C8 que es no sustituido con 1 a 3 grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

R<sub>13</sub> es un enlace directo, oxígeno o -N(R<sub>14</sub>)-,

5 R<sub>14</sub> es hidrógeno o C1-C8 alquilo,

R<sub>17</sub> es hidrógeno, halógeno, nitro o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub> alcoxi,

R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno, C<sub>1</sub>.C<sub>12</sub> alquilo, C<sub>3</sub>.C<sub>12</sub> alquenilo o fenilo,

R<sub>20</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub> alquilo,

R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alquilo,

10 R<sub>24</sub> es hidrógeno o C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub>alquilo,

R<sub>25</sub> es C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub>alquilo,

R<sub>26</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alquilo,

M es sodio, potasio o amonio,

m es 0, 1 o 2; y

n es 1 o 2; o un producto oligomérico de hidrólisis del compuesto de la fórmula I.

Compuestos preferidos de la fórmula I son compuestos de la fórmula I en donde  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son cada uno independientemente de los otros  $C_1$ - $C_4$ alquilo o  $C_1$ - $C_4$ alcoxi; con la condición de que al menos uno de  $R_2$ ,  $R_3$  o  $R_4$  es  $C_1$ - $C_4$ alcoxi.

También se da preferencia a compuestos de la fórmula I en donde R₅ es C₂-C₄alquileno.

20 De interés muy especial son los compuestos 101 a 153.

$$H_3C$$
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

$$H_3C$$
 $O-Si$ 
 $H_3C$ 
 $O-Si$ 
 $H_3C$ 
 $O-Si$ 
 $O-Si$ 

$$H_3C \longrightarrow O \longrightarrow Si \longrightarrow S \longrightarrow O$$

$$O \longrightarrow CH_3$$

$$H_3C \xrightarrow{O-S_i} H_3C \xrightarrow{CH_3} O$$

$$O \xrightarrow{CH_3} G$$

$$O \xrightarrow{CH_3} O$$

$$H_3C \longrightarrow O \longrightarrow S \longrightarrow O$$
 (120)

$$H_3C$$
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $O$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 

$$H_3C$$
  $O$   $CH_3$   $O$   $CH_3$   $O$   $CH_3$   $O$   $CH_3$ 

$$H_3C \longrightarrow O \longrightarrow S \longrightarrow S \longrightarrow S \longrightarrow (131)$$

$$H_3C \longrightarrow O \longrightarrow CH_3$$
  $H_3C \longrightarrow O$  (133)

$$H_3C$$
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $H_3C$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 
 $O$ 
 $CH_3$ 

Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse en una manera conocida per se. Por ejemplo la DE-A-1 173 898 divulga la adición de un mercaptano que porta un grupo sililo a un alquileno activado como acrilatos catalizados por una base. C.D. Hurd, L.L. Gershbein, JACS 69, 2328 (1947) divulgan la adición catalizada por base de mercaptanos a derivados acrílicos y metacrílicos. B. Boutevin et al., J. Fluor. Chem. 31, 437 (1986) divulgan la adición de mercaptanos a alquenos por activación con radicales. El método más general para la preparación de sulfuros involucra una reacción entre un halogenuro de alquilo y un anión tiolato. La preparación de los compuestos de la fórmula I, donde m es 1 (sulfóxidos) o 2 (sulfonas) puede lograrse en una forma conocida per se, por ejemplo, por oxidación de los sulfuros (m es 0) con un reactivo oxidante tal como por ejemplo un peróxido. Los sulfóxidos y sulfonas también pueden formarse in situ a la vez que se mezclan por ejemplo una goma con un agente de relleno.

Los compuestos de fórmula la I son adecuados como agentes de acoplamiento para asegurar el acoplamiento de un agente de relleno blanco de reforzamiento con una goma.

- 15 La presente invención también proporciona composiciones que comprenden
  - a) una goma,

5

- b) un agente blanco de reforzamiento, y
- c) un compuesto de la fórmula I como agente de acoplamiento
- Se entiende que las gomas son materiales macromoleculares que después de una considerable deformación bajo una pequeña carga a temperatura ambiente recuperan rápidamente de forma aproximada su forma original. Véase también Hans-Georg Elias, "An Introduction to Polimer Science", Section 12. "Elastomers", pp. 388-393, 1997, VCH

## ES 2 377 770 T3

Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany o "Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, fifth, completely revised edition, Volume A 23", pp. 221-440 (1993).

Ejemplos de gomas que pueden estar presentes en las composiciones de la invención son los siguientes materiales:

- 1. Polímeros de diolefinas, por ejemplo polibutadieno o poliisopreno.
- 2. Copolímeros de mono y diolefinas con uno u otros monómeros de vinilo, por ejemplo, copolímeros propilenoisobutileno, copolímeros propileno-butadieno, copolímeros isobutileno-isopreno, copolímeros etileno-acrilato de alquilo, copolímeros etileno-metacrilato de alquilo, copolímeros etileno-acetato de vinilo, copolímeros acrilonitrilobutadieno, y también terpolímeros de etileno con propileno y con un dieno, tal como hexadieno, diciclopentadieno o etilidannorboreno.
- 3. Copolímeros de estireno o α-metilestireno con dienos o con derivados acrílicos, por ejemplo, estireno-butadieno, estireno-butadieno-acrilato de alquilo y estireno-butadieno-metacrilato de alquilo; copolímeros de bloque de estireno, por ejemplo, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno y estireno-etilenbutileno-estireno, y también derivados preparados a partir de estos últimos tres.
- 4. Polímeros con contenido de halógeno, como por ejemplo policloropreno, goma clorado, copolímero clorado o bromado de isobutileno-isopreno (goma de halobutilo), copolímeros halogenados de isobutileno y p-metilestireno.
  - 5. Goma natural.

20

25

30

50

Preferiblemente, el componente de la goma se basa sobre gomas altamente insaturadas tales como, por ejemplo, gomas naturales y/o gomas de estireno-butadieno y/o goma de butadieno. Preferiblemente, las gomas naturales se utilizan para la producción de neumáticos para camión. Representativos de los polímeros altamente insaturados que pueden emplearse en la práctica de esta invención son las gomas de dieno. Tales gomas poseen ordinariamente un número de yodo de entre aproximadamente 20 hasta aproximadamente 450, aunque las gomas altamente insaturadas que tienen un número de yodo más alto o más bajo (por ejemplo de 50 - 100) también pueden ser empleadas. Como ilustración de gomas de dieno que pueden utilizarse son polímeros basados en dienos conjugados tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno; 2-metil-1,3-butadieno; 1,3-pentadieno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; y similares, así como copolímeros de tales dienos conjugados con monómeros tal como, por ejemplo estireno, αmetilestireno, acetileno, e.g. vinilo acetileno, acrilonitrilo, metacrilato, metilo acrilato, etilo acrilato, metilo metacrilato, etilo metacrilato, acetato de vinilo, y similares. Gomas altamente insaturados preferidas incluyen goma natural, cispoliisopreno, polibutadieno, poli(estireno-butadieno), copolímeros estireno-isopreno, copolímeros isoprenobutadieno, tripolímeros estireno-isoprenobutadieno, policloropreno, cloro-isobuteno-isopreno, nitrilo-cloropreno, estireno-cloropreno, y poli-(acrilonitrilo-butadieno). Además, las mezclas de dos o más gomas altamente insaturadas con elastómeros que tienen una insaturación menor, tales como EPDM, EPR, gomas de butilo o de butilo halogenadas están también dentro de la contemplación de la invención.

- 6. Emulsiones acuosas de gomas naturales o sintéticas, por ejemplo, látex de goma natural o látex de copolímeros de estireno-butadieno carboxilados.
- Las gomas de interés son preferiblemente gomas naturales o sintéticas o vulcanizados preparados a partir de las mismas. Se da preferencia particular a vulcanizados de polidieno, vulcanizados de polidieno que contienen halógenos, vulcanizados de copolímeros de polidieno, en particular vulcanizados de copolímeros estireno-butadieno y vulcanizados de terpolímeros etileno-propileno.
- En la presente solicitud, un agente blanco "de reforzamiento" se entiende como un agente de relleno blanco capaz de reforzar por sí mismo, sin ningún medio diferente a un agente de acoplamiento intermedio, una composición de goma que está prevista para la manufactura de neumáticos. En otras palabras, el agente blanco de reforzamiento es capaz de reemplazar la mezcla de un agente de relleno de negro de carbono convencional en su función de reforzamiento.
- Preferiblemente, el agente blanco de reforzamiento es sílica (SiO<sub>2</sub>) o alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o una mezcla de estos dos agentes de relleno.

La sílica utilizada puede ser una sílica de refuerzo conocida para la persona experimentada en la técnica, en particular cualquier sílica precipitada o pirogénica que tiene un área superficial BET y un área superficial específica CTAB las cuales son menores de 450 m²/g. Se prefieren las sílicas precipitadas altamente dispersables, en particular cuando la invención se utiliza para manufacturar neumáticos que tengan una baja resistencia al rodamiento. Por "sílica altamente dispersable" se entiende cualquier sílica que tenga una capacidad muy sustancial para desaglomerarse y para dispersarse en una matriz polimérica, lo cual puede observarse de manera común por microscopía electrónica u óptica en secciones delgadas. Ejemplos no limitantes de tales sílicas altamente dispersables preferidas, incluyen la sílica Perkasil KS 430 (RTM) de Akzo, la sílica BV 3380 (RTM) de Evonik, las sílicas Zeosil 1165 MP (RTM) y Zeosil 1115 MP (RTM) de Rhône-Poulenc, la sílica Hi-Sil 2000 (RTM) de PPG, las

## ES 2 377 770 T3

sílicas Zeopol 8741 (RTM) o Zeopol 8745 (RTM) de Huber, y sílicas precipitadas tratadas tales como por ejemplo, las sílicas "dopadas" con aluminio descritas en la EPA-0 735 088.

Preferiblemente, la alúmina de reforzamiento es una alúmina altamente dispersable con un área superficial BET que va desde 30 hasta 400 m²/g, más preferiblemente de 80 a 250 m²/g, con un tamaño de partícula promedio de cómo máximo 500 nm, más preferiblemente como máximo 200 nm, una alta cantidad de funciones superficiales Al-OH reactivas, tal como se describe en EP-A-0 810 258. Ejemplos no limitantes de tales alúminas reforzadoras son, en particular las alúminas A125 (RTM), CR125 (RTM) y D65CR (RTM) de Baikowski.

El estado físico en el cual está presente el agente blanco de reforzamiento carece de importancia, bien sea que esté en la forma de un polvo, microperlas, gránulos o bolas. El "agente de relleno blanco reforzado" también implica mezclas de diferentes agentes de relleno blancos reforzadores, en particular sílicas y/o alúminas altamente dispersables tales como las descritas anteriormente.

El agente blanco reforzador también puede utilizarse en una composición (mezcla) con negro de carbono. Los negros de carbono adecuadas son todos los negros de carbono, en particular negros de carbono del tipo HAF, e ISAF o los utilizados convencionalmente en neumáticos, y particularmente, en rodamientos para neumáticos. Ejemplos no limitantes de tales negros de carbono incluyen los negros de carbono N115, N134, N234, N339, N347 y N375. La cantidad de negros de carbono presentes en el agente de relleno reforzador pueden variar dentro de límites amplios, siendo esta cantidad preferiblemente menor que la cantidad de agente de relleno blanco reforzador presente en la composición.

El componente (b) se agrega usualmente a la goma en cantidades de 1 a 40%, por ejemplo 1 a 30%, preferiblemente de 5 a 30%, con base en el peso de la goma.

El componente (c) se agrega usualmente a la goma en cantidades de 0.01 a 10%, por ejemplo de 0.1 a 10%, preferiblemente de 0.5 a 5%, con base en el peso de la goma.

Además de los componentes (a) y (b), las composiciones de la invención pueden comprender aditivos adicionales, tales como los siguientes:

## 25 1. Antioxidantes

5

10

15

30

45

- 1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2-tert-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-ditert-butil-4-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α-metilciclohexil) -4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles los cuales son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metillohec-1'-il)fenol, 2,4-dime
- 1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.
- 1.3. Hidroquinonas y hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil estearato, bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) adipato.
  - 1.4. Tocoferoles, por ejemplo α-tocoferol, β-tocoferol, γ-tocoferol, δ-tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).
- 1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis (6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis (4-octilfenol), 4,4'-tiobis (6-tert-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis (3,6-di-secamilfenol), 4,4'-bis (2,6-dimetil-4-hidroxifenil) -disulfuro.
  - 1.6. Alquilidanobisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenebis (6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenebis (6-tertbutil-4-etilfenol), 2,2'-metilenebis[4-metil-6-(a-metilciclohexil) -fenol], 2,2'-metilenebis (4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenebis (6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenebis (6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidanobis (6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenebis[6-(α-metilbencil) -4-nonilfenol], 2,2'-metilenebis[6-(α,α-dimetilbencil) -4-nonilfenol], 4,4'-metilenebis (2,6-di-tertbutilfenol), 4,4'-metilenebis (6-tert-butil-2-metilfenol), 1,1-bis (5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil) butano, 2,6-bis (3-tert-butil-5-metil-2-hidroxibencil) -4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil) butano, 1,1-bis (5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil) -3-n-dodecilmercaptobutano, etilen glicol bis[3,3-bis (3'-tert-butil-4'-hidroxifenil) butano, 1,1-bis (3-tert-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil) -6-tert-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxi-fenil) butano, 2,2-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)propano, 2,2-bis-(5-tert-butil-4-hidroxi2-metilfenil) -4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

- 1.7. Compuestos O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxidibencilo éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)amina, bis (4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis (3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isooctil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.
- 5 1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis (3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil)malonato, dioctadecil-2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, didodecilmercaptoetil-2,2-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil] -2,2-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato.
  - 1.9. Compuestos hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) -2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) -2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)fenol.
  - 1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis (octilmercapto)-6-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) -hexahydro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) -hexahydro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) -hexahydro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) -hexahydro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)
  - 1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-tertbutil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecyl3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-tertbutil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del monoetil éster del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfónico.
- 20 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxistearanilida, octilo N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) carbamato.
  - 1.13. Ésteres de ácido β-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, e.g. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentilo glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis (hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo[2.2.2]octano.
  - 1.14. Ésteres de ácido  $\beta$ -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes monno o polihídricos, e.g. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentilo glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil) isocianurato, N,N'-bis-(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil] -2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecano.
  - 1.15. Ésteres de ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, e.g. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentilo glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis (hidroxietil)ox-amida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo[2.2.2]octano.
  - 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo acético con alcoholes mono o polihídricos, e.g. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentilo glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis (hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabiciclo[2.2.2]octano.
  - 1.17. Amidas de ácido β-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico e.g. N,N'-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil-propionil)hexametilenediamida, N,N'-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilenediamida, N,N'-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi) etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrado por Uniroyal).
    - 1.18. Ácido Ascórbico (vitamina C)

15

25

30

35

40

45

50

1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilenediamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilenediamina, N,N'-bis (1,4-dimetilpentil) -p-fenilenediamina, N,N'-bis (1-etil-3-metilpentil) -p-fenilenediamina, N,N'-bis (1-metilheptil) -p-fenilenediamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilenediamina, N,N'-difenil-p-fenilenediamina, N,N'-bis (2-naftil) -p-fenilenediamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenediamina, N-(1,3-dimetilbutil) -N'-fenil-p-fenilenediamina, N-(1-metilheptil) -N'-fenil-p-fenilenediamina, N-ciclohexil-N'-fenilp-fenilenediamina, 4-(p-toluenesulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-disec-butil-p-fenilenediamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenil-amina, N-fenil-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-tert-

octildifenilamina, 4-n-butil-aminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4octadecanoilaminofenol, bis (4-metoxifenil)amina, 2,6-di-tert-butil-4-dimetilamino-metilfenol, diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2metilfenil)amino]etano, 1,2-bis (fenil-amino)propano, (o-tolil) biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, tertoctilated N-fenil-1-naftilamina, una mezcla de tert-butiil/tert-octildifenil-aminas mono y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de isopropyil/isohexil-difenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de tert-butildifenilaminas mono y dialquiladas, 2,3dihydro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de tert-butiil/tert-octilfenotiazinas mono y dialquiladas, una mezcla de tert-octilfenotiazinas mono y dialquiladas, N-allilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4diaminobut-2-eno.

#### 2. Absorbentes de UV y estabilizadores a la luz

5

10

15

20

35

40

45

50

2.1. 2-(2'-Hidroxifenil) benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di-tertbutil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil) -5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil) -5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-amil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil) -5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexil-oxi)carboniletil] -2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil) benzotriazol, 2,2'-metilenebis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) -6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxicarboniletil) -2'-hidroxifenil] -2'-hidroxifeni

# [R-CH2CH2-COO-CH2CH2], ,

- donde R = 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil) -5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil] -benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil) -5'-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)fenil]benzotriazol.
  - 2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.
- 2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo 4-tert-butilfenilo salicilato, fenilo salicilato, octilfenilo salicilato, dibenzoilo resorcinol, bis (4-tert-butilbenzoil)resorcinol, benzoilo resorcinol, 2,4-di-tertbutilfenilo 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, octadecilo 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, octadecilo 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato.
  - 2.4. Acrilatos, por ejemplo etilo  $\alpha$ -ciano- $\beta$ , $\beta$ -difenilacrilato, isooctilo  $\alpha$ -ciano- $\beta$ , $\beta$ -difenilacrilato, metilo  $\alpha$ -carbometoxicinamato, metilo  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato, butilo  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato, metilo  $\alpha$ -carbometoxi-p-metoxicinamato y N-( $\beta$ -carbometoxi-p-cianovinil) -2-metilindolina.
  - 2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tiobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tal como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los monoalquil ésteres, e.g. el éster metilo o etilo, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, e.g. de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.
  - 2.6. Aminas con impedimento estérico, por ejemplo bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis (1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato, bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2hidroxietil) -2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina y 4-tert-octilamina y 4-tert-octilamin 4-piperidil)nitrilotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) -1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodiil) bis (3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis (1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) -2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-tertbutilbencil) -malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, bis (1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis (1-octiloxi-2,2,6,6tetrametilpiperidil)succinato, condensados N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4lineales cíclicos de 0 piperidil)hexametilenediamina y 4-morpholino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis (4-nbutilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) -1,3,5-triazina y 1,2-bis (3-aminopropilamino)-etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) -1,3,5-triazina y 1,2-bis (3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro [4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2.2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-

2,5-diona, 3-dodeci)-1-(1,2,2,6,6-pentameti)-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis (3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanediamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) -n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) -n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro-[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decano y epiclorohidrina, 1,1-bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxicarbonil) -2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina, un diéster de ácido 4-metoximetilenemalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción de copolímero de anhídrido del ácido maleico-α-olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

10

- 2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis (3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-tert-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tert-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas.
- 2.8. 2-(2-Hidroxifenil) -1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4octiloxifenil) -4,6-bis (2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil) -4,6-bis (2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2,4-20 bis (2-hidroxi-4-propil-oxyfenil) -6-(2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil) -4,6-bis (4-metilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil) -4,6-bis (2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil) -4,6-bis (2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil] -4,6-bis (2,4-dimetil) -1,3,5-(2,4-dimetil) 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil] -4.6-bis -1,3,5-triazina, (dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil] -4,6-bis (2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-h 25 3-dodeciloxipropoxi)fenil] -4,6-bis (2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, -4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil] 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil) 2-(2-hidroxifenil) -4-(4-metoxifenil) -6-fenil-1,3,5-triazina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2hidroxipropiloxi]fenil}-4,6-bis (2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina.
- 3. Activadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloilo hidrazina, N,N'-bis (saliciloil) hidrazina, N,N'-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis (bencilidano)oxalilo dihidrazida, oxanilida, isoftaloilo dihidrazida, sebacoilo bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoilo dihidrazida, N,N'-bis (saliciloil)oxalilo dihidrazida, N,N'-bis (saliciloil)oxalilo dihidrazida.
- Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenilo fosfito, difenilalquilo fosfitos, fenildialquilo fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilaurilo fosfito, trioctadecilo fosfito, distearilpentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito, disodecilo pentaeritritol difosfito, bis (2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) pentaeritritol difosfito, bis (2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) pentaeritritol difosfito, bis (2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) pentaeritritol difosfito, tristearilo sorbitol trifosfito, tetrakis(2,4-di-tert-butilfenil) 4,4'-bifenileno difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis (2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)metilo fosfito, bis (2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etilo fosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2"-nitrilo-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-tert-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.
- 5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibenzilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-diotilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-diotadecilhidroxilamina, N-diadecilhidroxilamina, N-diadecilhidroxilamina, N-diadecilhidroxilamina, N-diadecilhidroxilamina derivadas de aminas rasas deshidrogenadas.
  - 6. Nitronas, por ejemplo N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octilalfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivadas de aminas rasas deshidrogenadas.
  - 7. Compuestos tiosinergísticos, por ejemplo ácido tiodipropiónico dilauril éster o ácido tiodipropiónico distearil éster o compuestos de la fórmula IV

$$(O)_n - S = \begin{bmatrix} CH_2 - CH_2 - C - N & N & N \\ R_1 & R_2 \end{bmatrix}$$
 (IV)

en donde

35

R<sub>1</sub> es hidrógeno, C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub>alquilo, ciclohexilo, fenilo o bencilo,

5 R<sub>2</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alquilo, y

n es el número 0, 1 o 2.

- 8. Consumidores de peróxido, por ejemplo ésteres de áci**β**o -tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, disulfuro de dioctadecilo, pentaeritritol tetraquis(β-dodecilmercapto)propionato.
- 9. Coestabilizadores básicos, por ejemplo, melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de la urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato antimonio o pirocatecolato de zinc.
- 10. Agentes nucleantes, por ejemplo sustancias inorgánicas, tales como talco, óxidos metálicos, tales como óxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferiblemente, metales alcalinotérreos, compuestos orgánicos, tales como ácidos mono o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo, ácido 4-tert-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos, tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Se prefieren especialmente 1,3:2,4-bis (3',4'-dimetilbencilidano)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametil-dibencilidano)sorbitol, y 1,3:2,4-di(bencilidano)sorbitol.
  - 11. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsificantes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes a prueba de llama, agentes antiestáticos y agentes sopladores.
- 12. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo las divulgadas en U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839; EP-A-0591102 o EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil] -5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-tert-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]] benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)] benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)] -5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)] -5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)] -5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)]

Composiciones preferidas de la invención comprenden, al igual que otros aditivos, uno o más componentes seleccionados del grupo consistentes de pigmentos, colorantes, auxiliadores de la elevación, dispersantes, plastificantes, activadores de la vulcanización, aceleradores de la vulcanización, vulcanizadores, agentes de control de carga, promotores de la adhesión, estabilizadores a la luz o antioxidantes, tales como antioxidantes fenólicos (ítems 1.1 a 1.18 en la lista) o antioxidantes amínicos (ítem 1.19 en la lista), fosfitos orgánicos o fosfonitos (ítem 4 en la lista) y/o tiosinergistas (ítem 7 en la lista).

Un ejemplo de las concentraciones a las cuales se agregan estos otros aditivos es de 0.01 a 10%, con base en el peso total de la goma.

Los componentes (b) y (c) y también, si se desea, otros aditivos se incorporan en la goma por métodos conocidos, especialmente en una etapa, por ejemplo utilizando mezclado en mezcladores internos con arietes (Banburry), o rodillos de mezclado o en extrusores de mezclado, antes o durante la conformación, o adicionalmente aplicando componentes disueltos o dispersos (b) y (c) a la goma, si se desea con eliminación subsecuente del solvente por evaporación. Cuando se agregan a la goma, los componentes (b) y (c) y, si se desea, otros aditivos también pueden estar en la forma de un lote madre comprendiendo estos, por ejemplo, a una concentración que va desde 2.5 hasta 25% en peso.

Los componentes (b) y (c) y, si se desea, otros aditivos también pueden agregarse antes de o durante la polimerización de las gomas, esto es, ventajosamente, si se desea, como una mezcla de primer nivel en la goma cruda, lo cual también puede comprender otros componentes, tales como negro de carbono como agente de relleno y/o aceites extensores.

Los componentes (b) y (c) y, si se desea, otros aditivos pueden estar en forma pura o encapsulado en ceras, en aceites o en polímeros cuando son incorporados en la goma que va a ser tratada.

Los componentes (b) y (c) y, si se desea, otros aditivos también pueden ser asperjados sobre la goma que se va a tratar.

Las gomas resultantes pueden utilizarse en una amplia variedad de formas, por ejemplo, cintas, composiciones de moldeo, perfiles, cintas transportadoras o ruedas (neumáticos).

Una realización adicional de la presente invención es el uso del compuesto de la fórmula I como agente de acoplamiento para asegurar el acoplamiento de un agente de relleno blanco reforzador con una goma.

La presente invención proporciona también un proceso para la manufactura de un compuesto de goma cargado con procesabilidad mejorada que comprende mezclar en una etapa

- 15 a) una goma,
  - b) un agente de relleno blanco reforzador y
  - c) un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1.

El proceso de la presente invención tiene la gran ventaja de que la mezcla de los tres componentes (a), (b) y (c), y aditivos adicionales opcionalmente, es posible a una temperatura de hasta 180°C.

Los compuestos preferidos de la fórmula I [componente (c)] para el proceso y uso listados anteriormente son los mismos que para los compuestos de la fórmula la I.

Los ejemplos a continuación ilustran adicionalmente la invención. Los datos en partes o porcentajes están basados en peso.

## Ejemplo 1: Preparación del compuesto 101.

25

30

35

A una suspensión de 0.04 g de tert-butanolato de potasio en 40 ml de tolueno seco se agregan bajo nitrógeno 8.42 g (35.3 mmol) de 3-mercaptopropiltrietoxisilano, seguido por la adición gota a gota de 6.57 g (35.3 mmol) de ciclohex1-enil-fenil-metanone manteniendo la temperatura entre  $25\text{-}30^{\circ}\text{C}$ . La reacción se agita durante 4 horas a temperatura ambiente. Se agrega acetato de etilo y la fase orgánica se lava dos veces con salmuera. La capa orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío para dar 14.8 g del compuesto 101, líquido amarillo como mezcla de diastereoisómeros.  $13^{\circ}\text{C}$  NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 202.91 ( s, diastereoisómero menor); 201.45 ( s, diastereoisómero mayor); 137.28 ( s, diastereoisómero menor); 136.84 ( s, diastereoisómero mayor); 132.39 ( d, diastereoisómero mayor); 132.39 ( d, diastereoisómero mayor); 128.54 ( d); 128.26 ( d); 128.08 ( d

## Ejemplo 2: preparación del compuesto 102

$$H_3C$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

A una suspensión de 0.03 g de tert-butanolato de potasio en 20 ml de tolueno seco se agregan bajo nitrógeno 6.13 g (25.7 mmol) de 3-mercaptopropiltrietoxisilano seguida por adición gota a gota de 3.86 g (25.7 mmol) de (R)-(-)-carvona manteniendo la temperatura entre 25-30°C. La reacción se agita durante un día a temperatura ambiente. Se agrega acetato de etilo y la fase orgánica se lava dos veces con salmuera. La capa orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío para dar 9.80 g de un líquido incoloro. Este producto crudo se purifica por destilación de los volátiles en un horno Kugelrohr a 130°C/0.1 mbar para dar 7.40 g del compuesto 102, líquido incoloro como una mezcla de diastereoisómeros.

## Ejemplo 3: preparación del compuesto 103

Una mezcla de 3.00 g (21.4 mmol) de 1-ciclohexén-1-carboxilato de metilo (CAS Registry Number: 18448-47-0), 6.13 g (25.7 mmol) 3-mercaptopropiltrietoxisilano y 4.44 g (32.1 mmol) de  $K_2CO_3$  pulverizado en 12 ml de acetonitrilo se calienta bajo reflujo durante un día. Se agrega acetato de etilo y la fase orgánica se lava repetidamente con agua y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío para dar 10.2 g de un líquido incoloro, este producto crudo es purificado por destilación de los volátiles en un horno Kugelrohr a 120°C/0.1 mbar para dar 6.50 g del compuesto 103, líquido amarillo pálido.  $^1$ H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.81 (q, J = 7.2 Hz, OC H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H); 3.69 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 3H); 3.35-3.20 (m, CO<sub>2</sub>CH, 1H), 2.75-2.65 (m, SCH, 1H), 2.60-2.40 (m, SC H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si, 2H); 2.05-1.35 (m, SCH<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si + CH<sub>2</sub>, 10H); 1.22 (t, J = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>C H<sub>3</sub>, 9H); 0.80-0.65 (m, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>Si, 2H). 13C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.77 (s); 58.35 (t); 51.44 (q); 47.00 (d); 45.42 (d); 35.67 (t); 32.03 (t); 24.42 (t); 24.33 (t); 23.47 (t); 21.62 (t); 18.29 (q); 9.90 (t).

## Ejemplo 4: preparación del compuesto 104

Una mezcla de 4.00 g (16.8 mmol) 1-ciclohexeno-1-carboxilato de octilo, 4.81 h (20.2 mmol) de 3-mercaptopropiltrietoxisilano y 3.48g (25.2 mmol) de  $K_2CO_3$  pulverizado en 16 ml de acetonitrilo se calienta bajo

5

10

15

reflujo durante dos días. Se agrega acetato de etilo y la fase orgánica se lava repetidamente con agua y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y concentra usando un evaporador rotatorio al vacío para dar 8.80 g de un líquido amarillo pálido. El producto crudo es purificado destilando los volátiles en un horno Kugelrohr a  $160^{\circ}$ C/0.1 mbar para dar 6.80 g del compuesto 104, líquido amarillo pálido. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.20-4.00 (m, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 2H); 3.82 (q, J = 6.8 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H); 3.35-3.15 (m, CO<sub>2</sub>CH, 1H); 2.80-2.45 (m, SCH + SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si, 3H); 2.05-1.10 (m, SCH<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si + CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C H<sub>2</sub>)6 + OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>, 31\*H); 0.90 (t, J = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H); 0.80-0.60 (m, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>Si, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.44 ( s); 64.47 (t); 58.36 (t); 47.12 (d); 45.61 (d); 35.83 (t); 32.01 (t); 31.80 ( t); 29.23 (t); 28.67 (t); 26.02 (t); 24.55 (t); 24.32 ( t); 23.50 (t); 22.64 (t); 21.76 (t); 18.30 (q); 14.09 (q); 9.97 (t).

#### 10 Ejemplo 5: preparación del compuesto 105

5

15

25

30

A 0.46 mmol de solución de fluoruro de tetrabutilamonio (1 M en THF) se agrega gota a gota una solución de 4.46 g (23.2 mmol) de  $\beta$ -ionona y 5.53 g (23.2 mmol) de 3-mercaptopropiltrietoxisilano en 20 ml de tetrahidrofurano. La reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente. Se agrega acetato de etilo y la fase orgánica se lava dos veces con salmuera. La capa orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío para dar 10.1 g de un líquido amarillo pálido. El producto crudo se purifica por destilación de los volátiles en un horno Kugelrohr a 120-160°C/0.1 mbar para dar 3.50 g del compuesto 105, líquido naranja.  $^{13}$ C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 206.56 ( s); 139.94 ( s); 131.47 ( s); 58.37 ( t); 53.16 ( t); 39.72 ( t); 38.07 ( d); 37.10 ( t); 35.79 ( s); 33.68 ( t); 30.70 ( q); 28.32 ( q); 27.82 ( q); 23.07 ( t); 22.34 ( q); 19.23 ( t); 18.28 ( q); 10.12 ( t) .

### 20 Ejemplo 6: preparación del compuesto 106

A una suspensión de 0.02 g de tert-butanolato de potasio en 20 ml de tolueno seco se agregan a  $0.5^{\circ}$ C bajo nitrógeno 5.00 g (21.0 mmol) de 3-mercaptopropiltrietoxisilano, seguida por la adición gota a gota de 5.00 g (21.0 mmol) de cinamato de bencilo manteniendo la temperatura entre  $0.5^{\circ}$ C. La reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Se agrega acetato de etilo y la fase orgánica se lava con salmuera. La capa orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y concentra usando un evaporador rotatorio al vacío para dar 10.1 g del compuesto 106, líquido incoloro.  $^{1}$ H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\bar{\delta} = 7.50-7.15$  (m, ArH, 10H); 5.07 (s, ArCH<sub>2</sub>, 2H); 4.31 (t, 4.31 (t, 4.31 (t, 4.31 (t, 4.31 (t)) and 4.31 (t) and 4.31

#### Ejemplo 7: preparación del compuesto 107

A una suspensión de 0.01 g de tert-butanolato de potasio en 20 ml de tolueno seco se agrega a 0-5°C bajo nitrógeno 1.66 g (6.96 mmol) de 3-mercaptopropiltrietoxisilano. Luego se agregan gota a gota 1.20 g (6.96 mmol) del 5-fenil-ciclohex-2-enone (CAS Registry Number: 35376-41-1) a la reacción manteniendo la temperatura entre 0-5°C. La reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente. Se agrega acetato de etilo y la fase orgánica se lava dos veces con salmuera. La capa orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y concentra usando un evaporador rotatorio al vacío para dar 3.70 g de un líquido incoloro. El producto crudo es purificado por destilación de los volátiles en un horno Kugelrohr a 160°C/.01 mbar para dar 2.10 g del compuesto 107, el líquido amarillo pálido.  $^1$ H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.40-7.20 (m, ArH, 5H); 3.80 (q, J = 6.9 Hz, OC H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H); 3.65-3.40 (m, SCH + ArCH, 2H); 2.85-2.15 (m, SC H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si + CH<sub>2</sub>, 8H); 1.75-1.60 (m, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si, 2H); 1.21 (t, J = 6.9 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 9H); 0.80-0.65 (m, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si, 2H).  $^{13}$ C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 208.23 ( s); 143.59 ( s); 128.73 ( d); 126.83 ( d); 126.79 ( d); 58.39 ( t); 47.80 ( t); 46.28 ( t); 40.61 ( d); 39.07 ( d); 37.35 ( t); 33.90 ( t); 23.07 ( t); 18.30 ( q); 9.95 ( t).

#### Ejemplo 8: preparación del compuesto 112

5

10

15

20

25

30

35

$$H_3C \longrightarrow O \longrightarrow Si \longrightarrow S \longrightarrow O \longrightarrow CH_3 \longrightarrow H_3C \longrightarrow CH_3$$
(112)

A una solución de 1.00 g (8.10 mmol) de 5,5-dimetil-ciclohex-2-enone en 10ml de tolueno seco se agregaron 0.02 g de tert-butanolato de potasio a temperatura ambiente bajo nitrógeno, seguidos por 1.93 g (8.10 mmol) de 3-mercaptopropiltrietoxisilano. La reacción se agita durante 18 horas a temperatura ambiente. Se agrega acetato de etilo y la fase orgánica se lava dos veces con salmuera. La capa orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y concentra utilizando un evaporador rotatorio al vacío para dar 3.70 g de un líquido incoloro. El producto crudo es purificado por destilación de los volátiles en un horno Kugelrohr a 90-120°C/0.1 mbar para dar 0.80 g del compuesto 112, líquido incoloro.  $^1$ H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.83 (q, J = 6.8 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H); 3.10-3.00 (m, SCH, 1H); 2.70-2.55 (m, 3H); 2.30-2.05 (m, 3H); 1.95-1.85 (m, 1H); 1.75-1.55 (m, 3H); 1.24 (t, J = 6.8 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 9H); 1.10 (s, CH<sub>3</sub>, 3H); 0.91 (s, CH<sub>3</sub>, 3H); 0.80-0.65 (m, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si, 2H).  $^{13}$ C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 209.13 (s); 58.41 (t); 54.13 (t); 48.10 (t); 45.62 (t); 38.95 (d); 35.33 (s); 33.34 (t); 31.82 (q); 25.61 (q); 23.47 (t); 18.32 (q); 9.97 (t).

## Ejemplo 9: acoplamiento de sílica en una goma estireno-butadieno/butadieno

Un compuesto básico que contiene 103.1 partes de aceite extendido S-SBR [Buna VSL 5525-1 (RTM)], 25 partes de BR [Buna CB 24 (RTM)], 2.5 partes de ZnO, 1.0 partes de ácido esteárico, 80 partes de sílica [Ultrasil 7000 GR (RTM) de Evonik], 5 partes de un plastificante [Ingralene 450 (RTM)], 2 partes de un antiozonizante 6 PPD [Vulkanox 4020 (RTM)], 1.5 partes de una cera [Antilux 110 (RTM)] y X partes del agente de acoplamiento de la fórmula I como se indica en la Tabla 1 se mezclan en un mezclador de laboratorio Brabender con cuchillas de plataforma a 160°C durante 6 minutos a una velocidad de rotor de 40 rpm. La temperatura de los compuestos básicos es 190-200°C. El torque requerido para operar los rotores durante la mezcla así como las temperaturas de base se registran continuamente. El compuesto de goma se agrega subsecuentemente sobre el molino de dos rodillos a 90°C durante 40 minutos, luego se agrega el sistema de curado sobre el molino de dos rodillos a 60°C. Se miden las isotermas de curado a 160°C con un Reómetro Oscilante de Disco (ODR). Las muestras de goma para prueba son moldeadas por compresión a t<sub>95</sub> de la curva del Reómetro a 160°C.

Para estos compuestos de goma se mide la viscosidad Mooney de acuerdo con el método ASTM D 1646. El valor es obtenido en un viscosímetro Mooney. En el viscosímetro, el material es sometido a fuerzas de desgarramiento. Cuanto mayor sea la resistencia del material al desgarre, más alto es el valor de viscosidad Mooney. El valor de viscosidad se obtiene utilizando un rotor pequeño (S). MS (1+4) (100°C) indica un número de viscosidad Mooney obtenido utilizando un rotor pequeño después de un minuto de precalentamiento seguido por 4 minutos de calentamiento a 100°C. Cuanto más bajos sean los valores de viscosidad Mooney mejor. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

10

5

Tabla 1

Ejemplo	Agente de acoplamiento	Viscosidad Mooney
9a <sup>a)</sup>	6.0 phr Si 69 <sup>c)</sup>	87
9b <sup>a)</sup>	5.5 phr Si 75 <sup>d)</sup>	76
9c <sup>a)</sup>	9.7 phr NXT Silano <sup>e)</sup>	59
9d <sup>b)</sup>	10 phr compuesto 101	57
9e <sup>b)</sup>	8.2 phr compuesto 103	56
9f <sup>b)</sup>	10.2 phr compuesto 104	57
9g <sup>b)</sup>	10.2 phr compuesto 106	50

- a) Ejemplo de Comparación.
- b) Ejemplo de acuerdo con la invención.
- c) Si 69 (RTM) es bis (3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro o TESPT de Evonik.
- d) Si 75 (RTM) es bis (3-trietoxisililpropil)disulfuro o TESPD de Evonik.
- e) NXT Silano (RTM) es 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano de GE.

Con el fin de establecer la eficiencia de acoplamiento se llevaron a cabo las siguientes pruebas: Prueba de tensión con campanas de tambor ISO S2 (DIN 53 504); generación de calor (Flexómetro Goodrich) de acuerdo con ASTM D 623. Definición de la compresión (altura recuperada) de acuerdo con DIN 53 517 y abrasión de acuerdo con el procedimiento DIN 53 516. La elongación y ruptura y el modulus de Young a 100°C de elongación (E<sub>100</sub>) de la prueba de tensión, la temperatura de muestra después de la prueba del flexómetro y la altura recuperada son indicaciones de la eficiencia del acoplamiento. Los compuestos de la fórmula I satisfacen los altos criterios como agentes de acoplamiento para sílica en goma de estireno-butadieno/butadieno. Los resultados se resumen en la tabla 2.

20

Tabla 2

Ejemplo	Agente de acoplamiento	Resistencia a tensión (MPa)	E <sub>100</sub> (MPa)	E <sub>300</sub> /E <sub>100</sub>	Definición de compresión (3T/23°C) (%)	Generación de calor (°C)	Abrasión (mm³)
9h <sup>a)</sup>	6.0 phr Si 69 <sup>c)</sup>	19.6	3.6	4.25	9.8	114.1	113
9i <sup>a)</sup>	5.5 phr Si 75 <sup>d)</sup>	17.5	3.4	3.59	12.2	124.9	111
9j <sup>a)</sup>	9.7 phr NXT Silano <sup>e)</sup>	16.3	2.7	3.7	10.9	-	115
9k <sup>b)</sup>	10 phr compuesto101	17.2	3.1	3.4	11.6	130.0	83.6

9I <sup>b)</sup>	9.2 phr compuesto 102	10.9	4.4	-	10.8	137.2	67.2
9m <sup>b)</sup>	10.2 phr compuesto 104	17.3	2.6	4.4	8.7	-	138
9n <sup>b)</sup>	10 phr compuesto 105	9.6	46	-	12.5	154.5	83.6
90 <sup>b)</sup>	10.2 phr compuesto 106	17.0	2.9	3.4	14.1	126.1	113
Explicación de las notas a pie a) - e) véase final de Tabla 1.							

Los valores t<sub>s2</sub> de las isotermas de curado (método ASTM D 2084) indican la resistencia a abrasión de un compuesto de goma S'<sub>max</sub> en torque máximo. La seguridad a la abrasión (t<sub>s2</sub>) es el tiempo dos unidades por encima del torque mínimo y el tiempo de cura (t<sub>95</sub>) es el tiempo hasta el 95% del mínimo de torque delta anterior. Los compuestos de la fórmula I satisfacen los altos criterios como agentes de acoplamiento con buena resistencia a la abrasión para compuesto de goma de estireno-butadieno/butadieno cargados con sílica. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

5

Tabla 3

Ejemplo	Agente de acoplamiento	S' <sub>max</sub> (dNm)	t <sub>s2</sub> (min)	t <sub>95</sub> (min)		
9p <sup>a)</sup>	6.0 phr Si 69 <sup>c)</sup>	22.7	1.7	22.6		
9q <sup>a)</sup>	5.5 phr Si 75d)	22.6	2.2	22.9		
9r <sup>a)</sup>	9.7 phr NXT Silano <sup>e)</sup>	18.3	4.4	19.6		
9s <sup>b)</sup>	10 phr compuesto 101	17.9	1.86	17.4		
9t <sup>b)</sup>	8.2 phr compuesto 103	17.6	7.61	22.7		
9u <sup>b)</sup>	10.2 phr compuesto 104	14.4	5.77	22.4		
9v <sup>b)</sup>	10.2 phr compuesto 106	18.7	7.07	23.0		
Explicación de las notas a) - d) véase final de la Tabla 1.						

#### **REIVINDICACIONES**

## 1. Un compuesto de la fórmula I

$$\begin{bmatrix} R_{2} \\ R_{3} - Si - R_{5} - S(O)_{m} - R_{6} - R_{7} \\ R_{4} \end{bmatrix}_{n} R_{1}$$
 (I),

#### 5 en donde n es 1,

10

15

R<sub>1</sub> es hidrógeno, C<sub>1</sub>·C<sub>25</sub>alquilo, C<sub>1</sub>·C<sub>25</sub>alquilo sustituido con furilo, morfolina, C<sub>1</sub>·C<sub>4</sub>dialquilamino, C<sub>1</sub>·C<sub>4</sub>trialquilamonio o M+ -O<sub>3</sub> -S-; C<sub>2-</sub>C<sub>25</sub>alquilo interrumpido por oxígeno; C<sub>5-</sub>C<sub>12</sub>cicloalquilo, C<sub>2-</sub>C<sub>25</sub>alquenilo, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4; C7-C15 arilalquilo no sustituido o sustituido con halógeno, nitro, C1-C4 alquilo o C1-C4 alcoxi; C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>fenoxialquilo, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> bicicloalquilo no sustituido o sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo;

o donde R<sub>7</sub> es un enlace directo, R<sub>1</sub> es -CN, -SOR<sub>8</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>, -NO<sub>2</sub> o -COR<sub>8</sub>;

donde n es 2,

R<sub>1</sub> es C<sub>1</sub>.C<sub>25</sub>alquileno, C<sub>1</sub>.C<sub>25</sub>alquileno sustituido con C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub>alquil; C<sub>2</sub>.C<sub>25</sub>alquileno sustituido con C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub>alquilo e interrumpido por oxígeno; C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>alquileno interrumpido por oxígeno, azufre, fenileno o ciclohexileno;

o donde  $R_6$  y  $R_7$  son un enlace directo,  $R_1$  es

 $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son cada uno independientemente de los otros  $C_1$ - $C_2$ 5alquilo,  $C_2$ - $C_2$ 5alquilo interrumpido por oxígeno;  $C_5$ - $C_1$ 2cicloalquilo,  $C_2$ - $C_2$ 5alquenilo, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,  $C_7$ - $C_9$ 6enilalquilo,  $C_1$ - $C_2$ 5alcoxi,  $C_3$ - $C_2$ 5alcoxi interrumpido por oxígeno;  $C_5$ - $C_1$ 2cicloalcoxi,  $C_2$ - $C_2$ 5alqueniloxi, fenoxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,  $C_7$ - $C_9$ 6enilalcoxi, halógeno,  $C_2$ - $C_2$ 5alcanoiloxi o benzoiloxi no sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ ; o al menos dos de  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son -O- $R_1$ 5-O-; o  $R_2$  es adicionalmente

$$-O-R_{16} \left[ O-\frac{R_{3}}{Si}-R_{5}-S(O)_{m}-R_{6}-R_{7}\right]_{n} R_{1};$$

o R<sub>3</sub> es adicionalmente

5

$$-O-R_{16} \left[ O-S_{i}^{R_{2}} -R_{5}-S(O)_{m}-R_{6}-R_{7} \right]_{n}^{R_{1}};$$

10 o R<sub>4</sub> es adicionalmente

$$-O-R_{16} = \begin{bmatrix} R_{2} \\ O-S_{i}-R_{5}-S(O)_{m}-R_{6}-R_{7} \end{bmatrix}_{n} R_{1};$$

con la condición de que al menos uno de R2, R3

o R<sub>4</sub> es  $C_1$ . $C_{25}$ alcoxi,  $C_3$ . $C_{25}$ alcoxi interrumpido por oxígeno;  $C_5$ . $C_{12}$ cicloalcoxi,  $C_1$ . $C_{25}$ alqueniloxi, fenoxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,  $C_7$ . $C_9$ fenilalcoxi, halógeno,  $C_2$ . $C_{25}$ alcanoiloxi o benzoiloxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ ;

R<sub>5</sub> es C<sub>1</sub>.C<sub>25</sub>alquileno, C<sub>5</sub>.C<sub>12</sub>cicloalquileno, fenileno no sustituido o sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>6</sub> es

$$R_{19} = CH_{21} + R_{21} + R_{22} + R_{24} = 0$$

$$R_{25}$$
  $R_{25}$   $R$ 

ó

5 en donde el grupo metileno siempre está enlazado a R<sub>7</sub>,

R<sub>7</sub> es un enlace directo o

R<sub>8</sub> es C<sub>1</sub>.C<sub>25</sub>alquilo, C<sub>2</sub>.C<sub>25</sub>alquilo interrumpido por oxígeno; C<sub>5</sub>.C<sub>12</sub>cicloalquilo, C<sub>2</sub>.C<sub>25</sub>alquenilo, C<sub>2</sub>.C<sub>25</sub>alquinilo,

C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>fenilalquilo, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

10 R<sub>9</sub> es C<sub>1-</sub>C<sub>5</sub>alquilo,

R<sub>10</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alquilo,

 $R_{11}$  y  $R_{12}$  son cada uno independientemente del otro hidrógeno,  $CF_3$ ,  $C_1$ - $C_{12}$ alquilo o fenilo, o  $R_{11}$  y  $R_{12}$ , junto con el átomo de carbono al cual están enlazados, forman un anillo cicloalquilidano  $C_5$ - $C_8$  que es no sustituido con 1 a 3 grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

15  $R_{13}$  es un enlace directo, oxígeno o -N( $R_{14}$ )-,

 $R_{14}$  es hidrógeno o  $C_{1\text{-}}C_{12}$ alquilo,

R<sub>15</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>alquileno o C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>alquileno sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>alquil;

 $R_{16}$  es  $C_1$ . $C_{25}$ alquileno o  $C_1$ . $C_{25}$ alquileno sustituido con  $C_1$ . $C_{25}$ alquil;

R<sub>17</sub> es hidrógeno, halógeno, nitro o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alcoxi,

20 R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno, C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>3-</sub>C<sub>12</sub>alquenilo o fenilo,

R<sub>20</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alquilo,

R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno o C<sub>1</sub>-R<sub>4</sub>alquilo,

R<sub>24</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alquilo,

R<sub>25</sub> es C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub>alquilo,

R<sub>26</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub>alquilo,

M es sodio, potasio o amonio,

5 m es 0, 1 o 2; y

n es 1 o 2; o un producto oligomérico de hidrólisis del compuesto de la fórmula I.

2. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde,

donde n es 1,

R<sub>1</sub> es hidrógeno,  $C_1.C_{18}$ alquilo,  $C_1.C_{18}$ alquilo sustituido con furilo, morfolina,  $C_1.C_4$ dialquilamino,  $C_1.C_4$ trialquilamonio o M+ -O<sub>3</sub> -S-;  $C_2.C_{18}$ alquilo interrumpido por oxígeno;  $C_5-C_8$ cicloalquilo,  $C_2.C_{18}$ alquenilo, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4;  $C_7.C_{15}$  arilalquilo no sustituido o sustituido con halógeno, nitro,  $C_1.C_4$ alquilo o  $C_1.C_4$  alcoxi;  $C_7.C_{12}$  fenoxialquilo,  $C_1-C_9$  bicicloalquilo no sustituido o sustituido con  $C_1.C_4$ alquilo;

o donde R<sub>7</sub> es un enlace directo, R<sub>1</sub> es -CN, -SOR<sub>8</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>, -NO<sub>2</sub> o -COR<sub>8</sub>;

donde n es 2,

25

 $R_1$  es  $C_1.C_{18}$ alquileno,  $C_1.C_{18}$ alquileno sustituido con  $C_1.C_4$ alquil;  $C_2.C_{18}$ alquileno sustituido con  $C_1.C_4$ alquilo e interrumpido por oxígeno;  $C_2.C_{18}$ alquileno interrumpido por oxígeno, azufre, fenileno o ciclohexileno;

20 o donde  $R_6$  y  $R_7$  son un enlace directo,  $R_1$  es

 $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son cada uno independientemente de los otros  $C_1.C_{18}$ alquilo,  $C_2.C_{18}$ alquilo interrumpido por oxígeno;  $C_5-C_8$ cicloalquilo,  $C_2.C_{18}$ alquenilo, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ ,  $C_1-C_9$ fenilalquilo,  $C_1.C_{18}$ alcoxi,  $C_3-R_{18}$ alcoxi interrumpido por oxígeno;  $C_5-C_8$ cicloalcoxi,  $C_2.C_{18}$ alqueniloxi, fenoxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ ,  $C_7.C_9$ fenilalcoxi, halógeno,  $C_2.C_{18}$ alcanoyfoxy o benzoiloxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ ; con la condición de que al menos uno de  $R_2$ ,  $R_3$  o  $R_4$  es  $C_1.C_{18}$ alcoxi,  $C_3-C_{18}$ alcoxi interrumpido por oxígeno;  $C_5-C_8$ cicloalcoxi,  $C_2.C_{18}$ alqueniloxi, fenoxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ ,  $C_7.C_9$ fenilalcoxi, halógeno,  $C_2.C_{18}$ alcanoiloxi o benzoiloxi no sustituido o sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ ;

R<sub>5</sub> es C<sub>1</sub>.C<sub>18</sub>alquileno, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>cicloalquileno, fenileno no sustituido o sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>6</sub> is

0

5

R<sub>25</sub>OO

en donde el grupo metileno siempre está enlazado a R<sub>7</sub>,

10 R<sub>7</sub> es un enlace directo o

 $R_8$  es  $C_1$ . $C_{18}$ alquilo,  $C_2$ . $C_{18}$ alquilo interrumpido por oxígeno;  $C_5$ - $C_8$ cicloalquilo,  $C_2$ - $C_{18}$ alquenilo,  $C_2$ - $C_{18}$ alquinilo,  $C_3$ - $C_4$ - $C_9$ fenilalquilo, fenilo no sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_4$ ,

R<sub>9</sub> es C<sub>1-</sub>C<sub>5</sub>alquilo,

R<sub>10</sub> es hidrógeno o metilo,

R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno, CF<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alquilo o fenilo, o R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, junto con el átomo de carbono al cual están enlazados, forman un anillo cicloalquilidano C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> que es no sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>13</sub> es un enlace directo, oxígeno o -N(R<sub>14</sub>)-,

R<sub>14</sub> es hidrógeno o C1-C8alquilo,

20 R<sub>17</sub> es hidrógeno, halógeno, nitro o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alcoxi,

## ES 2 377 770 T3

R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno, -C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>3-</sub>C<sub>12</sub>alquenilo o fenilo,

R<sub>20</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alquilo,

R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> son cada uno independientemente del otro hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo,

R<sub>24</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alquilo,

5 R<sub>25</sub> es C<sub>1-</sub>C<sub>12</sub>alquilo,

R<sub>26</sub> es hidrógeno o C<sub>1-</sub>C<sub>4</sub>alquilo,

M es sodio, potasio o amonio,

m es 0, 1 o 2; y

n es 1 o 2; o un producto oligomérico de hidrólisis del compuesto de la fórmula I.

- 3. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cada uno independientemente de los otros C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub>alquilo o C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub>alcoxi; con la condición de que al menos uno de R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> es C<sub>1</sub>.C<sub>4</sub>alcoxi.
  - 4. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R<sub>5</sub> es C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>alquileno.
  - 5. Una composición que comprende
  - a) una goma,
- b) un agente de relleno blanco reforzado, v
  - c) un agente de acoplamiento de la fórmula I de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
  - 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual el componente a) es una goma natural o sintética o un vulcanizado preparado a partir de las mismas.
- 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la cual el componente a) es un vulcanizado de polidieno, un vulcanizado de polidieno con contenido de halógeno, un vulcanizado de un copolímero de polidieno o un vulcanizado de un terpolímero etileno-propileno.
  - 8. una composición de acuerdo con la reivindicación 5, donde el componente (b) es sílica o alúmina, o una mezcla de sílica y alúmina.
- 9. una composición de acuerdo con la reivindicación 5, donde el componente (b) está presente en una cantidad de 1
   a 40% con base en el peso del componente (a).
  - 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, donde el componente (c) está presente en una cantidad de 0.01 a 10% con base en el peso del componente (a).
  - 11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende además, aparte de los componentes (a y b), aditivos adicionales.
- 12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende como aditivos adicionales, uno o más componentes seleccionados del grupo consistente de pigmentos, colorantes, auxiliares de la elevación, dispersantes, plastificantes, activadores de la vulcanización, aceleradores de la vulcanización, vulcanizadores, agentes de control de carga, promotores de la adhesión, antioxidantes y estabilizadores a la luz.
- 13. Composición de acuerdo a la reivindicación 11, que comprende, como aditivos adicionales, antioxidantes fenólicos, antioxidantes amínicos, fosfitos o fosfonitos orgánicos y/o tiosinergistas.
  - 14. Un proceso para la manufactura de un compuesto de goma cargada con procesabilidad mejorada que comprende mezclar en una etapa
  - a) una goma,
  - b) un agente de relleno blanco reforzador, y
- 40 c) un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1.

## ES 2 377 770 T3

15. El uso del compuesto de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1 como agente de acoplamiento para asegurar el acoplamiento de un agente blanco reforzador con una goma.